



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VERNIZ
ELETROISOLANTE PARA CURA DUAL
UV/TÉRMICA**

JOSÉ ULISSES JANSEN

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Luci Diva Brocardo Machado**

**São Paulo
2005**



Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
VERNIZ ELETROISOLANTE PARA
CURA DUAL UV/TÉRMICA**

JOSÉ ULISSES JANSEN



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Luci Diva Brocardo Machado**

**São Paulo
2005**



Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
VERNIZ ELETROISOLANTE PARA
CURA DUAL UV/TÉRMICA**

JOSÉ ULISSES JANSEN

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Luci Diva Brocardo Machado**

**São Paulo
2005**

**Ao seu Nelson e dona Líría, pelo começo de tudo.
À Leila, pela continuidade.
À Naná, pelos frutos já colhidos e pelos que serão.**

Agradecimentos

É absolutamente impossível reconhecer os respectivos méritos de todas as pessoas envolvidas na elaboração deste trabalho. Trata-se de tanta e de tão variada colaboração que, para dar o reconhecimento devido, seria necessário adicionas outras 200 páginas contendo os nomes de todos. Àqueles não mencionados abaixo, que me perdoem pela omissão, mas que saibam que sua contribuição está guardada em minha memória.

À prestimosa Luci, minha orientadora, por introduzir-me no assunto pesquisado, por aceitar o desafio de me orientar e por não reclamar de minhas ausências e esquisitices ao longo de quatro anos de trabalho. Ao pessoal do CTR em geral por ter me acolhido e propiciado acesso as suas instalações e ao seu conhecimento técnico quando deles necessitei.

Ao pessoal da São Marco Ind. e Com. Ltda a começar pelo eng. Ricardo Suarez por suportar minhas esquisitices no trabalho (também) e aos Eng. Marcus e Souza pela cessão de equipamentos. Ao eng. Rander pelo apoio incondicional em qualquer atividade que eu tenha solicitado e ao eng. Ricardo Castro pela ajuda oferecida. Aos meus meninos da manutenção Skalla, Penha e André, por me ajudarem a transformar idéias em equipamentos. Aos meus meninos do laboratório Chiquinho e Foguinho por me ajudarem a transformar idéias em produtos. Ao Zé Luis e ao pessoal de fábrica por me darem tranqüilidade para pensar.

Ao Dr. Cláudio Mota da Copesp pela construção de eletrodo para a medição de rigidez dielétrica, pelo apoio oferecido no levantamento de dados e pela oportunidade de aplicar o produto desenvolvido em um equipamento especializado. Ao sub oficial Cõutinho, e ao cabo Júlio que por diversas vezes impediram que eu fosse eletrocutado ao fazer medições em alta voltagem.

Ao pessoal da USP, Gallo e Plácido, e do IPEN, Eddy e Nelson, pelo Fortran, pelo Matlab, pelas discussões teóricas e pelos Drivers.

Às muitas pessoas de quem gosto, próximas, distantes, desaparecidas e até esquecidas, para as quais os tempos atuais já não se reserva um minuto sequer de atenção, mas que foram direta ou indiretamente responsáveis por minha inspiração!

A Leila que tem suportado galhardamente minhas esquisitices em casa (também).

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VERNIZ ELETROISOLANTE PARA CURA DUAL UV/TÉRMICA

JOSÉ ULISSES JANSEN

RESUMO

A tecnologia de cura de revestimentos por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons, UV/EB, baseia-se na transformação de formulações poliméricas líquidas em filmes sólidos por meio de reações de polimerização e reticulação induzidas pela radiação. Nestas formulações, os solventes orgânicos são substituídos por diluentes reativos, classificados como monômeros. A cura das formulações é realizada à temperatura ambiente, o que representa uma grande economia de energia se comparada aos processos de cura térmica em estufa, além de ser isenta da emissão de VOC, fazendo com que essa tecnologia seja considerada ambientalmente correta. As aplicações desta tecnologia se diversificam constantemente. No entanto, ainda não são conhecidas aplicações industriais deste tipo de processo na fabricação de materiais isolantes elétricos. Os vernizes e esmaltes eletroisolantes são classificados em função da temperatura que são capazes de suportar, trabalhando em regime isotérmico contínuo por um período 20000 horas, sem perder suas propriedades isolantes. Atualmente, os limites das classes térmicas variam entre 105 e 240°C. Uma das prováveis razões para a inexistência de aplicações industriais da tecnologia UV/EB nesta área pode estar relacionada com a presença de monômero residual nos filmes curados por UV, ainda que em pequenas quantidades, o que diminui as propriedades globais da película de polímero e sua durabilidade. Com o objetivo superar esta dificuldade, foi desenvolvido neste trabalho um verniz que além de ser curável por radiação é preparado para sofrer cura térmica complementar. O polímero obtido após a cura dual UV/Térmica possui, propriedades eletroisolantes equivalentes às de alguns dos produtos comerciais disponíveis à base de solventes orgânicos altamente poluentes. Esse produto permite que se abram novas possibilidades para estender as vantagens da tecnologia UV/EB para a produção de vernizes e esmaltes eletroisolantes. Além disso, a avaliação de propriedades do produto sintetizado levou à modificação e adaptação de equipamentos de caracterização existentes e à implementação de novas metodologias de medição.

"Synthesis and characterization of electrical insulating varnish for UV/thermal dual cure"

(título informado pelo orientador - 20/08/08)

Abstract

The UV/EB curing of coatings technology is based on the conversion of liquid polymeric formulations into solid films, polymerizing and cross-linking it with radiation induced processes. In these formulations, the organic solvents are replaced by reactive diluents such as monomers. The curing process occurs at room temperature, saving a great deal of energy compared with traditional thermal processes. Besides that, it is also an environmental-friendly process, since it does not emit VOC to the atmosphere. The scientific community is currently proposing several new applications of this technology but, there are no industrial applications in the production of electrical insulating materials known so far.

Electrical insulating varnishes and enamels are classified according to the isothermal temperature they hold up continuously for 2000h, without losing their insulating properties. Nowadays, the thermal classes are comprised between 105 and 204°C. One of the most likely reasons for the lack of existence of industrial applications of the UV/EB technology may be related to the always present residual monomers in the films cured by UV/EB. Even though in small quantities, this unreacted material compromises the quality and durability of the polymerized films.

In order to surpass these difficulties, a new varnish is proposed in this paper: it was developed to be not only curable by radiation but also prepared to suffer complementary thermal cure. The polymer obtained after the double-curing process (UV/Thermal) has electroinsulating properties similar to those of some commercial enamels and varnishes based on organic solvents opening up new possibilities to extend the advantages of the UV/EB technology to the production of UV/Thermal electroinsulating varnishes and enamels. Besides that, the evaluation of the properties of the synthesized product has led to the modification and adaptation of the existent characterization equipment and to the implementation of new measuring procedures.

Lista de abreviaturas

AC:	Corrente alternada
AP 501:	Resina poliéster saturada.
AP 701:	Resina de poliéster insaturada catalisada, diluída a 70% NV.
CNTP:	Condições normais de temperature e de pressão.
DAROCUR 1173:	Dihydro-2-oxo-1H-benzimidazol
DC:	Corrente contínua
DDP:	Diferença de potencial
DSC:	Calorímetro de varredura diferencial
EA:	Etil acrilato
EB:	Feixe de elétrons (elétron beam).
EEl:	Esmaltes eletroisolantes.
FI:	Fotoiniciador
GPC:	Cromatografia por permeação de gel
HDDA:	Hexano diol di acrilado.
IR:	imposto de renda
IRGANOX 2959:	2-methyl-1-[4-methylthio]phenyl]-2-morpholino-propan-1-one
IRGACURE 184:	1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone
MMA:	Metil meta acrilato
MMQ:	Método dos mínimos quadrados.
MPTA:	Pentaeritritol tri acrilado
NV:	Teor de não voláteis
NVP:	Normal vinil pirrolidone
RD:	Rigidez dielétrica.
SMC:	Compósitos moldados em folhas.
TG:	Termogravimetria
Tg:	Temperatura de transição vítrea.
TGA:	Análise termogravimétrica.
TMI:	Tetra Methyl Isocyanate
TMXDI:	Tetra Methyl Xylylene Di Isocyanate
UV:	Ultravioleta.

UVV:	Ultravioleta visível
UVA:	Ultra violeta A
UVB:	Ultravioleta B
UVC:	Ultravioleta C
UV501:	Resina de poliéster insaturada.
UVT501:	Resina de poliéster insaturada catalisada, diluída 50%NV.
UVT504:	UVT501 com catálise quadruplicada, diluída 50%NV.
UV/TÉRMICA:	Ultra violeta e térmica
VEIAR:	Verniz de secagem ao ar.
VEIE:	Verniz de secagem em estufa.
VEIAR:	Verniz de secagem ao ar.
VEIs:	Vernizes eletro isolantes.
VOC:	Compostos orgânicos voláteis.

Lista de Figuras

Figura 3.1– Resina poliéster imida insaturado antes e após extração parcial de solvente	54
Figura 3.2 – Equipamento para Ensaios de Tangente Delta.	63
Figura 3.3 – Amostras de fio esmaltado preparadas para o ensaio de tandelta.	64
Figura 3.4 – Fios esmaltados fixados na câmara de medição de tandelta.	65
Figura 3.5 – Fechamento da câmara térmica para o ensaio de tandelta.	65
Figura 3.6 – Cabeça de prova para medição de tandelta em eletrodos de geometria plana.	69
Figura 3.7 – montagem experimental da cabeça de prova montada no equipamento e dos eletrodos dispostos internamente ao mesmo.	70
Figura 3.8 – Eletrodos de cobre com grafite coloidal aplicado para a medição de tandelta.	71
Figura 3.9 – Equipamento de Torção para o Teste de Vida Térmica.	75
Figura 3.10 – Montagem do par trançado.	75
Figura 3.11 – Par de fios magnetos trançado e torcido.	76
Figura 3.12 – Par trançado pronto.	76
Figura 3.13 – Porta amostras montado.	77
Figura 3.14 – Amostra de par trançado submetido ao ensaio de Rigidez Dielétrica.	86
Figura 3.15 – Medição automática de Rigidez Dielétrica.	86
Figura 3.16 – Suporte para medição de RD de filmes dielétricos.	87
Figura 3.17 – Equipamento para medição de Resistência a Abrasão de fios magnetos.	89
Figura 3.18 – Montagem com fio magneto.	90
Figura 3.19 – Montagem para medida em eletrodo.	91
Figura 3.20 – Agulha para raspagem de filmes em placas planas.	91
Figura 3.21 – Montagem para medida em eletrodo.	92
Figura 3.22 – Início do ensaio.	92
Figura 3.23 – Término do ensaio.	93
Figura 3.24 – Aparelho de dureza lápis.	95
Figura 3.25 – Aparelho de dureza Konnig.	96
Figura 3.26 – Fluxograma do processo de esmaltagem.	99
Figura 3.27 – Máquina de esmaltar horizontal.	100

Figura 3.28– Máquina de Esmaltar Vertical.	101
Figura 3.29– Aplicadores a Fieiras.	102
Figura 3.30 – Aplicadores a Feltro.	103
Figura 3.31 – Vista em corte de fio esmaltado com Lubrificante.	104
Figura 3.32 – (a) Aplicador automático com extensômetros (b) e (c)	
Equipamento UV de laboratório.	105
Figura 4.1– Análise DSC.	113
Figura 4.2– Análise TGA.	113
Figura 4.3 – Sobrepondo-se as DSC e TGA.	115
Figura 4.4 – DSC do polímero puro irradiado com 16000mW/cm ² , sem foto iniciadore sem solvente reativo.	116
Figura 4.5 – DSC para condições distintas de irradiação do filme.	117
Figura 4.6 – Comparação de filmes entre o UV501 e AP501 após ciclo térmico de 240°C/2h.	121
Figura 4.7 – Entalpias de fotopolimerização em função do teor de F.I. do UV501.	124
Figura 4.8 – Entalpias de fotopolimerização em função do teor de F.I do UV701.	125
Figura 4.9 – Foto- DSC para diversas concentrações de HDDA.	127
Figura 4.10 – Tandelta de fio magneto.	131
Figura 4.11 –Tandelta de fio magneto.	132
Figura 4.12 –Tandelta sobreposta de 8 fios magnetos diferentes produzidos Industrialmente.	133
Figura 4.13 –Tandelta sobreposta de eletrodos de cobre esmaltados com EEI curados por UV e curados em estufa sob por 2h em temperaturas distintas.	135
Figura 4.14: VEIs aplicados sobre placas de cobre .	138
Figura 4.15 –Tandelta sobreposta de eletrodos de cobre curados por UV e em estufa por 2h UV501 e UVT501.	139
Figura 4.16 –Tandelta de eletrodos de cobre com o UVT501 com baixo teor de agentes de cross link.	142
Figura 4.17 –Tandelta de eletrodos de cobre com o UVT501 e UVT504 com proporções acertadas de catalisadores e de agentes de cura.	143
Figura 4.18 – Vida térmica de EEI segundo ASTM D2037.	145

Figura 4.19 – EEI1.	148
Figura 4.20 – EEI2.	148
Figura 4.21 – EEI3.	149
Figura 4.22 –EEI4.	149
Figura 4.23 –EEI5.	150
Figura 4.24 –EEI5R.	150
Figura 4.25 – Comparação de Previsões OzawaXJUI EEI2.	155
Figura 4.26 – Comparação de Previsões OzawaXJUI EEI4.	156
Figura 4.27 – Comparação de Previsões OzawaXJUI EEI1.	156
Figura 4.28 – Comparação de Previsões OzawaXJUI EEI3.	157
Figura 4.29 – Comparação de Previsões OzawaXJUI EEI5.	158
Figura 4.30 – Curva de perda de massa do UV 501.	158
Figura 4.31 – Curva de perda de massa do UVT 501.	160
Figura 4.32 – Curva TG para EEIs.	166
Figura 4.33 – Curva TG para UVT501.	167
Figura 4.34 – Curva TG para VEIE.	168
Figura 4.35 – Curva TG para VEIAR .	169
Figura 4.36 – Energia de Ativação calculadas segundo o método de Viazovkin.	170
Figura 4.37 – RD VEIAR.	172
Figura 4.38 – RD VEIE.	172
Figura 4.39 – RD EEI.	172
Figura 4.40 – RD UV501.	172
Figura 4.41 – RD UVT501.	172
Figura 4.42 – Distribuição de erro.	176
Figura 4.43 – Distribuição de Ysim.	176
Figura 4.44 – Distribuição de Yreal.	177
Figura 4.45 – RA UV 501.	180
Figura 4.46 – RA VEIE.	180
Figura 4.47 – RA EEI.	180
Figura 4.48 – RA VEIAR.	180
Figura 4.49 – RA UVT 501.	181

Figura 4.50 – Dureza VEIAR.	183
Figura 4.51 – Dureza VEIE.	183
Figura 4.52 – Dureza EEI.	183
Figura 4.53 – Dureza UV501.	183
Figura 4.54 – Dureza UVT501.	183
Figura 4.55 – Dureza Konnig do filme curado por UV.	184
Figura 4.56 – Dureza Konnig do filme cura dual.	184

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Principais ensaios de caracterização de vernizes de secagem ao ar (VEIAR), de secagem em estufa (VEIE) e de Esmaltes eletroisolantes escolhidos como referência (EEI)	27
Tabela 2.2 – Principais classes de vernizes eletroisolantes comercializados atualmente.	30
Tabela 2.3 – Principais classes de esmaltes eletroisolantes comercializados atualmente.	31
Tabela 3.1 – Formulações de poliésteres bem sucedidas.	50
Tabela 3.2 – Formulações de poliésteres bem sucedidas.	51
Tabela 3.3 – Formulações de poliésteres bem sucedidas.	51
Tabela 3.4 – Formulações de poliuretanos bem sucedidas.	55
Tabela 3.5 – Formulações de poliimidas bem sucedidas.	56
Tabela 3.6 – Formulações de poliimidas bem sucedidas.	56
Tabela 3.7 – Formulações de poliimidas bem sucedidas.	56
Tabela 3.8 – Ciclos de cura empregados na preparação de amostras.	58
Tabela 4.1 – Características globais da resina diluída.	113
Tabela 4.2 – Características da resina homóloga ao exp 44.	119
Tabela 4.3 – Dados de Foto-DSC a partir de irradiação UV sobre resinas AP501 e AP701 dissolvidas em HDDA.	126
Tabela 4.4 – Dados de Foto-DSC para diferentes concentrações de HDDA e 3% de Darocur 1173.	128
Tabela 4.5 – Valores de perdas dielétricas e de capacitância em função da temperatura que originaram os gráficos da Figura 4.13.	137
Tabela 4.6 – Valores de E_a calculados pelo método proposto por JUJ para os diferentes EEIs testados por faixa de conversão	151
Tabela 4.7 – Valores de E_a calculados pelo método de Ozawa para os diferentes EEIs testados por faixa de conversão	152
Tabela 4.8 – Valores médios de E_a segundo JUJ.	153

Tabela 4.9 – Dados de energia de ativação da degradação térmica de vernizes eletro isolantes propostos neste trabalho e calculadas pelo método proposto por JIJ.	160
Tabela 4.10 – Dados de energia de ativação da degradação térmica de vernizes eletro isolantes propostos neste trabalho e calculadas pelo método de Ozawa.	161
Tabela 4.11 – Massa inicial das análises efetuadas.	164
Tabela 4.12 – Resultado de ensaios de rigidez dielétrica.	170
Tabela 4.13 – Análise estatística dos valores de rigidez dielétrica.	172
Tabela 4.14 – Dados experimentais de curva da calibração do equipamento.	175
Tabela 4.15 – Medidas de dureza lápis.	182
Tabela 4.16 – Número de ciclos medido pelo método de Könnig	183

Sumário

	p.
1 Introdução e objetivo.....	18
1.1 Introdução.....	18
1.2 Objetivo do presente trabalho.....	20
2 Considerações gerais.....	21
2.1 Pequeno histórico.....	21
2.2 O que são e para que são utilizados os VEIs e os EEIs.....	25
2.2.1 Polímeros e resinas de cura térmica.....	26
2.2.2 Principais características químicas, físicas, elétricas, térmicas e mecânicas de VEIs e EEIs após serem curados.....	27
2.2.3 Características de segurança de VEIs e EEIs.....	28
2.2.3.1 Geração de VOC.....	28
2.2.3.1.1 VEIs.....	28
2.2.3.1.2 EEIs.....	28
2.2.3.2 Inflamabilidade de VEIs e EEIs.....	29
2.2.3.3 Toxidez de VEIs e EEIs.....	29
2.2.4 Formas de comercialização.....	30
2.2.4.1 VEIs.....	30
2.2.4.2 EEIs.....	31
2.2.5 Modos de aplicação.....	32
2.2.5.1 VEIs.....	32
2.2.5.2 EEIs.....	34
2.2.6 Eficiência térmica dos processos de aplicação e cura de VEIs e EEIs.....	35
2.3 O que são e para que são utilizados os vernizes de Cura UV/EB (VUVs).....	37
2.3.1 Cura por radiação.....	37
2.3.1.1 Radiação ultravioleta.....	38
2.3.1.2 Radiação EB ou feixe de elétrons.....	39
2.3.2 Utilização de polímeros curáveis por UV como elementos de proteção superficial.....	40
2.3.3 Características de segurança de VUV's.....	42
2.3.3.1 Inflamabilidade.....	42
2.3.3.2 Toxidez.....	42
2.3.3.3 Formas de comercialização e modos de aplicação de VUV's.....	42
2.4 Polímeros de cura híbrida e suas aplicações.....	44
2.4.1 Características globais desejadas no produto a ser desenvolvido.....	44
3 Parte experimental.....	47
3.1 Materiais e métodos para síntese.....	47

3.1.1	Matérias-primas e equipamentos utilizados nas sínteses efetuadas.....	47
3.1.2	Métodos de síntese e escolha das resinas base.....	49
3.1.2.1	Poliésteres insaturados.....	50
3.1.2.2	Poliésteres imida.....	52
3.1.2.3	Poliuretanos.....	54
3.1.2.4	Poliimidas.....	55
3.2.	Preparação de eletrodos para testes elétricos.....	58
3.3	Métodos de caracterização dos produtos.....	60
3.3.1	Tangente Delta (Tandelta).....	61
3.3.2	Resistência à degradação - Energia de ativação.....	72
3.3.3	Rigidez dielétrica (RD).....	85
3.3.4	Resistência à abrasão.....	88
3.3.5	Dureza.....	94
3.4	Equipamentos utilizados na aplicação e cura de VEIs, EEIs e VUVs e em análise complementares.....	98
3.4.1	Estufas.....	98
3.4.2	Máquinas de esmaltar.....	99
3.4.3	Equipamentos para cura UV e EB.....	105
3.4.3.1	Cura UV.....	105
3.4.3.2	Cura EB.....	106
3.4.4	Termogravimetria (TG).....	108
3.4.5	Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	109
3.4.6	Fotocalorimetria diferencial Foto-DSC.....	110
4	Resultados e Discussão.....	111
4.1	Considerações gerais sobre síntese de polímeros de cura UV e térmica. Sínteses iniciais.....	111
4.2	Aprimoramento do produto.....	111
4.3	Primeiras investigações efetuadas sobre o produto referencial (Exp43).....	112
4.3.1	Procedimento de síntese.....	113
4.3.2	Principais características físicas e químicas da resina diluída.....	113
4.3.3	Características térmicas da resina diluída.....	113
4.3.4	Avaliação do grau de cura em função da dose de radiação UV.....	117
4.3.5	Avaliação da interação entre a resina e o solvente reativo HDDA. O homólogo AP501.....	118
4.3.6	Equipamentos de síntese.....	119
4.3.7	Procedimentos de síntese.....	119
4.3.8	Características finais do homólogo ao exp44.....	119
4.3.9	Resultados de GPC do exp44 e de seu homólogo.....	120
4.3.10	Preparação de eletrodos revestidos com UV501 e AP501.....	120
4.3.11	Testes adicionais com catalisadores e agentes de ramificação empregados.....	122

4.3.12 Definição do teor adequado de fotoiniciador	123
4.3.12.1 Estudos em foto DSC	123
4.3.12.2 Avaliação da entalpia de reação em função da concentração de HDDA	128
4.4 Tandelta	130
4.4.1 Tandelta de EEIs aplicados sobre diversos fios com bitolas diferentes e utilizando o mesmo EEI.	133
4.4.2 Aferição do equipamento usando a nova sonda e as placas de cobre.....	134
4.4.3 Extensão da análise de tandelta para VEIs.....	138
4.4.4 Comparação entre os processos UV/EB e UV/térmico	139
4.4.5 Adequação dos teores de agentes modificadores.....	141
4.4.6 Conclusões.....	143
4.5 Vida Térmica e energia de ativação das reações de degradação térmica	144
4.5.1 Medições convencionais usando o método normativo em fios magnetos. Gráfico do teste de vida térmica.....	144
4.5.2 Aplicação do método não isotérmico na avaliação da energia de ativação da degradação térmica.	145
4.5.3 Resultados de cálculos comparativos entre os métodos de Ozawa e JIJ	153
4.5.4 Degradação térmica do UV501 e UVT501 por termogravimetria.	158
4.5.4.1 Comparando o processo isotérmico com o processo não isotérmico	161
4.5.5 Avaliação de Ea pelo método de Vyasovikin.	163
4.6 Medidas de rigidez dielétrica de fios magnetos.	170
4.6.1 Medições de rigidez dielétrica efetuadas usando suporte e o eletrodo desenvolvido.	171
4.6.2 Análise estatística dos dados obtidos.....	171
4.7 Resistência à abrasão	174
4.7.1 Medições de resistência à abrasão usando a metodologia desenvolvida.....	177
4.7.2 Análise estatística dos dados obtidos	179
4.8 Dureza.....	182
4.8.1 Medições de dureza.	182
4.8.2 Análise estatística dos dados obtidos revela:	183
5 Considerações finais.....	186
6 Sugestões para trabalhos futuros	188
7 Apêndice	190
8 Referências bibliográficas.....	202

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1 - Introdução

Os compostos orgânicos voláteis –VOC– têm sido diretamente responsabilizados pela redução da camada de ozônio e pela intensificação do efeito estufa. Devido a isso, vários segmentos da indústria deverão sofrer forte alteração dentro dos próximos anos por imposição de regulamentação ambiental cada vez mais estrita. Dentro do segmento que se destina à proteção e revestimento de superfícies, a indústria de vernizes e esmaltes eletroisolantes – VEIs e EEIs, respectivamente – será particularmente afetada.

As tecnologias de produção e aplicação de VEIs e EEIs se originaram da combinação de resinas curáveis pelo oxigênio do ar, grande parte delas provenientes de produtos de origem vegetal, diluídas em solventes orgânicos que lhes conferiam fluidez. Após a aplicação dos vernizes sobre o substrato, seguia-se a evaporação dos solventes para o meio ambiente, seguida da cura final do produto por meio da atuação do oxigênio do ar sobre as ligações insaturadas presentes da fração derivada de óleos secativos contida no verniz.

Face ao contínuo desenvolvimento de técnicas de polimerização e conseqüentemente de obtenção de resinas sintéticas, a cura de VEIs deixou de ser por incorporação de oxigênio às duplas ligações das moléculas e passou a ser por reações de conversão térmica entre grupos funcionais (p. ex: grupos metilol e carboxila, grupos metilol e hidroxila, grupos epóxi e carboxila, entre outros). Devido a essa mudança, o parque industrial que utiliza VEIs e EEIs tem sofrido constante adaptação, o que inclui o projeto de novos equipamentos com maior eficiência térmica e produtividade. Por outro lado, a crescente complexidade e a maior massa molecular das resinas utilizadas impõem o emprego de solventes ainda mais agressivos, para possibilitarem a sua dissolução. Por este motivo, atualmente os solventes são responsáveis por parte significativa dos custos industriais das formulações de VEIs e EEIs sem que se contabilizem os custos laborais e sociais envolvidos.

Por outro lado, a cura de revestimentos por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons (UV/EB) é uma tecnologia bem estabelecida cuja principal vantagem é a redução significativa das emissões de VOC para o meio ambiente, devido à substituição dos solventes orgânicos voláteis por monômeros que atuam como diluentes reativos. Como conseqüência da eliminação dos solventes não reativos, há uma redução do consumo de energia na cura do

produto, nos custos laborais e nos encargos ambientais. Se for possível aplicar a tecnologia de fabricação de produtos curáveis por radiação na produção de VEIs e EEIs, todos os benefícios dessa tecnologia serão estendidos ao segmento industrial dos revestimentos eletroisolantes, hoje considerado como de alto potencial poluidor. Entretanto, os VEIs e EEIs atualmente fabricados somente atendem as especificações mecânicas elétricas e térmicas requeridas hoje em dia, porque atingem graus de conversão das reações de cura térmica muito próximos de 100%. Contrariamente, não há relatos de materiais poliméricos curados por radiação UV/EB que apresentem conversão aproximada a 100%, havendo sempre retenção de espécies não reagidas na rede tridimensional formada após a cura. Devido a isso, torna-se previsível que não será possível o emprego exclusivo da tecnologia UV ou EB para que se atinja o desempenho usualmente alcançado por VEIs e EEIs termicamente curados.

Existe uma lacuna pouco investigada que trata da combinação dos processos de cura UV/EB com processos térmicos. Para que se possa tirar melhor proveito dessa alternativa podem-se sintetizar oligômeros que contenham, além de insaturações, outros grupos químicos diferentes de tal modo que uma parte deles sofra polimerização por poliadição e outra parte por policondensação. Isocianatos são usados para efetuar a conversão térmica de um produto previamente curado por UV em uma aplicação industrial conhecida no mercado automotivo.

1.2 Objetivo do presente trabalho

É objetivo deste trabalho:

- Sintetizar um verniz eletroisolante curável por UV e/ou EB que possua a capacidade de sofrer polimerização adicional por processo térmico.
- Caracterizar esse produto em suas propriedades físicas e químicas.
- Avaliar a vida térmica, a tangente delta, a rigidez dielétrica, a resistência à abrasão e a dureza dos produtos curados por UV e após sofrerem cura dual UV/térmica, comparando-os contra VEI/EEI tradicionais nessas mesmas propriedades .
- Desenvolver os equipamentos e métodos de análise necessários à consecução dos testes acima.

Justificativa

Buscam-se alternativas ao uso de solventes pelo emprego de tecnologias de resinas com altos teores de sólidos, de resinas solúveis em água e pela tecnologia do pó. Até o presente momento nenhuma dessas propostas apresentou resultados industriais satisfatórios não havendo aplicações industriais dessas tecnologias na área de VEIs e EEIs.

A inexistência de uma opção semelhante para o mercado de VEIs e EEIs originou este trabalho que consistiu na pesquisa de outras possíveis classes químicas de materiais com característica de cura dual UV/EB – térmica que possam ser empregados como revestimentos eletroisolantes.

2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 - Pequeno histórico

A miniaturização de equipamentos elétricos implica a geração de maiores taxas de dissipação de energia térmica por unidade de volume dos condutores de energia. Este fator tem direcionado o desenvolvimento de VEIs e EEIs na busca de materiais com maior capacidade de isolamento elétrico e maior resistência à degradação térmica.

Os Vernizes eletroisolantes (VEIs) são os produtos que são aplicados em conjuntos montados ou em grupos de componentes de equipamentos elétricos, enquanto esmaltes eletroisolantes (EEIs) são aplicados especificamente na produção de fios de cobre ou de alumínio esmaltados, de secção transversal circular ou retangular.

Os VEIs são produtos menos críticos que os EEIs na isolamento de componentes elétricos, pois sua falha de função pode ser corrigida por reprocessamento do equipamento montado ou de partes dele. Os EEIs, por outro lado, são a barreira elétrica entre os condutores energizados e o seu entorno, recaindo sobre eles grande parte da responsabilidade pela isolamento elétrico de um equipamento, constituindo-se em um campo de altíssima especialização. Defeitos em EEIs sempre levam ao sucateamento do fio magneto ou, pior ainda, ao sucateamento precoce do produto final.

Nos primórdios da utilização de isolantes elétricos não se fazia muita diferenciação entre VEIs e EEIs, não havendo diferenciação entre esses produtos. No entanto, à medida que a tecnologia de produção de equipamentos eletro-eletrônicos evoluiu, VEIs e EEIs são aplicados por processos e por máquinas totalmente diferentes entre si, o que leva a necessidade de diferenciação entre estes produtos, muito embora possam ter a mesma base tecnológica.

Desde o início do século XX utilizam-se vernizes e esmaltes eletroisolantes para se obter a isolamento elétrico de equipamentos e com isso evitar que ocorram curto-circuitos ou fugas de corrente entre componentes. As antigas tecnologias usavam materiais isolantes tais como papel, betume e outros compostos para essa finalidade. Devido às altas temperaturas de processo, à baixa rigidez dielétrica e à baixa resistividade desses materiais, fazia-se necessário superdimensionar o diâmetro dos condutores elétricos para diminuir-se a geração de calor por

efeito Joule além de ser necessário aplicar-se uma maior espessura de camadas de isolamento. Como consequência, os antigos equipamentos elétricos eram muito grandes e pesados e conseqüentemente muito caros devido à quantidade de materiais construtivos empregados. A confiabilidade e durabilidade desses equipamentos também eram bastante baixas.

Nas décadas de 40 e 50, as matérias primas empregadas na preparação de materiais isolantes elétricos baseavam-se em vernizes alquídicos, que utilizavam óleos vegetais e resinas fenólicas como seus principais componentes (MARTENS, 1961). A tecnologia empregada era diretamente derivada dos produtos destinados ao recobrimento de madeira e ferro, na forma de tintas e *primers* (WEISMANTTEL, 1981). Os vernizes alquídicos inicialmente utilizados para fins estéticos e de proteção contra intempéries tiveram suas características globais melhoradas pela inclusão de resinas fenólicas e melamínicas. Entretanto, esses materiais apresentavam baixas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, e em temperaturas da ordem de 105°C, perdiam sua capacidade de isolamento elétrica e suas propriedades mecânicas ocorrendo inclusive o amolecimento do polímero. No tocante às propriedades químicas, esses polímeros eram facilmente hidrolisáveis, e a combinação de temperatura em regime de funcionamento e presença de umidade, fatores muito comuns em ambientes industriais, levavam à degradação por hidrólise reduzindo os tempos de vida em regime de trabalho. Devido aos fatores mencionados anteriormente, era necessário o superdimensionamento construtivo do equipamento.

Na década de 60, aproveitando o salto tecnológico patrocinado por Caroters, Flory e outros, os polímeros sintéticos começaram a ser empregados em substituição as resinas de origem vegetal (PAYNE, 1961). As resinas epóxi e formvar, combinadas com resinas fenólicas e melamínicas (ASTLE, 1961; HOUWINK, 1965), foram as primeiras a serem utilizadas na fabricação de VEIs e EEIs (CLARK, 1962). Essas resinas tiveram incrementadas suas propriedades mecânicas e térmicas, tornando-se adequadas ao uso em equipamentos cujas temperaturas de regime podiam alcançar 155°C. As resistências mecânica, química e elétrica desses produtos também eram mais elevadas em relação aos materiais alquídicos. As implicações práticas dessa mudança se refletiram na redução de tamanho e em maior durabilidade dos equipamentos elétricos então produzidos. Ao se garantirem vidas térmicas da ordem de 130 ou 155°C se afixava que esses equipamentos poderiam trabalhar nessas temperaturas por 20000 horas consecutivas, aumentando em muito a confiabilidade do produto

final. Ainda assim, devido ao baixo custo e às propriedades secativas com o oxigênio do ar, os VEIs alquídicos mantiveram sua participação no mercado, principalmente por suas propriedades de barreira à umidade e ao oxigênio. Os VEIs epóxi (CLARK, 1962) foram direcionados para aplicações especializadas, que exigiam altíssima confiabilidade e que tinham alto valor agregado como, por exemplo, em turbinas de hidrelétricas. Nesse período, os derivados de isocianatos começaram a ser empregados em aplicações similares (DOMBROW, 1963).

Na década de 70, as tecnologias desenvolvidas na década anterior atingiram de vez o campo dos VEIs e EEIs com a introdução dos poliésteres, poliuretanos, poliésteres imidas, poliamidas imidas (MAYERS, 1967) e provocaram um novo salto de classes térmicas dos produtos, levando-os a suportarem 180, 200 e 220°C em regime contínuo de funcionamento por 20000h. Esses produtos vieram a substituir os epóxios nos EEIs e permitiram a inclusão de novas propriedades como, por exemplo, soldabilidade em poliésteres imidas. Aplicações de resinas de poliéster insaturado contendo solventes reativos (estireno) começaram a ter relevância industrial. Uma vez mais, a elevação da classe térmica dos materiais, permitiu uma nova redução de tamanho de componentes e de equipamentos eletroeletrônicos.

A estabilização das tecnologias ocorreu nas décadas de 80 e 90, acrescentando-se aos EEIs as poliimidas, com conseqüente elevação das classes térmicas para até 240°C (ASTM D2307-01, 2001). Reside neste ponto o limiar da tecnologia atual, onde se encontra o melhor compromisso entre o grau de desenvolvimento tecnológico empregado e a exequibilidade econômica. As resinas de poliéster insaturado representaram uma evolução como materiais de aglutinação especialmente em estatores e rotores e como resinas de encapsulação (que não serão estudadas no presente trabalho).

No caso de EEIs, devido à constante evolução dos equipamentos de controle e dos avanços da ciência mecânica, a velocidade de produção de fios magnetos chega a atingir, no limiar da tecnologia, 3500 m/min (<http://www.mag.at/html/products.htm>). Em termos práticos, isso implica que o tempo de residência do produto desde sua forma líquida até a forma polimerizada com 100% de conversão seja de 0.5 s. Para que todas as etapas envolvidas no processo de cura que são a evaporação dos solventes, polimerização e resfriamento ocorram dentro desse intervalo de tempo, estima-se que a polimerização tenha que ocorrer em menos de 0,1 s. Ao término dessa operação deve-se obter um produto isento de defeitos superficiais e

com propriedades adequadas às exigências da utilização. Em termos químicos, os processos de troca de massa e de energia envolvidos são extremamente complexos, e a obtenção de filmes isentos de defeitos de aplicação torna-se muito difícil. Devido a isso, o esforço de desenvolvimento em EEIs atualmente se concentra principalmente no desenvolvimento de produtos que aceitem altas velocidades de processamento em detrimento da procura de inovações tecnológicas que incrementem propriedades químicas, mecânicas, elétricas e térmicas.

O compromisso econômico se manifesta de tal forma que ainda hoje os VEIs alquínicos (FAZENDA, 1995), embora tecnologicamente ultrapassados, têm sua participação no mercado garantida, independentemente do fato de existirem muitos outros tipos de produtos de melhores características globais. Seja por custo, pelo alto grau de especialização ou pela dificuldade de aplicação ainda não se encontrou aplicação comercial nesse mercado para os compostos fluorados, para os derivados de silicone e para as aramidas.

2.2 O que são e para que são utilizados os VEIs e os EEIs

Os vernizes eletroisolantes (VEIs) são produtos destinados ao recobrimento de superfícies de equipamentos eletroeletrônicos que visam conferir, em ordem decrescente de importância, propriedades de barreira química contra a umidade e o oxigênio, melhoria de propriedades mecânicas por aglutinação de componentes, e aumento da isolamento elétrica entre componentes. As propriedades de barreira química são importantíssimas porque o efeito de temperatura e umidade, combinado com a presença de gases, ambientes salinos e agentes químicos em geral induzem reações de degradação do filme e conseqüentemente a perda da isolamento elétrica entre os componentes do equipamento. Essa família de produtos é composta principalmente por polímeros alquídicos (os mais antigos, de menor conteúdo tecnológico, porém os mais baratos), aos quais se agregam resinas epóxi, fenólicas, poliuretanas, poliéster, poliimidas e suas intercombinações visando o incremento de propriedades. Resinas insaturadas diluídas com solventes reativos, principalmente poliésteres e poliimidas, também são utilizadas e têm aplicações específicas.

Os esmaltes eletroisolantes (EEIs) são uma especialização dentro do segmento de vernizes eletroisolantes e visam conferir, em ordem decrescente de importância, isolamento elétrica, resistência mecânica e térmica e propriedades de barreira contra agentes químicos, dentre eles a umidade e o oxigênio (www.saomarco.com.br) . Há especializações de EEIs cuja principal função é a de manter a isolamento dos condutores elétricos dentro de um meio orgânico (ex: motores de compressores), onde o enrolamento fica imerso no fluido refrigerante; outras que utilizam materiais termofusíveis para promover a aglutinação de bobinas (toróides e Yokes). O mercado nacional e mundial consome em ordem decrescente de volumes os EEIs poliésteres imida, os poliésteres, os poliuretanos, as poliamida imidas, as poliamidas e as poliimidas (<http://www.deatechsiva.com/>) . Muitas vezes o fio magneto contém diferentes camadas de EEIs visando obter-se propriedades diferenciadas.

2.2.1 Polímeros e resinas de cura térmica

Primeiramente deve-se definir o significado atribuído às palavras polímero e resina. Como diz a etimologia da palavra, polímeros são por definição materiais obtidos a partir da junção de muitas (poli) unidades (meros) que se repetem ao longo da cadeia molecular podendo chegar a centenas ou milhares de unidades encadeadas (FLORY, 1953). Resinas são constituídas a partir dos mesmos meros, mas devido à inclusão de moléculas com diferentes funcionalidades a estrutura molecular do produto não pode ser definida com a mesma clareza. Os polímeros e resinas podem ser lineares ou não. No primeiro caso são obtidos a partir de moléculas bifuncionais e devido a sua linearidade são termoplásticos. No segundo caso, normalmente há presença de moléculas com funcionalidade superior a dois que introduzem ramificações que tornam as redes de macromoléculas tridimensionais e usualmente termofixas.

Os polímeros podem ser sintetizados por mecanismos de adição (GUPTA, 1978), em que grupos insaturados ou anéis de forma cíclica se rompem e se adicionam entre si ou a outros grupos sem eliminação de subprodutos de síntese. A massa de polímero final é igual à soma das massas adicionadas. Podem também ser sintetizados por policondensação (GUPTA, 1978), em que ocorre a eliminação de subprodutos de reação, ou seja, a quantidade final de polímero obtida é inferior às quantidades adicionadas.

Os polímeros podem reagir por meio de um único grupo funcional (homopolímeros) ou por meio dos distintos grupos funcionais presentes. A inclusão de grupos funcionais distintos permite moldar as características a serem atendidas por um produto. VEIs e EEIs raramente são homopolímeros, sendo muito comum o emprego de agentes modificadores tais como resinas fenólicas, melamínicas, isocianatos e também de misturas entre cadeias moleculares tais como poliamida imidas, poliéster imidas, poliéster amido imidas, para acrescentar propriedades complementares ao produto.

As resinas e os polímeros podem sofrer processos que incrementem suas massas moleculares dentre os quais serão abordados os que o fazem por ação do oxigênio sobre duplas ligações conjugadas (cura ao ar), por ação de radiação sobre duplas insaturadas (cura por radiação) e por reação entre grupos funcionais, inclusive os insaturados, por efeito de temperatura.

2.2.2 Principais características químicas, físicas, elétricas, térmicas e mecânicas de VEIs e EEIs após serem curados

Para estabelecer uma base de comparação, foram selecionados dois produtos representantes de VEIs, sendo um de cura ao ar – VEIAR– e outro de cura em estufa – VEIE–, e um representante de EEI para que servissem como referência no estabelecimento de propriedades dos vernizes curáveis por radiação – VUVs – a serem sintetizados. Não há referências a apresentar para os VUVs, uma vez que não existe a aplicação de nenhum produto comercial destinado a esse mercado.

Os materiais escolhidos como referência representam aproximadamente 80% do mercado brasileiro de VEIs e 60% do mercado de EEIs.

Na Tabela 2.1 são apresentados os principais ensaios de caracterização de vernizes de secagem ao ar (VEIAR), de secagem em estufa (VEIE) e de esmaltes eletroisolantes (EEI) escolhidos como referência.

TABELA 2.1

Característica	VEIAR	VEIE	EEI
Vida térmica	Estimado em 130°C. ASTM D2307-01 NBR 6728	Estimado em 155°C. ASTM D2307-01 NBR 6728	197°C. ASTM D2307-01 NBR 6728
Tangente delta	Não se aplica este ensaio para este tipo de produto	Não se aplica este ensaio para este tipo de produto	185-195°C Método MAG
Rigidez dielétrica	100-150 KV/mm ASTM D202 NBR 13953 IEC 60317	100-150 KV/mm ASTM D202 NBR 13953 IEC 60317	200-250 KV/mm ASTM D202 NBR 13953 IEC 60317
Dureza	Não existe este ensaio para este tipo de produto	Não existe este ensaio para este tipo de produto	Não existe esse ensaio para esse tipo de produto
Resistência à Abrasão	Não existe este ensaio para este tipo de produto	Não existe este ensaio para este tipo de produto	NBR 13953

2.2.3 Características de segurança de VEIs e EEIs

2.2.3.1 Geração de VOC

2.2.3.1.1 VEIs

Os poliésteres insaturados são normalmente catalisados por peróxidos e curados em estufa, e geram um impacto baixo por conterem em sua formulação solventes reativos à semelhança dos produtos de tecnologia UV/EB, que volatilizam em pequena quantidade durante o processo de polimerização ou cura. Ainda assim, devido às temperaturas necessárias para a ativação dos catalisadores, por vezes próximas ao ponto de ebulição dos solventes reativos, e também devido à exotermia intrínseca ao processo de polimerização, a evaporação dos diluentes reativos não é desprezível. Nas instalações industriais importantes existem linhas específicas para a captação e tratamento desse efluente gasoso. O tratamento do efluente líquido, que pode ser por processo biológico ou por co-processamento, embute um custo significativo ao processo industrial.

A emissão de VOC por VEIs solubilizados em solventes orgânicos pode corresponder a até 70% da massa inicial empregada. O impacto ambiental nesse caso é máximo, pois todo o solvente é liberado na forma bruta com todas as conseqüências já conhecidas para o meio ambiente.

Não há informações sobre a atuação desses solventes em relação à sua capacidade como depletors da camada de ozônio, mas o processo industrial empregado contribui diretamente para o efeito estufa.

2.2.3.1.2 EEIs

Os esmaltes eletroisolantes contribuem pouco sobre o VOC emitido. Essa contribuição se deve a emissões fugitivas provenientes dos tanques de esmaltes, do processo de aplicação que é efetuado sob temperatura média de 40°C e dos processos de filtragem. Os limites de concentração no ar de cresóis e seus derivados permitidos por lei se encontram na faixa de 50 ppm, sendo esse índice facilmente atingível pelas máquinas de moderna geração. Os solventes são convertidos em água e gás carbônico por processo de combustão catalítica.

2.2.3.2 Inflamabilidade de VEIs e EEIs

Os vernizes eletroisolantes, e os esmaltes eletroisolantes são usualmente classificados como produtos inflamáveis devido ao ponto de fulgor inferior a 37°C que é característico aos solventes utilizados. De acordo com a Legislação Trabalhista Brasileira (NR13), o manuseio de produtos inflamáveis implica no pagamento de 30% de adicional de salários a título de periculosidade a todos aqueles que laboram em áreas classificadas. Além disso, a área de manufatura adjacente ao processo classificado como perigoso, se não estiver devidamente isolada, pode também ser assim classificada com conseqüente extensão de benefícios a todos os trabalhadores envolvidos. Existe a obrigatoriedade de que a instalação industrial seja compatível com os produtos manuseados, o que implica em trabalhar-se com equipamentos à prova de explosão encarecendo sobremaneira os custos de instalação, instrumentação e manutenção.

Existe a obrigatoriedade de disponibilidade, manutenção e uso de equipamentos de segurança compatíveis com essa classe de risco, com novo impacto sobre os custos industriais.

2.2.3.3 Toxidez de VEIs e EEIs

Os vernizes eletroisolantes, incluindo-se as resinas de poliéster insaturado, são normalmente solubilizados em solventes aromáticos e em solventes reativos da família do estireno, respectivamente. Ambos os tipos de solventes apresentam restrições ao manuseio, principalmente no caso de inalação, por serem, no mínimo, inibidores do sistema nervoso central. Como se tratam de produtos com pontos de ebulição baixos e taxas de evaporação altas, há a necessidade de monitorar os usuários do ambiente fabril por meio de indicadores biológicos, visando avaliar a insalubridade do meio ocupacional, além do uso obrigatório de EPIs compatíveis (máscaras faciais com respirador, óculos, luvas e aventais).

Os esmaltes eletroisolantes são um caso extremo nesse sentido porque são diluídos quase exclusivamente em fenol e ácido cresílico, sendo o último classificado como potencialmente carcinogênico pela OSHA (*Occupational Safety and Health Administration - USA*). Além do efeito de longo prazo, ambos os produtos provocam queimadura da epiderme ante à exposição aos vapores que também irritam e sensibilizam o trato respiratório. O

manuseio de produtos à base de ácido cresílico é cercado de cuidados porque pequenos acidentes, comuns no trato com solventes aromáticos, podem conduzir à morte no caso de fenóis e cresóis.

2.2.4 Formas de comercialização

2.2.4.1 VEIs

Na Tabela 2.2 estão resumidas as informações disponíveis no *site* do maior fabricante mundial de produtos que fornece para esse segmento de mercado. (<<http://www.altana.electrical-insulation.com/index> . Acesso em: 08 nov 2004).

Na Tabela 2.2 são apresentadas as principais classes de vernizes eletroisolantes comercializados atualmente.

TABELA 2.2 – Classificação de VEI's

Classe Térmica (°C)	Teor de sólidos %	Solventes	Processo de cura	Família química	Temperatura de vida isotérmica de 20000 horas em regime contínuo
A (105)	30-50	aromáticos	140°C/4h	Alquídicos fenólicos	>105 °C <120°C
E (120)	30-50	aromáticos	140°C/4h	Alquídicos fenólicos	>120°C <130°C
B (130)	30-52	aromáticos	140°C/4h	Alquídicos fenólicos	>130°C <155°C
F (155)	30-52	Aromáticos	150°C/6h	Imidas modificadas	>155°C <180°C
	100	Viniltolueno	150°C/2h	Imidas insaturadas	>180°C <200°C
H (180)	30-50	aromáticos	170°C/8h	Imidas	>180°C <200°C
200°C	100	Viniltolueno	150°C/2h	Imidas insaturadas	>200°C <220°C

Os VEIs são comercializados sempre na forma líquida contendo de 30 a 100% de material reativo. Os vernizes que contêm 100% de material reativo, normalmente, são do tipo bicomponente (epóxi – amina, epóxi – anidrido ácido ou isocianato – poliol), aos quais não daremos ênfase neste trabalho visto terem aplicação muito específica dentro deste segmento de

mercado, ou do tipo monocomponente (normalmente poliésteres insaturados diluídos com estireno ou viniltolueno) também denominados como resinas pelo fato de não conterem solventes orgânicos. Os demais vernizes, que contêm solventes orgânicos não reativos, são compostos por resinas das famílias químicas citadas anteriormente e na Tabela 2.2, diluídas em sua grande parte em solventes aromáticos e naftas.

2.2.4.2 EEIs

Na Tabela 2.3 são apresentadas as informações disponíveis no *site* do maior fabricante mundial de produtos para esse segmento de mercado (<<http://www.altana.electrical-insulation.com/index> . Acesso em: 08 Nov 2004).

TABELA 2.3 – Principais classes de esmaltes eletroisolantes comercializados atualmente.

Classe Térmica (°C)	Teor de sólidos %	Solventes	Família química	Temperatura de vida isotérmica de 20000 horas em regime contínuo
				°C
F (155)	27-35	Fenol	Poliuretanos	>105
		Cresol		<120
(180)	25-40	Fenol	Poliésteres	180 mínimo
		Cresol		
(180)	25-40	Fenol	Poliésteres imida	180 mínimo
		Cresol	soldáveis	
H (200)	23-32	Fenol	Poliésteres imida	200 mínimo
		Cresol		
(220)	25-40	NMP	Poliamida imidas	220 mínimo
(240)	25-40	Fenol	Imidas	240 mínimo
		Cresol		

Os EEIs são comercializados na forma líquida contendo normalmente entre 14 e 42% de material reativo. A formulação de EEIs se fundamenta na química dos poliésteres, poliamidas, poliésteres imidas, poliamida imidas, poliimidas e poliuretanos com massa molecular controlada e uso de solventes da família dos cresóis, fenóis e seus derivados. Devido à massa molecular elevada das resinas não é possível a sua dissolução em solventes

menos agressivos. A polimerização se dá pela reação entre os grupos funcionais existentes e por catálise principalmente com organotitanatos. A aplicação desse produto é feita exclusivamente sobre fios de cobre ou alumínio de seção circular ou retangular de 0,056 mm a 5,0 mm de diâmetro em máquinas especializadas denominadas esmaltadoras.

2.2.5 Modos de aplicação

2.2.5.1 VEIs

Por serem líquidos, os vernizes eletroisolantes são normalmente aplicados por gotejamento a quente, imersão (*dipping*) ou na forma de *spray*.

Gotejamento a quente é o método usual empregado em vernizes que contêm 100% de material reativo diluído com estireno e vinil tolueno. No caso de rotores, goteja-se o verniz sobre a parte mais elevada da peça pré-aquecida, que é mantida em rotação e sob inclinação aproximada de 20 a 30°. Quando o gotejamento aparece na parte inferior da peça, indicando o preenchimento de todos os espaços vazios internos, interrompe-se o fluxo de verniz. Ainda sob rotação a peça é conduzida através de estufas com ar circulante que possuem zonas de temperatura crescentes e decrescentes onde ocorre o aquecimento, a polimerização da resina e o resfriamento da peça. Neste tipo de equipamento são parâmetros comuns tempos de residência da ordem de 4 e 40 min e temperaturas de cura entre 120 e 180°C. O efluente gasoso, composto por ar, estireno e/ou viniltolueno é aspirado das estufas e conduzido para fora do ambiente fabril onde os gases são lavados por lavadores, que normalmente utilizam água em contra-corrente.

Essas resinas têm classe térmica F, H e 200°C e contêm grupos insaturados provenientes da inserção de anidrido maleico ou material equivalente no meio da cadeia polimérica. Em presença de catalisadores termicamente instáveis (peróxidos ou nitrilas) ou decomponíveis por ativação química (peróxidos e catalisadores metálicos), radicais livres são gerados e passam a atuar sobre as insaturações presentes no polímero e no solvente. Além da presença de grupos insaturados, pode-se adicionar outros grupos funcionais ao polímero visando incremento de propriedades com, por exemplo, imidas para incrementar a resistência térmica do produto.

O grau de tecnologia envolvido na aplicação por gotejamento a quente pode ser considerado médio, visto que o processo é realizado por máquinas específicas. Normalmente

não há tratamento sistemático para os efluentes industriais gerados e a produtividade é baixa devido aos longos ciclos de cura empregados.

Envernizamento por imersão ou *spray* também são métodos usualmente empregados na aplicação de vernizes diluídos em solventes orgânicos. No caso de imersão, que pode ser sob vácuo, após a impregnação a peça é posta para escorrer. No caso de vernizes de cura ao ar, após 24h as peças estão prontas para uso. No caso de vernizes de cura térmica, as peças são colocadas em estufas por tempos previamente determinados (usualmente entre uma e oito horas por ciclo), que podem trabalhar em regime estacionário ou não, para efetuar-se a cura térmica.

Em todos os vernizes onde haja a presença de solventes não reativos, é necessário evaporar os solventes contidos na formulação antes que se faça conversão química do produto.

A maioria dos vernizes curáveis ao ar é de classe térmica A e B e pode sofrer uma pós-cura térmica visando incremento de propriedades. No caso de produtos que curam ao ar, na sua grande maioria tratam-se de resinas que além da presença de outros grupos funcionais específicos contêm duplas ligações C=C conjugadas (PAYNE, 1961). Esse tipo de ligação, em contacto com o oxigênio do ar e na presença de catalisadores metálicos ramifica-se após a ruptura das duplas ligações pela atuação do oxigênio. Primeiramente ocorre formação de hidroperóxidos que, por serem instáveis, se decompõem para a forma éter, polimerizando o material. Todas as resinas possuem intermediários fenólicos, melamínicos, entre outros, que conferem um caráter de cura complementar usualmente por via térmica, que pode ser empregado após a cura ao ar.

Os vernizes de classe F, H e 200°C que são dissolvidos em solventes orgânicos são todos de cura térmica, exceto os que utilizam solventes reativos da família do estireno ou dos acrílicos já apresentados anteriormente. Os vernizes à base de solventes orgânicos são compostos por resinas reticuláveis por catálise sob temperatura, normalmente poliésteres de base vegetal ou sintética acrescidos de resinas modificadoras da família das fenólicas, melamínicas e outras.

Com relação à tecnologia de aplicação de vernizes e resinas eletroisolantes, o grau de tecnologia empregado normalmente é baixo e a produtividade também. Devido ao baixo conteúdo tecnológico empregado, todo o solvente não reativo contido no verniz é evaporado

“in natura” sendo pouco comum o emprego de equipamentos que minimizem a emissão de voláteis para o meio ambiente.

2.2.5.2 EEIs

Os esmaltes eletroisolantes são aplicados sobre fios magnetos de cobre ou alumínio por fieiras ou feltros. Imediatamente após a aplicação, que se dá de forma contínua, o fio recoberto com o esmalte líquido é conduzido a uma estufa com ar circulante cuja temperatura se situa entre 500 e 750°C, conforme a geração da máquina. Os EEIs são aplicados e curados em camadas sucessivas, usualmente entre 6 e 32 passadas, podendo ser aplicados um mínimo de 3 μm e um máximo de 30 μm de acréscimo de esmalte por passada. Após a evaporação do solvente e cura do material, cada camada de esmalte curado pode ter uma espessura que varia entre 1 e 10 μm . O filme construído com as sucessivas camadas apresenta uma espessura normalmente compreendida entre 20 e 80 μm . Nas máquinas de esmaltar, o solvente é evaporado com ar em excesso na relação mínima de 1:10. Dessa maneira se evita a formação de atmosfera explosiva dentro da estufa. O poder calorífico contido no solvente é reaproveitado por queima catalítica

O tempo de residência dos fios magnetos dentro das estufas pode variar entre 0,05 e 30 s conforme a esmaltadora (Máquinas de última geração podem esmaltar fios de bitolas finas a velocidades superiores a 3000 m/min). Ou seja, utilizando-se de esmaltadoras de última geração, pode-se conduzir o processo de evaporação dos solventes e a polimerização da resina em menos de 0,1 segundo.

Os mecanismos de cura empregados são quase que totalmente baseados na reação de grupos hidroxílicos presentes em excesso estequiométrico na resina contida no esmalte pelo uso de catalisadores à base de titânio (<http://www.dupont.com/tyzor/>). As exceções ficam por conta dos poliuretanos, que dependem do desbloqueio de isocianatos por ação da temperatura (MAYERS, 1967) e das poliamida imidas que normalmente não são catalisadas. Os esmaltes eletroisolantes podem conter em sua formulação diversos grupos químicos adicionais, visando conferir propriedades extras ao produto.

A tecnologia de aplicação de EEIs é de grau muito elevado, e o parque industrial se renova constantemente, sendo que o custo das máquinas é da ordem de milhão de

US\$/unidade. A necessidade de renovação ocorre porque, devido ao uso de derivados de cresol como solvente industrial, tornam-se necessárias tecnologias que minimizem os efluentes gasosos gerados e que atendam a limites de emissão cada vez menores estabelecidos por órgãos ambientais e pelo Ministério do Trabalho.

O poder calorífico dos solventes é recuperado por combustão catalítica e reaproveitado nos fornos de esmaltagem como forma de redução parcial do custo dos solventes da formulação que são perdidos durante o processo de esmaltagem.

2.2.6 Eficiência térmica dos processos de aplicação e cura de VEIs e EEIs

Os processos de envernizamento, normalmente realizados em estufas estacionárias, são grandes geradores de entropia, pois captam ar do meio ambiente, aquecem-no e o, insuflam dentro do corpo da estufa, mantendo esse fluxo de ar pelo tempo necessário à cura do material. Esses processos *batch* são mantidos por períodos de horas para cada lote de peças trabalhado. No caso de envernizamento em processo contínuo, a dinâmica de aquecimento se mantém, tornando-se contínuo o fluxo de peças dentro da estufa.

Os rejeitos para o meio ambiente se constituem em ar aquecido (até um máximo de 200°C) e em solvente evaporado *in natura* contido no verniz. A taxa de recirculação em processos bem regulados situa-se entre 20 e 50 trocas por hora, ou seja, o volume da estufa é trocado 20 a 50 vezes em uma hora.

Os processos de aplicação de esmaltes eletroisolantes por esmaltadoras são muito ineficientes em termos entrópicos devido aos altos fluxos de ar necessários durante o processamento. Os altos fluxos de ar são inerentes ao processo porque os solventes, em concentrações acima de 7% , formam misturas explosivas. É fato usual a ignição seguida de incêndio dentro de estufas de esmaltagem. Para se evitar que constantemente o EEI se incendeie durante o processamento, as esmaltadoras são dimensionadas para trabalhar com uma taxa de excesso de ar de no mínimo 10:1 (<http://www.mag.at/html/products.htm>) em relação à taxa de evaporação instantânea dos solventes. Conseqüentemente, toda a mecânica envolvida no sistema de circulação de ar é superdimensionada, levando a motores, ventiladores etc com potências instaladas muito superiores ao que é necessário para a simples polimerização dos esmaltes empregados.

Sob o aspecto entrópico, a queima catalítica é efetuada sob temperaturas entre 550 e 800°C (catálogo Katek). Embora haja reaproveitamento do calor, além do desperdício dos solventes que são derivados do petróleo e que correspondem a 65-86% da massa dos esmaltes utilizados, o calor gerado é jogado para o meio ambiente sem recuperação. Apesar do alto rendimento da queima catalítica, existe a geração de fumos presentes no gás eluído que sujam as interfaces de troca de calor obrigando a paradas para limpeza e manutenção.

2.3 O que são e para que são utilizados os vernizes de Cura UV/EB (VUVs)

Vernizes de cura UV/EB são compostos por oligômeros, monômeros ou diluentes reativos, fotoiniciadores e aditivos.

Os oligômeros são polímeros de baixa massa molecular, solúveis no diluente reativo, que contém cadeias insaturadas destinadas a reagir com o monômero reativo durante a exposição ao feixe de radiação ou de elétrons.

Os monômeros ou diluentes reativos são normalmente materiais contendo ligações insaturadas normalmente da família dos acrílicos, que são facilmente polimerizáveis sob o efeito de radiação UV/EB. Podem ser desde monofuncionais até polifuncionais, e devido a essa propriedade, serem selecionados de acordo com a reticulação a ser dada ao produto final.

Os fotoiniciadores são moléculas susceptíveis a ruptura por efeito de radiação que geram radicais livres com energia suficiente para dar início a polimerização dos grupamentos insaturados.

Os aditivos empregados em VUVs destinam-se a dar propriedades adicionais tais como cor, alastramento, resistência ao risco, aderência, podendo interagir em nível molecular ou não com a resina curada (KOLESKE, 2002).

2.3.1 Cura por radiação

A cura de revestimentos (tintas, vernizes, adesivos e selantes) por radiação é a conversão instantânea de uma formulação líquida de componentes de baixa viscosidade, aplicada sobre um substrato e exposta a uma fonte de radiação, em um sólido polimerizado e reticulado com propriedades decorativas ou funcionais (KOLESKE, 2002). Os revestimentos curados por radiação são essencialmente 100% sólidos. As formulações são isentas de VOC e se diferenciam dos demais por apresentarem apenas emissões fugidias de seus componentes durante o processo de cura industrial, resultantes do aquecimento do filme por efeito da exotermia inerente ao processo de polimerização.

As radiações utilizadas em processos industriais são fótons de luz ultravioleta (UV) ou a energia de elétrons acelerados na forma de um feixe (*electron beam* ou EB), embora *laser* e luz ou radiação visível também sejam utilizadas.

2.3.1.1 Radiação ultravioleta

A região ultravioleta do espectro eletromagnético compreende comprimentos de onda de cerca de 1 a 400 nanômetros, sendo dividida em faixas conhecidas como UV- vácuo ou UVV (100 a 200 nm), UVC (cerca de 200 a 280 nm), UVB (280 a 320 nm), UVA (320 a 395 nm) e uma região não precisamente definida entre UVA e luz visível, chamada UV-Visível ou UVVIs (400 a 450 nm). Ultravioleta C é a radiação muito utilizada em esterilização devido ao seu potencial germicida. A radiação UVB é a responsável em bronzeamento da pele e algumas aplicações médicas, mas a exposição prolongada causa queimaduras e câncer de pele. A radiação mais empregada na cura de revestimentos poliméricos tem comprimentos de onda entre 250 nm e 400 nm.

As fontes de radiação UV para cura podem ser de dois tipos gerais: lâmpadas de vapor de mercúrio e de vapor de xenônio. As lâmpadas de mercúrio são as mais empregadas, podendo ser de baixa, média ou alta pressão de vapor, respectivamente, 10^{-2} a 10^{-3} Torr, 20 a 100 Torr e de 10 a 100 atm (KOLESCHE, 2002). A potência da lâmpada é proporcional à pressão de vapor e referenciada em função do seu comprimento, em watts/cm. Outros compostos, em concentração da ordem de traços, podem ser agregados ao bulbo para alterar a transmissão espectral emanada pela lâmpada. Assim, lâmpadas de vapor de mercúrio puro têm pico de máxima energia em 365 nm. Se for agregado iodeto de gálio, o pico passa para 317 nm, enquanto a adição de iodeto de ferro aumenta a emissão de radiação com comprimento de onda em torno de 380 nm (GERMETEC, 2003). Os gases inertes como o xenônio têm a vantagem de não atacar os componentes da lâmpada. Além disso, as lâmpadas não necessitam de um período de aquecimento, como requerem as de mercúrio. Por outro lado, os gases inertes apresentam potenciais de ionização mais altos, comparados com metais. Assim, os elevados níveis de energia promovem um aumento de temperatura da lâmpada durante a operação atingindo valores superior às temperaturas apresentadas pelas lâmpadas de mercúrio, o que se converte em desvantagem no processo de cura.

As lâmpadas que contêm eletrodos, geralmente de tungstênio, quando energizadas com corrente elétrica formam um arco voltaico entre as extremidades do tubo, e o mercúrio contido no meio é vaporizado. Os átomos do vapor são ionizados e excitados pela colisão com elétrons

do arco. Os átomos excitados passam por vários estados de transição menos energéticos, e a energia é liberada na forma de fótons com comprimento de onda na região do ultravioleta.

Em lâmpadas que não contêm eletrodos (*electrodeless*), a vaporização e excitação do mercúrio e/ou outros materiais presentes no bulbo é obtida por exposição controlada à energia de microondas, resultando na emissão de radiação ultravioleta. As principais vantagens deste tipo de lâmpada em relação à convencional com eletrodos incluem, entre outras, a menor emissão de radiação infravermelha pelo bulbo, maior durabilidade e a possibilidade de se adicionar ao vapor uma variada gama de aditivos, incluindo haletos metálicos, uma vez que não há eletrodos para serem danificados por ataque químico (FUSION SYSTEMS CORPORATION, 2003).

2.3.1.2 Radiação EB ou feixe de elétrons

A radiação EB se constitui por um feixe de elétrons emitido a partir de uma única fonte. Diferentemente da radiação UV, a radiação EB é composta por partículas com massa e carga definida. Devido a sua pequena dimensão e a alta energia do feixe, os elétrons do feixe possuem um alto poder de penetração quando comparados com a radiação UV sendo absorvidos pela maioria dos materiais. São possíveis as mais diversas energias para os feixes de elétrons, mas nas aplicações destinadas à cura de revestimentos, feixes com energias entre 70 e 300 KeV são suficientes para promoverem o processo de cura dos materiais. Energias mais elevadas provocam a emissão de Raio X secundários, que implicam em maior blindagem do equipamento e tem uma penetração acima da requerida na cura de revestimentos.

Quando o feixe de elétrons atravessa o material a ser curado, ocorrem processos de colisão com os elétrons das moléculas do polímero. Essas colisões têm energia suficiente para remover elétrons das duplas insaturadas e gerar radicais livres que, na presença de insaturações promovem a reticulação do produto pelos conhecidos mecanismos de iniciação, propagação e terminação.

A intensidade do feixe de elétrons é determinada pela corrente do feixe que é descrita pela dose de radiação aplicada ao produto. Uma dose de um kiloGray é equivalente a absorção de energia de 1J/grama massa (KOLESKE, 2002).

A forma mais comum de aplicação do feixe sobre o substrato é por varredura, ou seja, os elétrons de alta energia são defletidos por um campo magnético de alta frequência de modo que uma janela de aplicação é recoberta de modo aproximadamente homogêneo.

A radiação gama produzida pelo decaimento do Cobalto 60 também pode ser utilizada para gerar feixes de elétrons, mas sua aplicação tem se restringido a irradiação de alimentos e para aplicações médicas.

2.3.2 Utilização de polímeros curáveis por UV como elementos de proteção superficial

Os vernizes de cura UV (VUVs) são materiais poliméricos normalmente destinados ao recobrimento de substratos sensíveis à temperatura e visam conferir, em ordem decrescente de importância, proteção ao risco, propriedades de barreira química à umidade e ao oxigênio e melhoria do acabamento superficial.

Trata-se de uma tecnologia recente, da década de 70, que está direcionada principalmente para aplicações específicas, como por exemplo o recobrimento de substratos termo-sensíveis, uma vez que a cura induzida por radiação ultravioleta ocorre à temperatura ambiente. Devido ao seu forte apelo ambiental e alta produtividade das linhas de produção, a tecnologia UV tem sido sugerida como alternativa às aplicações tradicionais, estabelecendo forte competição com as mesmas. Entretanto, VUVs não têm sido reportados como isolantes elétricos até o momento e o presente trabalho visa avaliar essa possível utilização de resina fotocurável a ser desenvolvida.

Para acelerar-se o processo de cura UV, necessita-se da adição de fotoiniciadores que são moléculas mais susceptíveis à ruptura por radiação UV, gerando radicais livres. Os radicais livres em contato com as duplas ligações insaturadas produzem então a iniciação da polimerização, sendo sucedida pela propagação de grupos em estado excitado por meio dos meros insaturados que promovem o crescimento da rede polimérica tridimensional e culminando na terminação da reticulação ou cura.

Diferentemente do mecanismo por UV, a cura por EB é obtida a partir da colisão com elétrons acelerados por meio de altas diferenças de potencial (DDP), normalmente entre 40 e 300 KV. Os elétrons que constituem o feixe EB (electron beam), além de serem mais energéticos do que os fótons de luz UV, têm um poder de penetração no filme polimérico

muito superior. Devido a isso, filmes de maior espessura podem ser curados com EB que forma radicais livres diretamente, sem a necessidade da presença de fotoiniciadores. A eliminação do fotoiniciador (FI) contribui para a redução de custo da formulação e elimina eventuais debilidades transmitidas ao polímero pela presença do mesmo no filme polimerizado. A distribuição entre vernizes EB e UV se faz pela presença ou não de FI todo verniz curável por EB pode sê-lo também por UV, bastando para isso que se acrescentem fotoiniciadores ao produto, e vice versa.

A possibilidade de aplicação a temperatura ambiente de um produto isento de solventes é uma vantagem quase que exclusiva dos vernizes de cura UV/EB o recobrimento de substratos sensíveis ao calor, os vernizes curáveis por radiação são quase que a alternativa exclusiva e não têm limitações aparentes de uso, podendo ser empregados inclusive sobre substratos, materiais orgânicos (madeiras, plásticos, entre outros). As maneiras de se aplicar o produto são várias, indo desde método de imersão até aplicação por rolos, cortinas, *silk screen* em atmosfera inerte ou não. Os produtos de cura UV estão sendo desenvolvidos para a tecnologia do pó, alguns produtos já estão destinados a esse segmento. A principal dificuldade de aplicação de produtos dessa tecnologia consiste em iluminar toda a região a ser envernizada, pois para que reajam, os vernizes têm que ser submetidos ao feixe de radiação o que pode ser complicado ou impossível em peças com dobras e rebaixos. Para casos como esses estão sendo desenvolvidos catalisadores catiônicos e aniônicos que prometem uma solução adequada, mas que ainda não se consolidaram.

A tecnologia UV/EB minimiza a agressão ao meio ambiente, pois reduz a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) e apresenta baixa toxidez e riscos de manuseio.

A grande vantagem desta tecnologia é o menor custo energético de aplicação e a baixa emissão de solventes, quando comparados às outras tecnologias. No caso dos VEIs, junta-se esses benefícios a maior produtividade devido à eliminação de uma etapa para a evaporação de solventes implicando em redução de custos industriais.

2.3.3 Características de segurança de VUV's

2.3.3.1 Inflamabilidade

Os vernizes de cura UV/EB, por empregarem diluentes reativos com ponto de ebulição elevado (é raro empregar-se monômeros tais como o Meta acrilato de metila (MMA) e o acrilato de etila (EA) como solventes, muito embora possam utilizados), apresentam ponto de fulgor acima de 37°C o que os classifica como não combustíveis, recaindo esse manuseio em classes de risco menos rigorosas no que tange à instalação industrial e às normas regulamentadoras .

2.3.3.2 Toxidez

No caso dos vernizes de cura UV, por serem os solventes reativos de alta massa molecular, as taxas de evaporação são reduzidas o que conduz a um ambiente fabril menos poluído do que nos casos anteriores. Os derivados acrilados não são considerados potencialmente carcinogênicos o que diminui sobremaneira os riscos no seu manuseio.

2.3.3.3 Formas de comercialização e modos aplicação de VUVs

Os vernizes de cura UV ou fotocuráveis são usualmente comercializados na forma líquida contendo 100% de material reativo. Muito embora seja altamente desaconselhável, na prática industrial é comum a adição de até 5% de solventes não reativos visando melhorar o alastramento do verniz. A maioria dos materiais disponíveis industrialmente é composta por resinas epóxi e poliuretanas acriladas diluídas com éteres e ésteres acrilados. Os grupos acrilatos, na presença de radiação EB ou na presença de fotoiniciadores e radiação UV sofrem polimerização com grande facilidade. Para as áreas elétrica de potência e eletrônica há uma patente (US Patent 4317858) para EEIs. Não há aplicação comercial conhecida.

Nas aplicações por UV, escolhe-se o fotoiniciador de acordo com o espectro de emissão de fonte de luz UV. A fotoiniciação pode se processar pelo mecanismo de radicais livres (que possui alta velocidade de reação) ou por mecanismo catiônico (de baixa velocidade de reação), em acordo com a velocidade que o processo industrial exija.

Estudos recentes (PEUTZFELDT, 1997) demonstram que nos processos de cura UV nunca ocorre a conversão total do diluente reativo, ficando parte dele retido na matriz

polimérica. Devido a isso os polímeros obtidos via radiação UV dificilmente atingem suas máximas propriedades previstas teoricamente. A maioria dos produtos curáveis por UV/EB é obtida a partir dos derivados de acrílicos, pois se sabe (RUIZ, 2002) que esses derivados, sob irradiação, são aqueles que apresentam a maior velocidade de polimerização, tornando factível a aplicação em processos industriais. Resinas com insaturações não acriladas (como, por exemplo, poliésteres insaturados) reagem muito lentamente tornando o processo economicamente inviável.

Para a cura de resinas por EB, visto que a energia do feixe de radiação é muito alta, torna-se desnecessário o uso de fotoiniciadores. Os radicais livres gerados pela decomposição dos fotoiniciadores no caso de radiação UV ou grupos insaturados em estado excitado no caso de EB se adicionam aos grupos insaturados e permanecem presos na matriz polimérica. As moléculas provenientes da decomposição do FI, por serem estranhas ao polímero, exercem uma contribuição negativa nas propriedades finais do produto sendo a origem de futuros ataques químicos. Sob o aspecto custo, os fotoiniciadores constituem a fração mais cara da formulação, mas não usá-los implicaria em utilizar-se de equipamentos EB que tem um custo de investimento uma ou duas ordens de grandeza superior aos equipamentos UV.

O conteúdo tecnológico empregado nos processos de cura UV/EB é bastante alto, empregando-se máquinas especializadas. O potencial poluidor dessa aplicação é muito baixo quando comparado às tecnologias empregadas na cura de VEIs e EEIs descritas anteriormente, visto que há somente emissões fugitivas de monômeros, provenientes do processo de cura e a geração de pequena fração de ozônio e de ar e, temperatura acima de ambiente, todos de pequeno impacto ambiental.

2.4 Polímeros de cura híbrida e suas aplicações

As tecnologias de cura híbrida estão sendo vistas hoje em dia como um desafio para o futuro (FISCHER, 2001). Na atualidade, existem poucas aplicações industriais para esta técnica que foi apresentada a partir de 2001 na área automotiva para aplicação em SMC (compósitos moldados em folhas). A tecnologia utilizada é fundamentada em um composto contendo grupos insaturados, hidroxilas em excesso estequiométrico e isocianatos disponíveis dentro de um mesmo produto e a inovação proposta reside no fato deste produto não possuir solventes que ataquem o substrato e que depois, durante a fase de cura térmica, não gerem bolhas devido à evaporação do solvente retido (BASF, 2001). O produto é primeiramente curado por UV e após isso se promove a elevação da temperatura da peça para que seja efetuada a reação dos grupos isocianato com as hidroxilas presentes no polímero que são convertidas a uretanos. As camadas de agregação são baixíssimas, da ordem de 1 a 2 μm de espessura, mas mesmo assim provêm a mesma proteção no que tange às propriedades mecânicas em relação a produtos de cura térmica exclusiva.

Em termos industriais não há outras aplicações dessa tecnologia anunciada nos meios de divulgação técnico-científica.

2.4.1 Características globais desejadas no produto a ser desenvolvido

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um produto que tenha características compatíveis com as de vernizes e de esmaltes eletroisolantes atualmente utilizados. Para tanto esse produto deve:

- a) apresentar-se na forma líquida;
- b) apresentar viscosidade e tensão superficial que permitam uma boa qualidade de aplicação sobre substratos metálicos;
- c) apresentar alta resistência à abrasão após a cura final. Essa propriedade é muito importante porque VEIs assim e EEIs são a etapa intermediária de produção de

eletroeletrônicos, e sofrem as conseqüências de processos de montagem posteriores. Nessas etapas, o revestimento tem que suportar o atrito contra outras partes do equipamento sem que haja remoção mecânica do polímero aplicado;

d) Apresentar rigidez dielétrica elevada e de acordo com as normas, e resistir a surtos de tensão sem permitir geração de arcos voltaicos, fuga de tensão ou corrente entre partes de equipamentos (ASTM D149-97a(2004)). Essa propriedade garante a isolação elétrica entre os componentes dos equipamentos elétricos.

e) Servir como barreira ao oxigênio e ao vapor de água. Os filmes poliméricos de VEIs assim como os EEIs formam uma camada de polímero pouco permeável ao oxigênio e à água. Com isso evita-se que o substrato venha a sofrer processos de corrosão ocasionados principalmente pela difusão da umidade através do polímero. Em regiões costeiras, esse problema se agrava, o que sobre maneira devido a atmosfera salina causa a redução da vida útil dos equipamentos eletroeletrônicos.

f) Apresentar baixa corrente de fuga mesmo em altas temperaturas. Diferentemente dos vernizes e tintas de uso diverso, os VEIs e EEIs têm que manter sua isolação elétrica (rigidez dielétrica) mesmo em altas temperaturas. Para os casos críticos, esse requisito implica em que o filme polimérico possa suportar picos de temperatura da ordem de 300°C ou trabalhar em regime contínuo de temperaturas da ordem de até 240°C sem perda de propriedades elétricas e mecânicas .

f) Apresentar vida térmica compatível com os produtos existentes atualmente. VEIs e EEIs devem garantir tempos de vida dos equipamentos da ordem de 20000 h de funcionamento em regime contínuo na temperatura para a qual estejam projetados. As classes de temperaturas reconhecidas por norma vão desde um mínimo de 105°C até um máximo de 240°C, conforme a classe do equipamento (ASTM D2307-01), ou seja, um equipamento de classe térmica 240°C deve ser capaz de funcionar por, no mínimo, 20000 h a essa temperatura em regime contínuo. Esta propriedade é estimada indiretamente por meio do levantamento da energia de ativação da reação de degradação.

Várias das características apresentadas, assim como outras complementares, são regidas por normas nacionais e internacionais (ASTM, NBR, JIS, DIN).

Da experiência industrial adquirida com VEIs e EEIs, sabe-se que somente é possível que se atinjam as propriedades previstas em normas se os polímeros reagidos

estiverem em graus de conversão ou cura próximos a 100%. Pequenos desvios nessa condição acarretam perda de propriedades imediatamente ou durante a estocagem dos produtos.

Por outro lado há uma série de estudos na literatura (PEUTZFELDT, 1997) que revelam que resinas de Cura UV raramente atingem uma conversão acima de 75% o que implica em que suas propriedades finais sejam sempre muito abaixo de suas propriedades teóricas possíveis. Devido a esse fato, definiu-se no início deste trabalho que o polímero tenha característica de cura dual, ou seja, que possa ser polimerizado por meio de radiação UV ou EB, mas que também possua grupos reativos adicionais que permitam cura complementar ativada por calor ou outro mecanismo de indução de reações químicas. Por questão de similaridade com os EEIs e VEIs existentes, optou-se por conferir a capacidade de cura térmica complementar pela introdução de grupos hidroxílicos adicionais capazes de reagir por transesterificação térmica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e métodos para síntese

3.1.1 Matérias-primas e equipamentos utilizados nas sínteses efetuadas

Foram sintetizados diversos poliésteres a partir das seguintes matérias-primas:

- a) Etileno glicol, dietileno glicol, procedentes da Oxiteno Ind. & Com. S.A.
- b) Propileno Glicol procedente da Dow Chemical Company.
- c) Metileno propileno diol, etileno butileno glicol, trimetilol propano, pentaeritritol procedentes da Perstorp Specialty Chemicals.
- d) Amino benzeno procedente da Bayer S.A.
- e) Monoetanol amina de procedência Rudnik Comércio de Produtos Químicos Ltda.
- f) Anidrido ftálico, anidrido maleico procedentes da Elequeiroz S.A.
- g) Ácido tereftálico de procedência Rhodiaco Indústrias Químicas Ltda.
- h) Hexano diol diacrilado de procedência Sartomer Company.
- i) Trimetilol propano tri alil éter, MPTA, Trimetilol propano di alil éter, pentaeritritol tetra alil éter, de procedência Perstorp Specialty Chemicals.
- j) Policat P-lítio de procedência Miracema Nuodex Indústria Química Ltda.
- k) Dibutil-dilaurato de estanho da ELF e TBTN de procedência E.I. Du Pont De Nemours.
- l) Hidroquinona de procedência Eastman Chemical Ltda.
- m) Darocur 1173, Irgacur 184 e Irgacur 2959 de procedência Ciba Especialidades Químicas Ltda.
- n) TMI e TMXDI de procedência Cytek.

Todos os materiais foram utilizados tal como fornecidos, sem sofrer processo de purificação adicional na síntese de diversos poliésteres por policondensação, de acordo com poliésteres imida, poliuretanos e poliimidas. Poliésteres foram sintetizados de acordo com

tecnologia bem conhecida (MAYERS, 1967). Poliesterimidas e poliuretanos foram sintetizados por “Know How” próprio adquirido na experiência profissional do autor.

Poliimidas foram sintetizadas de acordo com Nguyen (2000) e Ericsson (2000) e por “Know How” próprio.

Foram utilizadas relações estequiométricas e processos diversos de síntese, os quais constituíram um universo de 70 experimentos, repetiram-se os experimentos que resultaram em produtos bem sucedidos nos testes elétricos e que tiveram um processo reprodutível.

Para as sínteses de laboratório foram utilizados os seguintes equipamentos:

- a) Mantas de aquecimento com 2kW de potência.
- b) Balões de vidro de capacidade de 5 litros, 1 litro e 4 bocas.
- c) Condensadores tipo vigreaux com 400mm de empacotamento, 20mm de diâmetro e saída lateral para condensador.
- d) Condensador reto de 400mm de diâmetro externo.
- e) Termopares tipo J para medição de temperatura de topo do condensador e da massa reacional.
- f) Agitadores industriais com controle de velocidades.

3.1.2 Métodos de síntese e escolha das resinas base

Visando maximizar a probabilidade de obtenção de um produto com as características desejadas previamente definidas foram testadas modificações em polímeros da família dos poliésteres, poliésteres imidas, poliimidas e poliuretanos já conhecidos incluindo-se grupos insaturados para conferir potencialidade de cura UV/EB. Descartou-se, a priori, a inclusão de insaturações derivadas do ácido acrílico diretamente nesses polímeros porque estes têm um custo unitário muito elevado além de ser necessário um processo de síntese mais caro, filosofias essas incompatíveis com os objetivos finais deste trabalho.

Dentre os catalisadores de esterificação e transesterificação passíveis de utilização selecionaram-se o dibutil di laurato de estanho, o octoato de lítio e o titanato de tetrabutila, todos eles usualmente empregados industrialmente.

Dentre os fotoiniciadores a serem utilizados selecionaram-se o Darocur 1173, Irganox 2959 e Irgacure 184, que além de serem utilizados industrialmente, de acordo com informações de catálogo são os mais indicados para responder à radiação compatível com a faixa de comprimentos de onda de emissão da lâmpada UV do equipamento de teste disponível.

Agentes de ramificação fenólicos e melamínicos foram empregados para reagir com grupos hidroxila na fase de cura térmica. Aditivos foram utilizados para modificar a tensão superficial dos produtos e melhorar as propriedades de alastramento.

Poliésteres, poliuretanos e poliésteres imidas cobrem 90% do mercado hoje disponível para o revestimento de fios magnetos. Poliimidas também foram sintetizadas porque parecem ser um campo promissor (DANNING, 2000). As estequiometrias empregadas e o método de síntese foram adequados em função da evolução dos resultados de experimentos anteriores. A insolubilidade de algumas das resinas implicou no descarte do produto. Estão relatadas apenas as estequiometrias das resinas cuja síntese foi possível até a etapa de diluição.

Após a diluição a 50% em HDDA, todas as resinas apresentadas nas Tabelas 3.1 a 3.7 receberam 3% do fotoiniciador Darocure 1173 e subsequentemente foram aplicadas sobre placas de vidro com extensor para filmes de 40 μ m e submetidas à irradiação luz UV até atingir uma dose de aproximadamente 400 mJ/cm². Como critério de avaliação avaliou-se a presença de pegajosidade superficial imediatamente após a exposição a radiação. A presença de pegajosidade superficial implicou no descarte do experimento.

3.1.2.1 Poliésteres insaturados.

Os poliésteres foram obtidos a partir da policondensação entre ácidos, anidridos ácidos insaturados e glicóis, por síntese em massa tal como descrito em textos padrão (MAYERS, 1967), por aquecimento controlado. Procedeu-se a remoção dos subprodutos da reação de condensação por destilação azeotrópica em coluna “dean stark” a medida em que se formavam. Temperaturas de síntese inferiores a 210°C foram suficientes para garantir a esterificação nos níveis desejados graças ao uso de catalisadores à base de lítio para facilitar a reação álcool ácido. Garantiu-se por estequiometria a presença de um excesso entre 5 e 15% em massa de grupos hidroxila sobre o rendimento final de resina, possibilitando sua reação térmica posterior com outros grupos químicos. A agitação foi mantida em 60rpm durante o processo. A temperatura da massa foi controlada por controlador microprocessado com sensor de temperatura tipo J (ferro-constantan, -190 a 870°C).

Partiu-se da premissa que todas as resinas obtidas deveriam ser solúveis em concentrações de 50% no monômero insaturado hexanodiol di Acrilato (HDDA), que foi escolhido devido às suas boas qualidades como diluente reativo.

Nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 são apresentadas as estequiometrias das resinas que puderam ser sintetizadas até o final sem ocorrências especiais.

TABELA 3.1 – Formulações de poliésteres bem sucedidas

Composição VS Experimento	20	22	23	24	50
Hexano diol diacrilato	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV
Anidrido maleico			0,4900		
Hidroquinona técnica					0,0005
Anidrido tetrahidraftálico	0,4560	0,7600		0,7600	1,5200
Pentaeritritol	0,1360	0,1360	0,1360	0,1360	0,2720
Etileno glicol	0,1860	0,0620	0,0620	0,0620	0,1240
Policat P-Lítio	0,0010	0,0005	0,0005	0,0005	0,0010
Etil butil propanodiol		0,3600	0,3600	0,3600	0,7200

TABELA 3.2– Formulações de poliésteres bem sucedidas

Composição VS Experimento	50	74	75	76	77
TriAlil pentaeritritol		50%NV	50%NV	50%NV	50%NV
Hidroquinona técnica	0,0005	0,0009	0,0009	0,0013	0,0013
Anidrido tetrahidraftálico	1,5200	1,3831	1,3831	1,9594	1,9594
Pentaeritritol	0,2720	0,2475	0,2475	0,3506	0,3506
Etileno glicol	0,1240	0,1128	0,1128	0,1598	0,1598
Policat P-Lítio	0,0010	0,0009	0,0009	0,0013	0,0013
Etil butil propanodiol	0,7200	0,6552	0,6552	0,9282	0,9282

TABELA 3.3 – Formulações de poliésteres bem sucedidas

Composição VS Experimento	38	39	40	42	43	44	45	46	47	48
Hexano diol diacrilato	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV
Anidrido maleico				0,490		0,9800				
Hidroquinona técnica		0,0002					0,0005		0,0005	0,0005
Anidrido tetrahidraftálico	2,2800	2,2800	2,2800	0,760	1,5200		1,5200	1,5200	1,5200	1,5200
Pentaeritritol	0,4800	0,4800	0,4800	0,2720	0,2720	0,2720	0,2720	0,2720	0,2720	0,2720
Etileno glicol	0,1860	0,1860	0,1860	0,1240	0,1240	0,1240	0,1240	0,1240	0,1240	0,1240
Policat P-Lítio	0,0015	0,0015	0,0015	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
Etil butil propanodiol	1,0800	1,0800	1,0800	0,7200	0,7200	0,7200	0,7200	0,7200	0,7200	0,7200
TBC 85% em metanol			0,0016							
Anidrido ftálico				1,4800						

Resultados obtidos

As sínteses de poliésteres insaturados revelaram-se tecnicamente simples e reprodutíveis. Todas as estequiometrias acima conduziram a produtos solúveis em HDDA sendo diluídas a 50%NV. Receberam 3% de Darocur 1173 sobre a massa de resina e foram encaminhadas para etapa posterior onde sofreram teste cura UV.

Pré-seleção de materiais por meio de cura UV

De 21 amostras irradiadas com UV, constatou-se que apenas os experimentos 22 e 44 e suas repetições apresentaram ausência de *pega* superficial após a irradiação. Testes simples de dureza lápis indicaram resintência da ordem de 4H, sendo está compatível com a dureza de VEIs.

Os dois produtos aprovados com relação a *pega* superficial foram então testados eletricamente (descrição no item 4.4) para avaliação prévia de suas características como materiais eletroisolantes. Para tanto, receberam uma dosagem adicional de Darocur 1173 totalizando 4% de fotoiniciador sobre o peso total da amostra. Os vernizes assim preparados foram aplicados a 4 pés/min, com extensor de 50 μ m sobre placas de cobre de 30mm X 120mm X 1mm. Após isso foram irradiados com luz UV até atingir a dose de 400 mJ/cm². As placas de cobre foram cortadas em tiras menores, de 50mm X 15mm X 1mm e receberam aplicação de grafite coloidal para a montagem de eletrodos sobre os quais se efetuaram os testes preliminares de avaliação de tândelta ainda não descrito.

O valor de tândelta da primeira amostra começou a variar com 45-50°C, que é uma temperatura muito baixa e foi por isso considerada inadequada. A segunda amostra apresentou valores de tândelta estáveis até aproximadamente 100°C com características compatíveis com materiais eletroisolantes e foi selecionada para prosseguimento dos trabalhos.

3.1.2.2 Poliésteres imida

As resinas poliésterimídicas foram sintetizadas a partir da reação de todos os componentes no início da reação ou dividindo-se o processo em duas fases, efetuando-se a imidação após a síntese do poliéster. Temperaturas de síntese inferiores a 210°C foram suficientes para garantir a esterificação nos níveis desejados graças ao uso de catalisadores à base de titânio para facilitar a reação álcool ácido. A ciclização das imidas foi efetuada termicamente por efeito da temperatura. Garantiu-se por estequiometria a presença de um excesso de 3 e 5% em massa de grupos hidroxila sobre o rendimento final de resina, possibilitando sua reação posterior com outros grupos químicos. Catalisadores de transesterificação foram adicionados na medida do necessário. O processo de polimerização ocorreu por destilação azeotrópica dos subprodutos de reação à medida que se formaram.

No caso de obtenção de poliésteres imida a partir da síntese prévia de poliésteres insaturados, os mesmos foram sintetizados com excesso de grupos hidroxila da ordem de 8 a 15% em massa de modo a receberem a adição posterior de anidridos ácidos e de aminas para a formação de imidas.

Foram executadas primeiramente sínteses em massa onde, em todos os casos, houve polimerização da resina durante a policondensação quando a temperatura alcançou 200-205°C na fase de imidação. As mesmas reações foram executadas substituindo-se as cadeias

insaturadas por cadeias saturadas de massa e fórmula molecular semelhantes e não se constatou a ocorrência de polimerização durante a síntese. Dessa forma imaginou-se que a polimerização durante as sínteses ocorreu devido à presença simultânea de aminas e de cadeias insaturadas com provável ruptura e polimerização das duplas ligações e não por efeitos de relação estequiométrica. Processos de obtenção de poliimidas a partir anidridos insaturados e aminas reforçam essa possibilidade (“Know How” próprio).

Os procedimentos foram repetidos com as mesmas estequiometrias sintetizando-se o poliéster previamente e efetuando-se a imidação em uma segunda etapa. Repetiu-se o problema de polimerização dos produtos durante a síntese.

Mantendo-se as mesmas estequiometrias empregadas até então, os produtos foram sintetizados em meio solvente (normal metil pirrolidona e dimetilformamida). Constatou-se que a reação em meio solvente evitou a polimerização da resina durante a síntese. Sendo a presença de solventes incompatível como produto desejado, foram incluídos processos de extração por lavagem com solventes alifáticos segundo técnica apresentada em Jaconis (1996), seguidos por destilação e secagem sob pressão reduzida em baixa temperatura. A temperatura e pressão empregadas foram da ordem de 170 °C e de -20” Hg respectivamente. Nenhum dos métodos de separação de solventes empregado apresentou resultado satisfatório não se obtendo a eliminação total dos solventes. Os polímeros obtidos apresentaram aspecto pastoso, quase sólido, conforme mostrado na Figura 3.1.

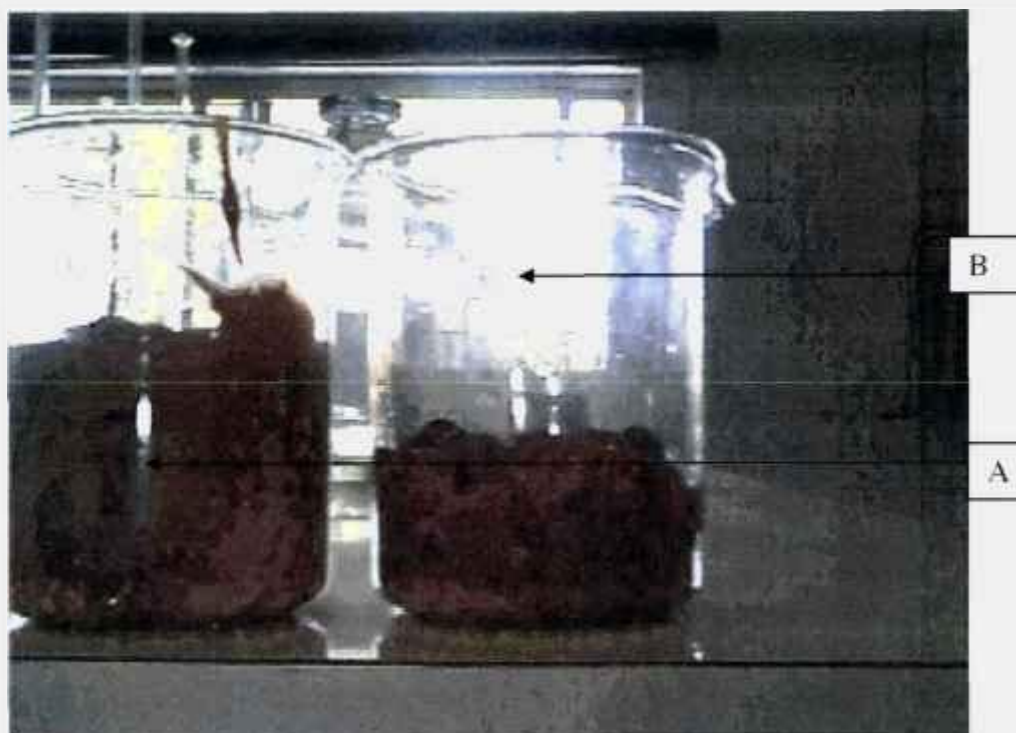


Figura 3.1- Resina poliésterimida insaturada antes e após extração parcial de solvente.

- A) Verniz poliéster imida a aproximadamente 70%NV
- B) Poliéster imida após a extração do solvente não reativo

Além das dificuldades para a extração do solvente, nenhuma das resinas obtidas após ter sido executado o processo de extração foi solúvel em HDDA. Descontinuaram-se os ensaios com poliésteres imidas.

3.1.2.3 Poliuretanos.

Os poliuretanos foram sintetizados em massa a partir da reação entre álcoois, polióis, glicóis insaturados e diisocianatos aromáticos, garantindo-se por estequiometria a presença de um excesso de 6 a 12% em massa de grupos hidroxila sobre o rendimento final de resina, tornando-a termicamente reativa com outros grupos químicos. Utilizaram-se catalisadores à base de estanho e de aminas terciárias para acelerar a reação isocianato-hidroxila em baixa temperatura.

Na Tabela 3.4 são apresentadas as estequiometrias das resinas que puderam ser sintetizadas até o final sem ocorrências especiais.

Resultados.

Todas as resinas obtidas foram solúveis em HDDA.

Não houve problemas de polimerização. Todas as resinas produzidas foram encaminhadas para a etapa posterior de cura UV.

Pré-seleção de materiais por meio de cura UV.

Todos os materiais sintetizados a partir da Tabela 3.4 foram diluídos a 50% em HDDA, receberam 3% de Darocure 1173 e sofreram o mesmo preparo experimental anteriormente descrito. Após irradiados observou-se *pega* superficial em todas as amostras. As duas melhores formulações necessitaram de doses superiores para que a cura superficial fosse considerada adequada. Além disso, testes simples de abrasão com lápis de dureza HB demonstraram uma baixa dureza e resistência à abrasão. Devido a esse dois fatores não se executou o teste de tandelta (descrito no item 3.4) e nenhuma formulação foi considerada adequada para prosseguimento dos ensaios.

TABELA 3.4 – Formulações de poliuretanos bem sucedidas

Composição VS Experimento	1	2	3	4	6	7
	kg	kg	kg	kg	kg	kg
TriAllil pentaeritritol	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV
Desmodur 44MS	0,1250			0,1250	0,2458	0,2458
Policat T-12	0,0760	0,0760	0,0760	0,0760	0,0015	0,0015
Hexano diol diacrilato	0,3810	0,3810	0,3810	0,3810	0,7490	0,7490
Tolueno diisocianato 80/20		0,0870	0,0870			

3.1.2.4 Poliimidas

A técnica empregada foi conforme sumarizado em (DANNING, 2000; ERICSSON, 2000; NGUYEN, 2000) a partir de aminas e isocianatos e anidridos ácidos. Os aductos imídicos foram projetados para ter baixa massa molecular de modo a apresentarem solvência em N-vinil pirrolidona (NVP) por ser este o solvente reativo recomendado à dissolução de imidas. A falta de solubilidade implicou no descarte do produto.

Nenhum dos aductos imida sintetizados foi solúvel em HDDA.

Resultados obtidos

A substituição do HDDA por NVP proporcionou solubilidade a todos os produtos sintetizados.

Pré-seleção de materiais por meio de cura UV

Todos os materiais sintetizados tomando-se por base as Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7 foram diluídos a 50% em NVP e sofreram o mesmo preparo experimental dos poliésteres. Durante a aplicação com extensômetro, percebeu-se que, devido à baixíssima tensão superficial do NVP, não foi possível obter filmes sobre a superfície do eletrodo. Ainda assim tentou-se a irradiação do material que não polimerizou mesmo com doses da ordem de 16000 mJ/cm^2 .

Em uma oportunidade experimental o produto foi submetido a cura EB com 40 kGy de dose. O produto apresentou-se pegajoso após a irradiação.

Nenhum material utilizado foi considerado apto para prosseguimento do trabalho.

TABELA 3.5 – Formulações de poliimidas bem sucedidas

Composição VS Experimento	8	9	10	11	12
Tolueno diisocianato 80/20	0,1740	0,1740	0,1740	0,1740	
N-Metil-2-Pirrolidona	0,3000	0,3000	0,4000		
Anidrido Maleico	0,1960	0,1960			
Hidroquinona Técnica		0,0000			
Anidrido Tetrahidraftálico			0,3040	0,3040	0,3040
DMF Dimetil Formamida				0,3900	0,3940
Monoetanolamina					0,1220
NVP	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV	50%NV

3.2 Preparação de eletrodos para testes elétricos

Todos os testes dos vernizes, à exceção do teste para medição da energia de ativação tiveram como base a montagem de eletrodos metálicos. Para tanto, chapas de cobre cortadas nas dimensões de 190 mm X 50 mm X 1mm, 50 mm X 50 mm X 1mm e 60 mm X 15 mm X 1mm foram numeradas.

Antes de cada preparo de amostra as placas de cobre foram decapadas por ataque ácido com solução aquosa de HCl 0,1 M por 10 a 15s , lavadas e secas com um pano limpo. A massa de cada placa e a espessura foi medida em vários pontos e os valores foram registrados.

A aplicação do verniz foi efetuada de dois modos distintos:

a-) Protegeu-se a superfície numerada com um plástico e fez-se a imersão das placas perpendicularmente ao verniz. Retiraram-se as placas do verniz lentamente e deixou-se que escorressem na posição vertical por 15 a 30 segundos. Colocaram-se as placas em posição horizontal, retirando-se o plástico da face protegida.

b-) Aplicou-se o verniz com extensômetro escolhido de acordo com a espessura de filme desejada.

Efetuuou-se a cura planejada de cada produto a ser analisado acordo com os ciclos recomendados na Tabela 3.8.

TABELA 3.8 - Ciclos de cura empregados na preparação de amostras

	Ciclo inicial	Ciclo complementar	Ciclo complementar
VEIAR (verniz de secagem ao ar)	Secagem ao ar por 24h		
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
EEl (esmalte eletro isolante)	Secagem ao ar por 1h	Secagem em estufa a 180°C/1h	Cura em estufa a 240°C/2h
UV501 (verniz de cura UV)		Cura por UV com 300 a 400 mW/cm ²	
UVT501 (verniz de cura dual)		Cura por UV com 300 a 400 mW/cm ²	Cura em estufa a 240°C/2h

Após o ciclo de cura empregado as peças foram pesadas e tiveram sua espessura medida mais uma vez.

3.3 Métodos de caracterização dos produtos

Todos os materiais selecionados sofreram ensaios de tandelta, rigidez dielétrica, resistência a abrasão, dureza e tiveram sua energia de ativação avaliada com vistas a sua classificação comparativa como materiais eletroisolantes. Tentou-se desenvolver uma esmaltadora híbrida, UV/Térmica, o que não foi possível por questões de segurança e de custo. Devido a isso foi necessário adaptar toda a metodologia de análise de produto para fazê-lo sobre superfícies planas. Essa adaptação consistiu na adaptação dos equipamentos de medida e na criação e adaptação de ensaios executáveis sobre superfícies planas. Em áreas específicas, Vida Térmica, houve necessidade de implementação de algoritmo (OZAWA, 1970; REICH, 1984a e 1984b) e de desenvolvimentos teóricos (FLYNN, 1992 e 1997) para utilizar os equipamentos disponíveis.

3.3.1 Tangente delta (tandelta)

Equipamentos elétricos e eletrônicos invariavelmente geram calor durante seu funcionamento e, dependendo do tipo e da aplicação, podem trabalhar desde temperaturas próximas à ambiente tal como em micro transformadores, até temperaturas de 200°C em regime contínuo, suportando transientes de até 300°C no caso de motores de alta potência. Em todo esse intervalo de temperatura, a função dos isolantes elétricos é evitar que haja fuga de corrente e tensão entre componentes quando o equipamento estiver energizado. Para que tal fato seja possível, é necessário que a constante dielétrica do material isolante, que na realidade depende da temperatura, não sofra variação significativa. Temperaturas da ordem de 200 ou 300°C estão acima da temperatura de transição vítrea da maioria dos polímeros que, submetidos a tensão elétrica, perdem suas características de isolamento. Além disso, temperaturas dessa ordem são altas o suficiente para induzirem reações de degradação, influenciando diretamente no ciclo de vida do produto.

O ensaio de tandelta (OLESEN, 1990) permite avaliar indiretamente o comportamento da constante dielétrica do material isolante em função da temperatura e consiste em submeter uma película de polímero a uma voltagem com frequência cíclica de 1 KHz e a uma diferença de potencial (DDP) de 1 V pico a pico em uma câmara com taxa de aquecimento constante. Neste ensaio, observa-se que para cada tipo de polímero e do grau de cura a ele aplicado a constante dielétrica passa a depender fortemente da temperatura e apresenta um crescimento exponencial. Observa-se que as correntes de fuga (também denominadas por perdas dielétricas (SEEBERGER, 1986) e a capacitância variam conjuntamente com o aumento de temperatura.

Princípio de funcionamento do equipamento para medição de tangente delta

Todo material dielétrico, quando em temperaturas abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g), tem seus dipolos elétricos com graus de liberdade de vibração restritos, pois, de acordo com as teorias de estatística quântica, quanto menor a temperatura de um corpo, menor é o nível de ocupação dos estados de mais alta energia. Na medida em que a temperatura se eleva, começam a ser ocupados modos de vibração de maior energia que permitem a reorientação dos dipolos elétricos contidos nas moléculas e que entram em

ressonância na frequência do campo eletromagnético aplicado. A corrente de fuga gerada por essa reorientação dos dipolos é medida e denominada perda dielétrica.

A tandelta de um material elétrico é obtida pela divisão do valor das perdas dielétricas pelo valor das perdas capacitivas, que são medidas por meio da corrente de fuga e da corrente capacitiva em um equipamento especial.

Com a elevação da temperatura, observa-se uma mudança de comportamento, da tandelta do material onde o valor da mesma evolui de um valor praticamente constante para um incremento exponencial. Se for traçada a tangente ao ponto de inflexão da curva e a reta horizontal traçada em uma perda referencial, normalmente 0,01D (JORGENSEN, 1992), obtém-se na intersecção das tangentes um ponto correspondente ao “onset” que é industrialmente e erroneamente reconhecido como “Tangente Delta” do material (Fig 4.10 e 4.11) .

Vantagens obtidas no uso desta técnica

Essa medida tem sido usada, nos últimos anos, como a principal ferramenta para se avaliar a qualidade da cura dos materiais produzidos em todo o mercado de fios magnetos em nível mundial.

Uma vez que o valor de tandelta é obtido a partir da divisão de duas grandezas de mesma dimensão, trata-se de um número adimensional que independe da espessura da camada agregada. Por independe de dimensões, o resultado do teste permite que se avalie a equivalência de condição de cura do mesmo material eletroisolante aplicado por diferentes meios e em diferentes espessuras, o que não seria possível se houvesse dependência explícita de medidas dimensionais. Na fabricação de fios magnetos, onde há variação de espessura de filme eletroisolante, essa medição permite qualificar tipos totalmente diferentes de produtos. A experiência demonstra que fios magnetos produzidos com valores tandelta fora de especificação apresentam problemas que vão desde a perda de propriedades elétricas e mecânicas durante a armazenagem até a ocorrência de curto-circuitos no processo de produção do usuário final.

A metodologia e os equipamentos empregados na produção de fios magnetos

Existem vários equipamentos disponíveis para esse fim, sendo aquele cuja configuração melhor permite que se façam adaptações é o modelo APTD da marca MAG (Fig. 3.2) que possui a capacidade de testar oito amostras simultaneamente. Esses equipamentos se constituem por uma câmara termicamente isolada com aquecimento controlado. O incremento de temperatura é linear em função do tempo, normalmente à taxa de aquecimento de 5°C/min.



Figura 3.2 – Equipamento para ensaios de tangente delta

Na preparação para o ensaio de fios esmaltados, se utilizam oito amostras, cada uma com um comprimento útil de aproximadamente 15 centímetros. As amostras são limpas com algodão umedecido com benzina retificada, e faz-se a decapagem de uma das extremidades de cada amostra, de forma a possibilitar o contato elétrico com a fase terra do equipamento. Após a limpeza das amostras, aplica-se uma fina camada de grafite coloidal (Fig. 3.3) sobre cada amostra de fio. Procede-se a secagem dessa camada de grafite que é efetuada com um jato de ar quente. Realiza-se a inspeção visual do revestimento para detectar possíveis falhas. Em caso de avarias na camada de grafite efetua-se o reparo e repete-se o ciclo de secagem.

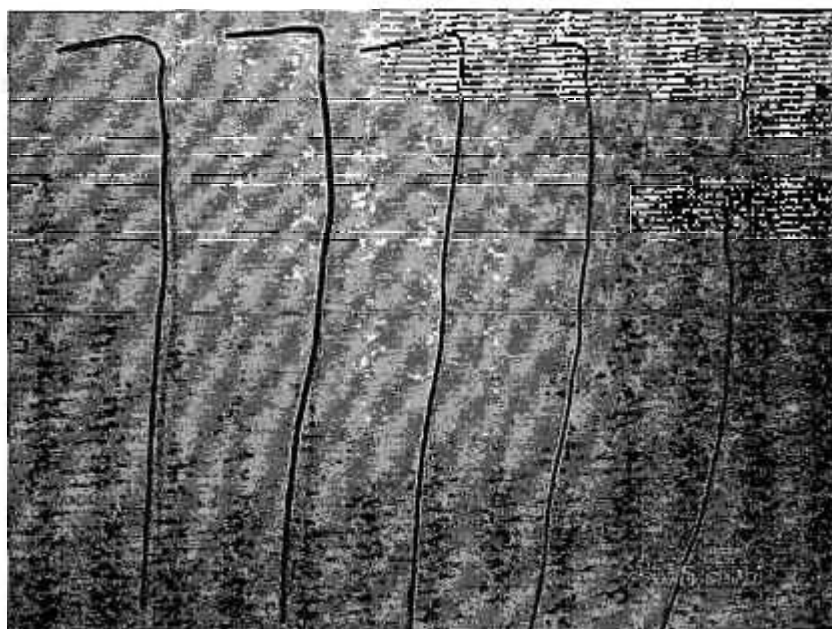


Figura 3.3 – Amostras de fio esmaltado preparadas para o ensaio de tandelta

As amostras assim preparadas são fixadas nas garras do aparelho pela ponta que foi decapada, e insere-se a parte da amostra recoberta com grafite em um rebaixo metálico contido no dispositivo (Fig. 3.4). O rebaixo é recoberto com uma placa metálica que permite o contacto eléctrico entre a amostra e o equipamento. Fecha-se o equipamento com uma tampa de modo a minimizar as perdas de calor (Fig. 3.5).

Uma segunda tampa de material isolante térmico, é colocada sobre o equipamento de modo a reduzir ainda mais as perdas de calor.

Liga-se o equipamento e seleciona-se o método de teste desejado. Quando a temperatura atinge a temperatura de corte do equipamento (300°C) ocorre o desligamento do mesmo. As curvas de tangente delta são traçadas durante do aquecimento.

Para cada tipo de esmalte encontra-se um traçado de δ característico.

Teoria

Para tornar claro a modelagem envolvida nessa propriedade, seguiremos a abordagem apresentada em Dielectrika (1956).

Suponha-se para tanto um meio dielétrico. Esse meio, quando submetido a um campo externo variável \mathbf{E} , apresentará um rearranjo de seus dipolos elétricos constituintes, orientando-os em direção contrária ao campo externo, respeitadas as flutuações permissíveis devido aos estados discretos de energia do sistema. A perda de aleatoriedade da distribuição dos dipolos gera um dipolo \mathbf{P} que é a resultante da soma dos dipolos existentes a cada instante.

Assuma-se que o momento de dipolo \mathbf{P} é composto por dois componentes $\mathbf{P1}$ e $\mathbf{P2}$ que sejam resultantes de processos distintos, sendo o primeiro proveniente do deslocamento da nuvem eletrônica e o segundo da alteração da orientação das moléculas dentro do meio material. Suponha-se também que esses dois momentos dipolares respondam diferentemente ao campo aplicado, onde $\mathbf{P1} = \mathbf{X1} * \mathbf{E}$ ($\mathbf{X1}$ é um tensor de polarização elétrico) que segue a mudança de orientação do campo elétrico sem atraso significativo, e que $\mathbf{P2}$ é representado por uma força do tipo viscosa que também se opõe à variação do campo.

Os cálculos a seguir tornam-se muito complexos se for mantida a forma vetorial. Então, é feita uma simplificação e se usa em substituição um modelo unidimensional para as variáveis P , $P1$, $P2$, $X1$ e $X2$. Assim sendo, pode-se reescrever o modelo para o momento dipolar $\mathbf{P2}$, cuja taxa de variação é proporcional ao volume não orientado como:

$$dP2/dt = (1/\tau) \cdot (X2 \cdot E - P2) \quad (1)$$

Reescrevendo:

$$dP2/dt + (1/\tau) \cdot P2 = (1/\tau) \cdot (X2 \cdot E) \quad (2)$$

Para $E = 0$, a solução da equação diferencial é

$$P2 = P0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (3)$$

Usando-se o método do fator de integração, pode-se supor a existência de uma função

$v(t)$ tal que

$$u(t) = v(t) \cdot P_0 \cdot \exp(-t / \tau) \quad (4)$$

sendo $u(t)$ solução da equação (2). Fazendo-se a substituição da equação (3) na equação (2) obtém-se:

$$\begin{aligned} dv(t) / dt \cdot P_0 \cdot \exp(-t / \tau) + v(t) \cdot (1 / \tau) \cdot P_0 \cdot \exp(-t / \tau) + \\ v(t) \cdot (1 / \tau) \cdot P_0 \cdot \exp(-t / \tau) = (1 / \tau) \cdot (X_2 \cdot E) \end{aligned} \quad (5)$$

Simplificando:

$$dv(t) / dt = 1 / (\tau \cdot P_0) \cdot X_2 \cdot E \cdot (\exp(t / \tau)) \quad (6)$$

Supondo-se uma função degrau unitário para E, efetuando-se a integração da equação

(6) tem-se:

$$v(t) = (1 / P_0) \cdot X_2 \cdot E \cdot (\exp(t / \tau) - 1) \quad (7)$$

Então:

$$u(t) = X_2 \cdot E \cdot (1 - \exp(-t / \tau)) = P_2 \quad (8)$$

Então o momento dipolar P é dado por:

$$P_1 = X_1 \cdot E \quad (9)$$

na qual

$$P = P_1 + P_2 \quad (10)$$

e finalmente

$$P = \{X_1 + X_2 \cdot (1 - \exp(-t / \tau))\} \cdot E \quad (11)$$

Para t tendendo ao infinito obtém-se:

$$P = \{X_1 + X_2\} \cdot E \quad (12)$$

Para o caso de campo alternado, ou seja $E = E_0 \cdot \exp(-i\omega t)$, reescrevendo-se a equação

(6) obter-se-á:

$$dP_2 / dt = (1 / \tau) \cdot (X_2 \cdot E_0 \cdot \exp(-i\omega t) - P_2) \quad (13)$$

na qual P_2 é uma variável complexa cuja solução é dada pela parte Real de P_2 .

Supondo-se P_2 da forma $P_2 \cdot \exp(-i\omega t)$ obtém-se:

$$-i\omega \cdot P_2 = (1 / \tau) \cdot (X_2 \cdot E_0 - P_2) \quad (14)$$

$$P_2 = \{1 / (1 - i\omega\tau)\} \cdot X_2 \cdot E \quad (15)$$

$$P = P_1 + P_2 = \{X_1 + X_2 / (1 - i\omega \cdot \tau)\} \cdot E \quad (16)$$

Porém, $D = E + \gamma \cdot P$, então:

$$D = \{1 + \gamma \cdot X1 + \gamma \cdot X2 / (1 - i\omega \cdot \tau)\} \cdot E \quad (17)$$

Pode-se reescrever a equação acima da forma:

$$D = (\varepsilon' - i\varepsilon'') \cdot E \quad (18)$$

na qual se conclui que:

$$\varepsilon' = 1 + \gamma \cdot X1 + \gamma \cdot X2 / (1 + \omega^2 \cdot \tau^2) \quad (19)$$

e que:

$$\varepsilon'' = \gamma \cdot \omega \cdot \tau \cdot X2 \cdot (1 + \omega^2 \cdot \tau^2) \quad (20)$$

Com isso prova-se que o campo de deslocamento elétrico é composto por dois componentes defasados em 90°, ε' e ε'' .

$$\varepsilon_0 = 1 + \gamma \cdot (X1 + X2) \quad (21)$$

Para $\omega = \infty$

$$\varepsilon_\infty = 1 + \gamma \cdot X1 \quad (22)$$

Pode-se escrever:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / (1 + i\omega \cdot \tau) \quad (23)$$

ou seja, a constante dielétrica do meio é uma função da frequência.

Para a aplicação desejada, a variável medida é a tangente delta (tandelta) que é, por definição:

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (24)$$

A constante ε'' é frequentemente denominada fator de perdas e o $\sin \delta$ é denominado fator de potência.

O ponto de inflexão da curva se relaciona com o tempo de relaxação da rede polimérica, e por isso é usado como referência (McCRUM, 1967).

Adaptação do equipamento e da metodologia existente

Hoje em dia, há equipamentos modernos do tipo DEA2970 da Dansk System que permitem a medição de $\tan\delta$ em polímeros e vernizes (RINALDO, 2004). Devido a indisponibilidade deste aparelho foi necessário adaptar um equipamento já existente de uso comum em fios magnetos para efetuar essa medida em vernizes aplicados sobre placas de cobre. O problema a ser resolvido era o fato de que o equipamento original foi desenvolvido para testar fios de cobre de secção circular, com diâmetros não superiores a 1 mm e não para analisar placas planas que é a geometria mais favorável para a irradiação com o equipamento de cura UV disponível.

Para tanto foi desenvolvido um suporte de medição de acordo com a Figura 3.6.

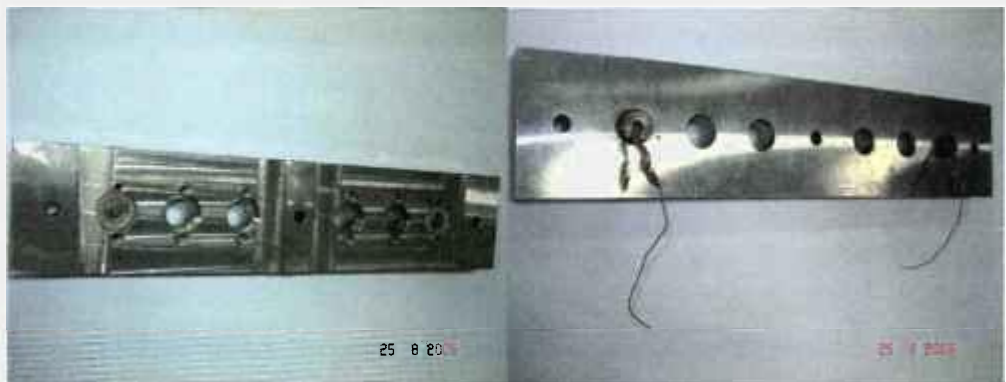


Figura 3.6 - Suporte para medição de $\tan\delta$ em eletrodos de geometria plana

O suporte assim construído permite que se estabeleça o contacto elétrico entre o isolante elétrico a ser avaliado e a parte inferior do equipamento por onde é conduzida a corrente de fuga induzida no polímero pelo campo eletromagnético. O número de contatos para efetuar as amostragens foi estabelecido experimentalmente. Constatou-se que para mais de dois pontos de amostragem, o equipamento não consegue executar medições simultâneas, ou seja, o equipamento está apto a medir duas amostras por corrida experimental. Por se tratar de uma medida delicada, a inclusão de mais pontos de medição de correntes de fuga interfere de algum modo nas resistências internas do equipamento e a corrente ultrapassa os limites de medição da ponte de Bridgestone interna ao equipamento.

Montagem experimental

Na Figura 3.7 pode-se observar a montagem experimental proposta neste trabalho para a medição de tandelta adaptada à nova geometria dos eletrodos.



Figura 3.7 - Montagem experimental do suporte de medição no equipamento e disposição dos eletrodos no mesmo.

Para este equipamento os eletrodos de cobre têm as dimensões de 25 mm x 59 mm x 1 mm. Após serem submetidas às condições de cura previstas na Tabela 3.8, a face do eletrodo que recebeu o polímero recebe uma janela com grafite coloidal que será responsável pelo contato elétrico com o suporte desenvolvido. O eletrodo assim constituído é um capacitor ao qual se aplica a tensão elétrica proporcionada pelo equipamento onde se mede o fator de perdas dielétricas e a capacitância do mesmo.

É de fundamental importância aqui o fato da tandelta do material ser um número puro que independe da espessura de camada e que suporta bem variações de geometria. Caso contrário necessitar-se-ia de maior rigor em relação ao controle da geometria dos capacitores e da espessura do filme.

Na figura 3.8 são mostrados os eletrodos sobre os quais serão efetuadas as medições de tandelta.



Figura 3.8 - Eletrodos de cobre com grafite coloidal aplicado para a medida de tanelta.

3.3.2 Resistência à degradação - Energia de ativação

A vida térmica e sua avaliação

A avaliação da vida térmica de qualquer tipo de produto (que pode ser desde um equipamento a um filme polimérico) é o mais trabalhoso e oneroso processo de caracterização de fios magnetos. No estabelecimento da vida térmica de VEIs e de EEIs, são utilizadas principalmente as Normas ASTM, DIN, NBR e JIS. Todas as normas são equivalentes entre si e se baseiam na estimativa isotérmica da energia de ativação da reação de degradação pelo modelo de Arrhenius. Nesses processos normalizados as amostras a serem avaliadas são inseridas em estufas com temperatura fixa e sofrem um processo de envelhecimento térmico. O tamanho da amostra, as temperaturas dos fornos e a duração dos ensaios são especificados no corpo da norma empregada. As estufas são utilizadas para acelerar o processo de envelhecimento das amostras a serem testadas, onde se tenta imitar as condições às quais os produtos poderão ser expostos durante sua vida útil.

Para EEIs, de uma maneira muito simplificada, preparam-se amostras com 10 corpos-de-prova de fio magneto de bitola 18AWG. Colocam-se os corpos de prova em uma estufa com temperatura definida por norma. Com frequência determinada, as amostras são retiradas da estufa e se determina a rigidez dielétrica de cada corpo-de-prova sob uma voltagem fixa definida de acordo com a espessura inicial do EEI. Enquanto não ocorrer a ruptura do corpo-de-prova, o mesmo é reconduzido a estufa para mais ciclos de exposição à mesma temperatura. Quando o isolamento se rompe, anota-se o tempo decorrido desde o início do ensaio até a ocorrência de falha no ensaio de rigidez. O ensaio é repetido até que todos os corpos-de-prova da amostra falhem no teste de rigidez dielétrica. Calcula-se o tempo médio de duração da amostra para esta temperatura. Repete-se o procedimento para um mínimo de três isotermas distintas. A partir dos resultados obtidos, gera-se um ajuste pelo método dos mínimos quadrados (MMQ), utilizando-se da equação de Arrhenius (ASTM D2307-01, 2001) e extrapolando-se a reta de MMQ até que haja intersecção com a reta de 20000 h. A intersecção entre essas duas retas determina a temperatura isotérmica para uma vida de 20000 h.

VEIs são testados de dois modos distintos, aplicados sobre EEIs ou independentemente aplicados sobre mantas de lã de vidro. Em ambos os casos se adota um critério de ruptura elétrico, ou seja, submete-se o corpo-de-prova a uma voltagem fixa periodicamente até o dielétrico se rompa e se avalia a distribuição dos tempos de ruptura em função das temperaturas de exposição, da mesma forma como no caso de EEIs.

Quanto mais alta a temperatura na qual se realiza um ensaio presume-se que menor seja a duração do mesmo. Porém, por determinação normativa, para que sejam considerados válidos os resultados, o ensaio de temperatura mínima não deve ter uma duração inferior a 5000 h, ou seja, sete meses de duração e o de máxima temperatura nunca inferior a 10 0h. Uma vez que, a priori, não se conhece qual é a temperatura de estufa que gera as duas condições acima, torna-se razoavelmente comum que se demore mais de um ano até a finalização dos testes. Por outro lado, o emprego de temperaturas muito elevadas de forma indiscriminada não é recomendado, pois quando essa prática é seguida ocorrem desvios de linearidade na etapa de análise estatística dos resultados o que na maioria das vezes invalida o ensaio. Recomenda-se que o diferencial entre as temperaturas empregadas não seja superior a 20°C (ASTM D2307-01, 2001).

O resultado do ensaio de vida térmica de um produto é resumido pela obtenção de dois parâmetros quais sejam, a energia de ativação da reação de degradação, segundo o modelo de Arrhenius, e a vida térmica estimada do produto em horas.

Um grande inconveniente dos métodos isotérmicos é o tempo excessivo de duração do ensaio e a imobilização de recursos, porque as estufas empregadas no envelhecimento das amostras são mantidas exclusivamente para esse fim. Como os ciclos de abertura da estufa para a retirada de amostras possuem períodos pré-determinados, toda a estrutura de teste, incluindo o recurso humano, fica sujeita à periodicidade do ensaio.

Devido à total incompatibilidade entre a duração dos testes e a dinâmica geração de experimentos, métodos não isotérmicos para avaliação da energia de ativação das reações de degradação foram desenvolvidos a partir da década de 60. Existe uma implementação (ASTM E698-05, 1995), que emprega o uso de técnicas termoanalíticas como calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG) para estimar energia de ativação das reações de degradação para compostos termicamente instáveis, mas ainda não há até o momento

nenhuma implementação estendida para a indústria de materiais eletroisolantes (BROWN, 1970; DOBKOWSKI, 1997; DOLLIMORE, 1992(a) e 1992(b); KRIZANOVSKY, 1978). Esta metodologia representa uma redução de meses para dias nos tempos de análise. Neste trabalho optou-se por estimar a energia de ativação da reação de degradação por termogravimetria e empregar os valores encontrados, quantificadores da resistência térmica dos materiais testados, sem uma imediata preocupação em correlacioná-los com a vida térmica tal como determinado pela metodologia descrita anteriormente. Presume-se com boa base que maiores energias de ativação implicam em maior estabilidade térmica.

O método normativo (isotérmico) para fios magnetos

Para o caso específico de fios magnetos (fios de cobre esmaltados), a norma ASTM D2307-01 (2001) determina que sejam preparados três conjuntos contendo 10 pares trançados de fio de cobre com diâmetro de 1,024mm esmaltado com uma camada de material isolante bem determinada. Os pares trançados são preparados com o auxílio de um aparelho de torção (Fig 3.9), onde são inseridos os fios (Fig 3.10) e posteriormente torcidos (Fig 3.11), sendo o número de torções e a tensão de enrolamento verificados de acordo com a norma NBR-6728, conforme especificações do fio esmaltado. Logo após a preparação dos pares trançados é feita a decapagem de duas pontas para permitir medições elétricas posteriores (Fig 3.11 e 3.12). Esses 10 pares são colocados em uma estrutura metálica (Fig 3.13).



Figura 3.9 – Equipamento para a torção de fios magnetos destinados teste de vida térmica



Figura 3.10 – Montagem do par trançado

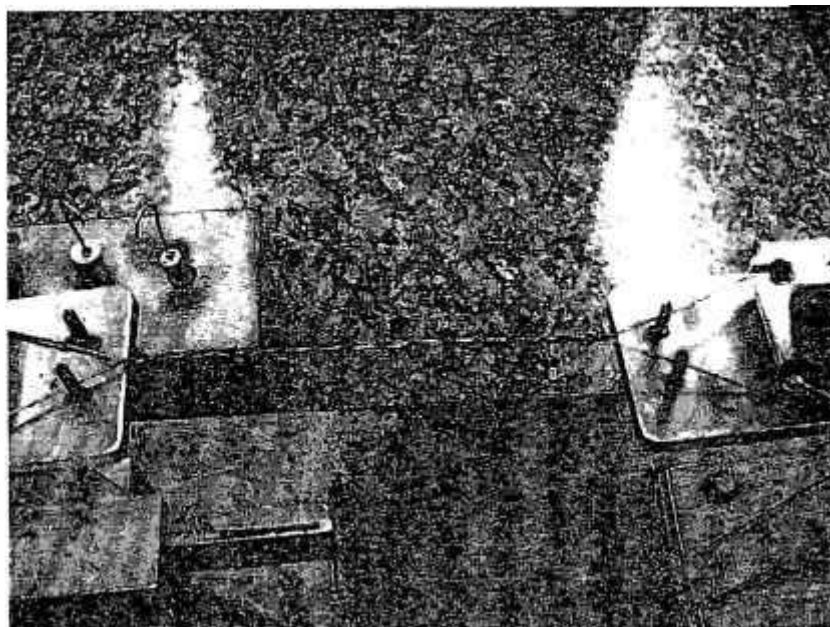


Figura 3.11 – Par de fios magnetos sendo trançado.

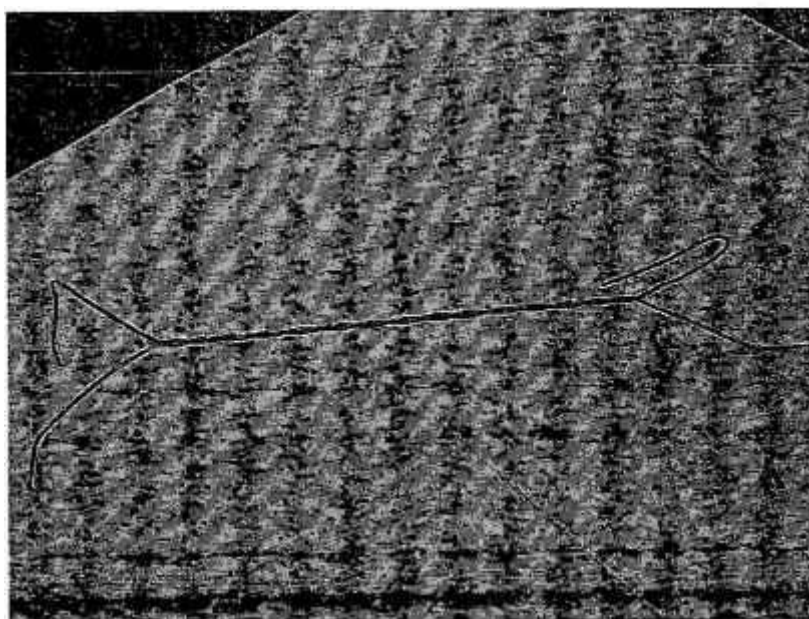


Figura 3.12 – Par trançado pronto.



Figura 3.13 – Porta amostras montado.

As estruturas são colocadas dentro de uma estufa com temperatura determinada. São realizados ensaios de degradação em três temperaturas distintas. Para cada temperatura de teste os tempos de amostragem são diferentes sendo o teste conduzido até a ruptura de todos os corpos de prova. Todos os cuidados necessários à execução desse teste podem ser encontrados em normas técnicas, por exemplo NBR-6728.

As estruturas acondicionadas na estufa são retiradas após o término de cada ciclo (não considerando a taxa de aquecimento ou de resfriamento da estufa nesta etapa de transição), e os corpos-de-prova são submetidos aos testes de rigidez dielétrica com tensão de corte pré definida para cada espessura de isolamento. Os corpos-de-prova que não rompem no testes retornam à estufa e os corpos reprovados são retirados da estrutura, sendo anotado o tempo decorrido até a ruptura.

Finalidade do Teste

Um dos fatores que mais afeta a vida útil de um fio esmaltado é a degradação térmica. As exposições recomendadas para as quais os corpos-de-prova devem ser submetidos representam os efeitos de deterioração acumulados que podem causar falhas em um fio esmaltado em aplicação. Fatores ambientais tais como: umidade, contaminação química e esforços mecânicos ou vibração podem resultar em falhas depois que o fio esmaltado tenha sido enfraquecido por degradação térmica. Por esta razão, a exposição a altas temperaturas é uma influência primária de degradação considerada neste método de ensaio.

Expressão dos resultados

O tempo expresso em horas até a ocorrência de falha de um corpo-de-prova é calculado tomando-se o tempo total de exposição dessa amostra até o último ciclo sem falha, adicionado da metade do tempo de exposição do ciclo em que ocorreu a falha. Quando todos os corpos de prova tiverem falhado na tensão de ensaio, a vida média é calculada para cada temperatura de exposição. Recomenda-se que a vida média seja uma média logarítmica, tendo o desvio padrão da mesma 95% de confiabilidade, podendo ser calculada usando-se os logaritmos dos valores de tempo. Para estes valores, uma indicação de exatidão dos tempos de vida média a cada temperatura de exposição pode ser obtida.

A avaliação pode ser representada graficamente, plotando-se a vida térmica (determinada como uma média logarítmica) dos corpos-de-prova, em função da temperatura de exposição. Neste gráfico os tempos de falha são plotados no eixo das ordenadas e as correspondentes temperaturas de exposição no eixo das abscissas.

Críticas ao método normativo

O método normativo avalia apenas o “stress” térmico sofrido pelo material desprezando o “stress” elétrico que é inerente ao funcionamento do equipamento.

Os testes de tangente delta que serão apresentados no item 4.5.1 demonstram de modo inequívoco que, a partir de temperaturas características para cada material e de sua respectiva condição de cura, a oscilação do campo eletromagnético induz a oscilação dos dipolos elétricos do meio polimérico, gerando correntes de fuga no dielétrico. Essas correntes de fuga podem produzir um mecanismo secundário de degradação que se sobrepõe a degradação induzida por efeito térmico. Com isso, o tempo de vida real de um produto seria afetado por dois e não apenas por um mecanismo de degradação o que implicaria em uma diminuição de sua vida térmica tal como simulada pelo método normativo. Desta maneira, pode-se supor que o ensaio normativo, nas condições em que é realizado, estabelece um limite superior para vida térmica do produto testado porque não leva em conta o efeito deletério das correntes de fuga existentes em casos reais.

Existe uma dependência entre o resultado do ensaio e a espessura da camada isolante que dá origem a um erro experimental que pode ser importante. De acordo com a norma ASTM D2307-01 (2001), são determinados um limite inferior e um limite superior para os valores de agregação para a espessura da capa isolante (esmalte) que pode chegar a aproximadamente 16% da camada de isolamento. Como a degradação térmica resulta em perda de massa, e o critério de seleção – rigidez dielétrica – depende da espessura e, portanto da massa do material, essa variação admitida por norma induz erros de avaliação e pode estimar vidas térmicas diferentes para um mesmo produto, se o mesmo for aplicado com espessuras diferentes.

Como na prática é difícil controlar com exatidão a agregação e a ovalização da camada de revestimento de um fio magneto, pode-se imaginar que este ensaio embute imprecisões difíceis de serem eliminadas. Essas imprecisões se refletem na etapa de validação estatística dos dados experimentais coletados, que muitas vezes tornam necessária a repetição dos mesmos com alongamento dos tempos de ensaio.

Seria fundamental refinar o modelo matemático, incluindo nele a informação de espessura da camada de isolamento para a obtenção de resultados mais exatos.

Teoria do método isotérmico

O estudo da cinética química da degradação de materiais, assim como em diversos campos da ciência, envolve a modelagem da cinética de degradação por equações diferenciais que podem ser normalmente resumidas a forma:

$$dx / dt = k(T) \cdot g(x) \quad (25)$$

em que:

x = Grau de avanço da reação ou equivalente

t = Tempo.

T = Temperatura.

$k(T)$ = Função da temperatura.

$g(x)$ = Mecanismo da reação em função de x .

Este modelo permite um tratamento matemático padronizado podendo ser reescrito na forma:

$$\int_{x_0}^{x_1} dx / g(x) = \int_{t_0}^{t_f} k(T(t)) \cdot dt \quad (26)$$

Modelagem do processo isotérmico

Nesse caso, por ser T constante, $k(T)$ também o é, e a integração do lado direito da equação (26) é imediata:

$$\int_{x_0}^{x_1} dx / g(x) = k(T) \cdot \int_{t_0}^{t_f} dt \quad (27)$$

Distintos processos isotérmicos, realizados a temperaturas $T_1, T_2 \dots T_n$, se efetuados entre idênticos limites de isoconversão x_0 e x_1 (OZAWA, 1970; FLYNN-WALL, 1966), podem ser representados na forma da igualdade:

$$\int_{x_0}^{x_1} dx / g(x) = k(T_1) \cdot \int_{t_{10}}^{t_{1f}} dt = k(T_2) \cdot \int_{t_{20}}^{t_{2f}} dt = k(T_3) \cdot \int_{t_{30}}^{t_{3f}} dt = \dots k(T_n) \cdot \int_{t_{n0}}^{t_{nf}} dt \quad (28)$$

No caso do teste normativo, os limites de isoconversão são garantidos pelo critério de ruptura elétrico estando implícito que os materiais testados rompem ao atingirem o mesmo grau de conversão.

Considerando $\int_{t_{ei}}^{t_{ef}} dt = \Delta t_k$ e aplicando-se o logaritmo neperiano (ln) em ambos os lados

da igualdade (28) obtém-se:

$$\ln \int_{x_0}^{x_1} dx / g(x) = \ln(k(T_1)) + \ln(\Delta t_1) = \ln(k(T_2)) + \ln(\Delta t_2) = \ln(k(T_3)) + \ln(\Delta t_3) \dots = \ln(k(T_n)) + \ln(\Delta t_n) \quad (29)$$

Fixados os limites de isoconversão, observe-se que a cada temperatura T_k corresponde um intervalo de tempo Δt_k . Existem diversos modelos que representam a função $k(T)$ bem como diversas funções aproximadoras para a avaliação numérica das integrais de temperatura correspondentes, que foram apresentados sistematicamente por FLYNN (1997).

Se na igualdade da equação (29) forem fixados os limites de isoconversão entre x_0 e x_1 , o que torna a respectiva integral constante, e usando-se o modelo de Arrhenius onde $k(T)$ é substituído por $A \cdot \exp(-E/R \cdot T)$ pode-se escrever:

$$C = \ln(A) - E/(R \cdot T_1) + \ln(\Delta t_1) = \ln(A) - E/(R \cdot T_2) + \ln(\Delta t_2) = \ln(A) - E/(R \cdot T_3) + \ln(\Delta t_3) = \dots \dots \dots \ln(A) - E/(R \cdot T_n) + \ln(\Delta t_n) \quad (30)$$

No caso da igualdade, cada um dos termos pode ser escrito na forma de uma equação linear do tipo $r \cdot X_i + s = Y_i$, onde :

$$-E/R = r, \quad C - \log(A) = s, \quad 1/T_i = X_i \quad \text{e} \quad \ln(\Delta t_i) = Y_i \quad (31)$$

e essa igualdade pode ser resolvida pelo uso do MMQ.

Determinação da energia de ativação pelo método não-isotérmico

Conforme descrito anteriormente, se o ensaio for conduzido em temperaturas mais altas, maiores serão as taxas de perda de massa e, conseqüentemente, menores os tempos de duração do ensaio, pois é previsível que a perda de massa dependa exponencialmente da

temperatura. Portanto pode-se explorar o compromisso entre essas variáveis submetendo-se os produtos a serem avaliados a diferentes taxas de aquecimento constantes e diferentes entre si.

Os métodos não-isotérmicos à taxa de aquecimento constante que empregam equipamentos de alta precisão tais como DSC ou TGA são os mais conhecidos atualmente, porque as mesmas podem ser programadas com grande precisão, usualmente compreendidas entre um e 20°C/min. Nos equipamentos mais modernos é possível alcançar temperaturas de forno de até 2800°C. Taxas de aquecimento muito altas podem provocar o aparecimento de atrasos entre a temperatura da amostra e a temperatura da referência levando a resultados imprecisos. Obtêm-se a energia de ativação da reação de degradação a partir das medições da perda de massa normalizadas para cada processo térmico, por meio de cálculos matemáticos específicos.

Uma vez que a degradação de um produto segundo o modelo de Arrhenius depende linearmente do fator de frequência e exponencialmente da energia de ativação, pode-se inferir que quanto maior a energia de ativação de um produto maior será sua resistência à degradação térmica. Quando se tratarem de produtos da mesma família química e da mesma forma física, não se prevê uma grande dispersão nos valores do fator da frequência, e a energia de ativação pode responder unicamente pela vida térmica de um produto, supondo-se que o equacionamento represente adequadamente os modelos reais (FLYNN, 1995; GALWEY, 2002 e 2003(a)).

Selecionou-se a análise por termogravimetria porque EEIs apresentam massa residual até 600°C, acima do limite de temperatura do equipamento DSC disponível que é de 500°C. Além disso na técnica calorimétrica DSC, a degradação é avaliada pelo calor de reação, que é um dado indireto, podendo conduzir a resultados menos precisos.

Teoria do método não-isotérmico

No método não isotérmico ou dinâmico, as integrais de temperatura não podem ser simplificadas, mantendo sua forma original (ver apêndice 1):

$$\int_{x_0}^{x_1} dx / g(x) = 1 / \beta_1 \cdot \int_{t_0}^{t_1} k(T_1) \cdot dT_1 = 1 / \beta_2 \cdot \int_{t_0}^{t_1} k(T_2) \cdot dT_2 = \dots 1 / \beta_n \cdot \int_{t_0}^{t_n} k(T_n) \cdot dT_n \quad (32)$$

Uma vez que o primeiro termo não pode ser calculado devido ao desconhecimento do mecanismo de reação, a priori, a solução numérica usual nesses casos consiste na linearização das integrais contendo o termo $k(T)$ e posterior aplicação do método dos mínimos quadrados na determinação do parâmetro E . Essa foi a solução originalmente proposta por Ozawa (1970) e Flynn-Wall (1966).

Em processos não isotérmicos à taxa de aquecimento constante, Ozawa aproximou a integral $\log_{10}[(R/E) \cdot \int_0^{T_f} \exp(-E/(R \cdot T)) \cdot dT]$ pela função $-2.315 - 0.4567 \cdot E/(R \cdot T)$. Os valores de A e E são específicos para cada material e condição experimental correspondente (DOYLE, 1966)

Contribuição ao método não isotérmico excluindo-se as linearizações

Em todos os modelos propostos até a presente data (WANJUN, 2003), sempre é efetuada a linearização das integrais de temperatura antes de sua resolução.

A contribuição original dada no presente trabalho ao cálculo das integrais de temperatura consiste no fato de que a igualdade (53) pode ser reescrita na forma diferencial abaixo (Apêndice 1; JANSEN, 2005)

$$[k(T_1) / \beta_1] \cdot dT_1 = [k(T_2) / \beta_2] \cdot dT_2 = \dots [k(T_n) / \beta_n] \cdot dT_n \quad (33)$$

Uma vez que o termo em $g(x)$ não agrega nenhuma informação adicional, visto que se desconhece, a priori, o mecanismo de reação, desprezou-se o primeiro termo da igualdade. Os termos da igualdade (54) podem ser rescritos combinando-os 2 a 2 (C_2^n) na forma do sistema de equações:

$$dT_2 / dT_1 = (\beta_2 / \beta_1) \cdot [k(T_1) / k(T_2)] \quad (34)$$

$$dT_3 / dT_1 = (\beta_3 / \beta_1) \cdot [k(T_1) / k(T_3)] \quad (35)$$

$$dT_3 / dT_2 = (\beta_3 / \beta_2) \cdot [k(T_2) / k(T_3)] \quad (36)$$

.....

$$dT_n / dT_1 = (\beta_n / \beta_1) \cdot [k(T_1) / k(T_n)] \quad (37)$$

Cada uma das C_2^n equações diferenciais dT_k / dT_l contidas nesse sistema pode ser integrada na variável independente na forma:

$$\int_{T_{li}^E}^{T_{ki}^C} dT_k = \int_{T_{lf}^E}^{T_{kf}^C} (\beta_k / \beta_l) \cdot [k(T_l) / k(T_k)] \cdot dT_l \quad (38)$$

onde as temperaturas T_{li}^E e T_{lf}^E são os valores experimentais obtidos a partir dos dados termogravimétricos, correspondentes aos limites de integração da variável independente, T_{ki}^E é um dos valores experimentais de limites de integração da variável dependente e T_{kf}^C é o valor de temperatura calculado algoritmicamente por integração numérica para um dado valor do parâmetro E . O valor desejado de E^C é obtido por cálculo iterativo até que haja convergência entre o valor T_{kf}^C e o valor experimental T_{kf}^E para sucessivos valores de E . A partir desse tipo de condição inicial, para cada par de processos β_k e β_l , pode-se calcular o valor de E , de modo iterativo, da mesma maneira.

As equações (34) a (37), por serem a solução teórica da igualdade (33), estão isentas de erros de modelagem por aproximações, estando sujeitas apenas aos erros numéricos das rotinas de integração que forem empregadas. Essas mesmas equações, nas faixas de temperatura onde são usualmente empregadas - longe do zero absoluto - podem ser integradas numericamente sem dificuldades excepcionais por meio de métodos numéricos bem estabelecidos como o de Runge-Kutta, por exemplo.

3.3.3 Rigidez dielétrica (RD)

A rigidez dielétrica é uma medida da qualidade de um material como isolante elétrico e, quanto maior seu valor, melhor é capacidade de isolamento elétrica de um produto. A implicação direta é que quanto maior a RD, requer-se uma menor espessura de camada isolante, com redução de tamanho, custo e aumento da dissipação de calor. É definida pela máxima voltagem requerida para produzir a ruptura do dielétrico que permite a passagem de corrente de curto circuito e é usualmente expressa em V/mm.

Existem dois procedimentos básicos que podem ser usados para determinar a rigidez dielétrica de um isolador, denominados por *short-time* e procedimento lento. Os dois métodos utilizam a mesma preparação de amostra, que consiste na montagem de dois eletrodos imersos em ar ou óleo tendo na interface o material a ser testado. No método *short-time*, aplica-se a tensão elétrica a uma taxa de elevação constante de zero V até a ruptura do dielétrico. No método lento, aplica-se taxa de ascensão de voltagem a partir de 50% da tensão de ruptura determinada pelo método *short-time*. A tensão é aumentada em incrementos iguais e mantida por um período de tempo especificado até que ocorra a ruptura do dielétrico. O teste pode ser executado em óleo para impedir a formação de arco voltaico.

Fios magnetos são ensaiados pelo método rápido em equipamentos especializados que promovem a elevação de tensão à taxa de 500 V/s e que registram a tensão na qual ocorre a ruptura do material dielétrico (ASTM D149-97a(2004)). Como a espessura de isolante depositado sobre o condutor é conhecida, avalia-se a tensão de ruptura por unidade de medida.

A metodologia e os equipamentos usualmente empregados em fios magnetos

No ensaio de rigidez dielétrica são preparados três corpos-de-prova a partir de amostras de aproximadamente 250 mm de fio de cobre esmaltado sem avaria. Os eletrodos são obtidos a partir da torção de um par de fios em equipamento especializado sob tensão controlada, e com número de torções definidas de acordo com o diâmetro do fio esmaltado conforme norma NBR13953. Depois de torcido (Fig 3.13), o fio é condicionado em estufa, onde ficará por cerca de 15 minutos sob temperatura igual à sua classe térmica. Decapa-se uma das extremidades da amostra a ser ensaiada de tal forma que se possibilite o contato elétrico (Fig

3.14). Com a utilização de um aparelho de medida de rigidez dielétrica (Fig. 3.15), aplica-se uma tensão crescente até o rompimento da camada isolante.



Figura 3.14 – Amostra de par trançado submetido ao ensaio de Rigidez Dielétrica



Figura 3.15 – Medição de Rigidez Dielétrica, com corte automático na tensão de ruptura, expressa em KV

Adaptação para medidas sobre superfícies planas

Uma vez que todas as amostras serão geradas por aplicação dos revestimentos sobre superfícies planas foi necessário criar um suporte para a medição de RD adequado a esse tipo de superfície. Ensaios de ruptura dielétrica em equipamentos eletrônicos normalmente são realizados em corrente contínua (DC).

Optou-se por conduzir o ensaio em DC.

Para efetuar o teste de ruptura em tensão DC em corpos-de-prova que suportaram a pressão de mola do suporte apresentado na Fig 3.16, utilizou-se o Insulation Tester marca Hooks, 40kV. Nas amostras que entraram em curto circuito devido ao rompimento do dielétrico por pressão excessiva da mola do suporte (que é normalizada), utilizou-se como instrumento de medição o digital Insulation Tester marca Yokogawa, modelo 2426A, 250/500/1000V.

Na Figura abaixo é apresentado o suporte desenvolvido para a medição de RD.



Figura 3.16 - Suporte para a medição de RD de filmes dielétricos aplicados sobre superfícies planas

3.3.4 Resistência à abrasão

A resistência à abrasão é a capacidade de um filme resistir à degradação por atrito, quando este é exercido por fricção mecânica contra objetos duros e rugosos havendo concomitante dissipação de energia pela superfície degradada. É medida por comparação de desempenho contra padrões.

Em vernizes e tintas em geral, esta propriedade é determinada friccionando-se uma pasta abrasiva de características bem definidas, sob pressão e número de ciclos controlados, sobre a superfície da amostra a ser avaliada. A resistência à abrasão é determinada pela perda de massa, volume ou espessura do corpo-de-prova (ASTM D1242-01, 2001). Às vezes se utilizam medidas indiretas, p.ex. brilho, para se avaliar o grau de ataque ao substrato promovido pelo ensaio.

Para EEIs aplicados sobre fios cilíndricos, a determinação é feita por um equipamento especializado que aplica um esforço cortante crescente até a ruptura do filme e o estabelecimento de contacto elétrico.

Para VEIs não há um ensaio específico aplicável.

A resistência à abrasão de polímeros pode ser alterada pela inclusão de modificadores de propriedades superficiais ou de agentes de ramificação e catalisadores.

A metodologia e os equipamentos usualmente empregados em fios magnetos

Para fios magnetos são utilizados equipamentos normalizados tal como apresentado na Figura 3.17. A norma ASTM D1242-01 (2001) determina que sejam utilizados como amostra fios esmaltados sem ávarias ou danos mecânicos com aproximadamente 250 mm de comprimento. Como preparação, faz-se inicialmente a limpeza da amostra utilizando um pano ou algodão seco e após essa etapa faz-se a decapagem de uma das extremidades do fio permitindo que o mesmo seja energizado. Limpa-se a faca de raspagem do aparelho de resistência à abrasão unidirecional (limpeza igual à da amostra) e prende-se a extremidade decapada do fio na garra giratória do dispositivo. A seguir passa-se a amostra por cima do guia, de forma lisa e firme, prendendo-a na alavanca que sustentará o corpo-de-prova esticado

em cima do guia. Verifica-se na ASTM D1242-01 (2001) o peso médio e o peso mínimo, de acordo com a bitola e o grau de isolamento do fio ensaiado e adiciona-se sobre o braço que prende o suporte de agulha 90% do peso mínimo da amostra a ser ensaiada. Abaixa-se o dispositivo raspador sobre o botão de funcionamento até que o suporte da agulha encoste sobre o fio esmaltado (Fig. 3.17).

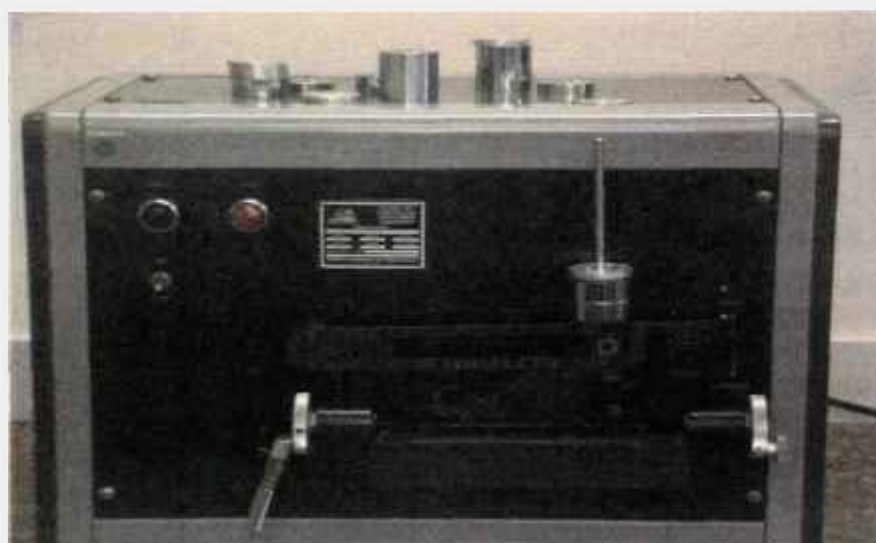


Figura 3.17 – Equipamento para medição de resistência a abrasão de fios magnetos

Liga-se o dispositivo de raspagem que então atrita a faca contra o fio esmaltado a uma velocidade de aproximadamente 400 mm/min, estando estabelecido um diferencial de tensão de 7,5 V entre o condutor de cobre da amostra e a agulha do equipamento. O ensaio prossegue até que a agulha rompa o material dielétrico e provoque o contacto entre a faca de raspagem e o condutor de cobre, momento esse em que o ensaio é interrompido. Anota-se o espaço percorrido na escala do equipamento e gira-se a amostra em aproximadamente 120°. Repete-se o ensaio. Este teste é feito em ângulos de 0°, 120° e 240° no mesmo corpo-de-prova (Fig 3.18).

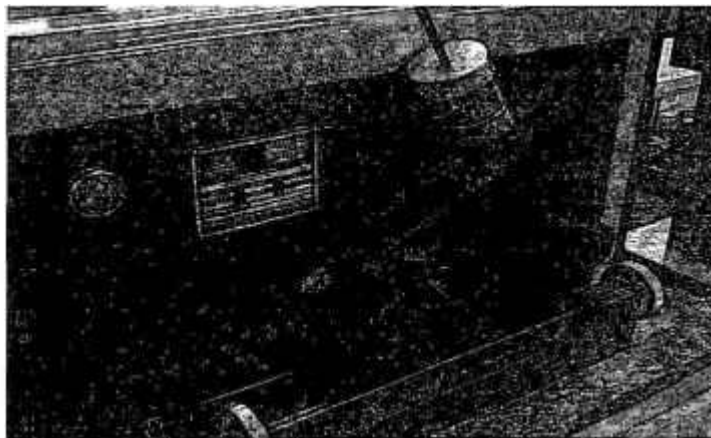


Figura 3.18 – Montagem com fio magneto.

Faz-se a média dos valores encontrados e se multiplica pelo peso médio aplicado, obtendo desta forma o valor médio do ensaio. Refaz-se os cálculos para o peso mínimo. Os valores encontrados são comparados contra padrões normativos que definem o mínimo valor aceitável por tipo de fio magneto.

Adaptação do equipamento para medição de abrasão

Ao invés de usar-se métodos indiretos de medição de resistência à abrasão, tal como utilizado em tintas, optou-se por adaptar o equipamento utilizado para testar a resistência à abrasão de fios de cobre esmaltados (Fig. 3.17) conforme Norma NBR-13953, efetuando-se algumas modificações.

Na figura 3.19 observa-se a inclusão de uma base para a fixação da amostra em placa de acrílico transparente de dimensões de 190 mm X 65 mm X 10 mm. Sobre esta placa são encaixados os eletrodos de cobre envernizados com os produtos em teste dos quais se deseja avaliar a resistência à abrasão. Os eletrodos têm dimensões de 190 mm X 40 mm X 1mm. Em substituição à faca de raspagem, inseriu-se uma ponta de prova para efetuar a raspagem mecânica do revestimento tal como apresentada nas Figuras 3.20 e 3.21 que foi parafusada no braço do equipamento.



Figura – 3.19 Montagem para medida em eletrodo



Figura 3.20 – Agulha para raspagem de filmes em placas planas



Figura 3.21 – Montagem para medida em eletrodo

A placa de cobre revestida com a amostra a ser analisada é inserida em um rebaixo na placa de acrílico e conectada eletricamente ao equipamento.

Abaixa-se o braço do equipamento e se inicia a raspagem do substrato (Fig. 3.22). O peso suportado pelo filme aumenta à medida que o braço avança da direita para a esquerda.



Figura 3.22 – Início do ensaio

No momento em que ocorre a ruptura do filme, se estabelece o contacto elétrico entre a placa de cobre e a agulha de raspagem e o teste é interrompido para a tirada de dados (Fig 3.23).



Figura 3.23 – Término do ensaio

Calibração do equipamento:

Uma vez que as constantes mecânicas do equipamento foram todas alteradas devido à inclusão de pesos adicionais no sistema de medição, foi necessário encontrar a equação do equipamento e calibrá-lo de acordo com sua nova configuração. Cabe frisar que os valores obtidos são relativos a apenas este conjunto experimental, ou seja, os valores obtidos por este equipamento não são reproduzíveis em outros equipamentos, a não ser que a mesma ponta de prova seja transferida e o processo de calibração seja refeito. No entanto, para a determinação de grandezas relativas entre tensões de corte, que é o que se necessita, o método é reproduzível.

Um cuidado tomado foi o de selecionar uma ponta de prova de material muito duro que não sofra abrasão por repetição sucessiva da raspagem da superfície do cobre.

3.3.5 Dureza

Caracterizar a dureza de materiais geralmente significa avaliar a resistência a deformação. Em metais esta propriedade mede a resistência que o mesmo oferece a deformação permanente.

A medida de dureza em cristais é avaliada comparativamente contra padrões, e em metais, por medição de uma deformação permanente sob uma força conhecida.

Em VEIs e EEIs são comuns as comparações contra materiais referenciais (dureza lápis) e por avaliação indireta do módulo de Young (dureza König).

As metodologias e os equipamentos usualmente empregados

Dureza lápis

É um equipamento especializado que compara a dureza de pontas de grafite contra a dureza do material em teste. Diversos tipos de grafite são produzidos com escalas de dureza bem definidas que vão desde o 1B até o 6H, em ordem crescente. Aplicando-se um grafite com uma ponta bem definida e arredondada sob um peso e um ângulo de ataque fixos, observa-se qual dureza de grafite provoca a deformação plástica do filme, riscando-o (ASTM D3363-00, 2000).

Essa condição experimental é obtida pelo aparelho de medição e dureza lápis na montagem da Figura 3.2.4.



Figura 3.24 – Aparelho de dureza lápis.

Dureza Konnig

É um equipamento (Fig 3.25) que mede o número de ciclos necessários para a atenuação de amplitude de 6° para 3° do movimento de um pêndulo de construção padronizada em oscilação livre. O número de ciclos medido é uma avaliação direta do módulo de elasticidade do material. Quanto mais elástico seja o polímero, maior é a deformação da amostra e maior é a perda de energia por oscilação do pêndulo, diminuindo o número de ciclos totais contabilizados pelo equipamento.

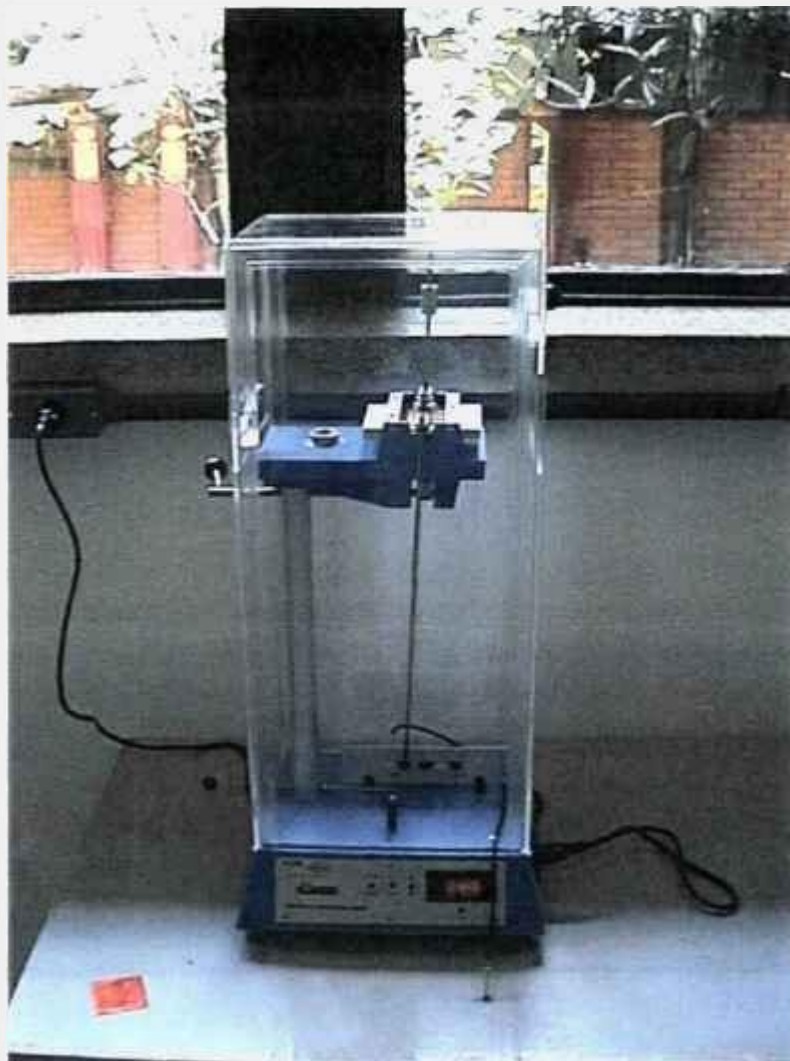


Figura 3.25 – Aparelho de dureza König

Aplicação das metodologias selecionadas.

Dureza lápis:

O equipamento foi utilizado tal como projetado originalmente. Aplicou-se os materiais a serem testados com extensômetro, de acordo com o produto, para obtenção de películas com espessura entre 30 e 40 μm sobre placas de vidro de 300 mm X 200 mm X 8 mm, efetuou-se os ciclos de cura recomendados e submeteu-se ao teste de acordo com as instruções do equipamento.

Dureza Konnig:

O equipamento foi utilizado tal como projetado originalmente. Aplicaram-se os materiais a serem testados sobre placas de cobre de dimensões de 59 mm X 15 mm X 1 mm e efetuaram-se os ciclos de cura recomendados. Os produtos curados sobre as placas de cobre foram submetidos ao teste de dureza de acordo com as instruções do equipamento.

3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA APLICAÇÃO, CURA E EM ANÁLISES COMPLEMENTARES DE VEIs, EEIs E VUVs

3.4.1 Estufas

Estufas são equipamentos constituídos por câmaras termicamente isoladas providas de sistemas de aquecimento por resistências elétricas e com temperaturas controladas. As estufas utilizadas na cura de vernizes eletroisolantes normalmente possuem um ventilador interno que promove a recirculação de gases e a exaustão de parte deles para o meio ambiente. A alimentação de ar externo é importante para evitar-se a formação de ambiente explosivo a partir dos solventes evaporados no processo de cura.

Por não terem nenhum sistema de reaproveitamento de calor, por sua tiragem fixa, e pelo seu conceito de funcionamento antigo as estufas são dos mais ineficientes equipamentos empregados na cura de VEIs.

As taxas de recirculação recomendadas em norma (ASTM D2037-01, 2001) se situam ao redor de 25 trocas/h. Isso quer dizer que para uma estufa com 1m³ de volume interno, são emitidos para o meio ambiente 25 m³/h (CNTP) ar na temperatura para o qual a estufa estiver regulada. Pode-se inferir que esse processo tem uma eficiência térmica muito baixa.

3.4.2 Máquinas de esmaltar

Máquinas de esmaltar são os equipamentos empregados na confecção de fios magnetos, que são fios de cobre ou alumínio, de forma circular (mais comum) ou retangular, revestidos com esmaltes eletroisolantes. Os fios magnetos são utilizados como condutores de eletricidade, gerando campos eletromagnéticos, surgindo daí sua denominação. Sua principal aplicação se encontra na indústria eletroeletrônica, onde são utilizados na confecção de bobinas, motores elétricos, transformadores de energia, entre outros.

A Figura 3.26 mostra o fluxograma do processo de esmaltagem

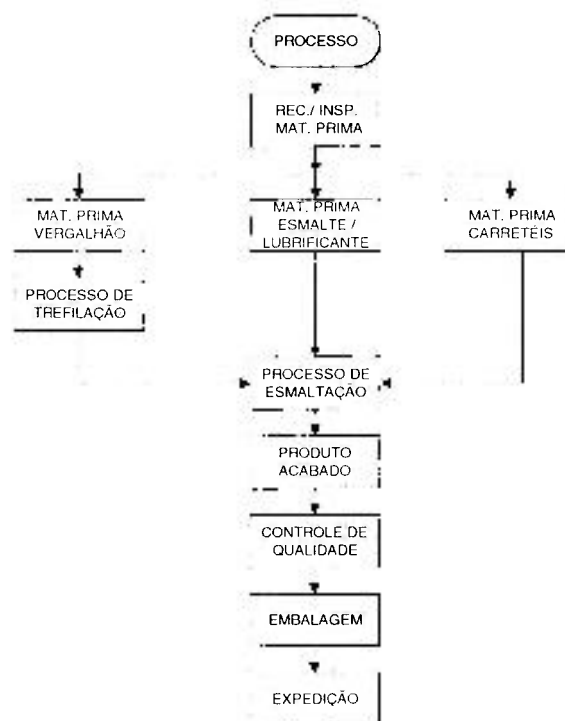


Figura 3.26 - Fluxograma do processo de esmaltagem

Processo de Esmaltagem

O fio magneto sofre as operações de trefilação (para redução de diâmetro), recozimento (para ganhar flexibilidade), esmaltação, aplicação de lubrificantes e bobinamento. No processo de esmaltagem, o fio de cobre segue para o aplicador de esmaltes onde são aplicadas finas camadas de esmalte, com espessuras variando entre 3 e 40 μm em passadas

sucessivas. Após cada aplicação de esmalte sobre o condutor, este sofre secagem e cura no forno de esmaltagem, que promove a fixação do esmalte sobre a superfície do condutor metálico. São dadas entre um mínimo de 4 e um máximo de 32 aplicações sucessivas de esmalte até a obtenção de espessura de película que atenda à especificação do produto.

Tipos de Máquinas de Esmaltar

As máquinas de esmaltar podem ser horizontais ou verticais. As máquinas horizontais são utilizadas para a produção de fios de diâmetro menor e as verticais para os de bitolas mais grossas.

Máquinas Horizontais recebem esta denominação devido à posição do forno de esmaltagem sendo as partes constituintes representadas esquematicamente na Figura 3.27.

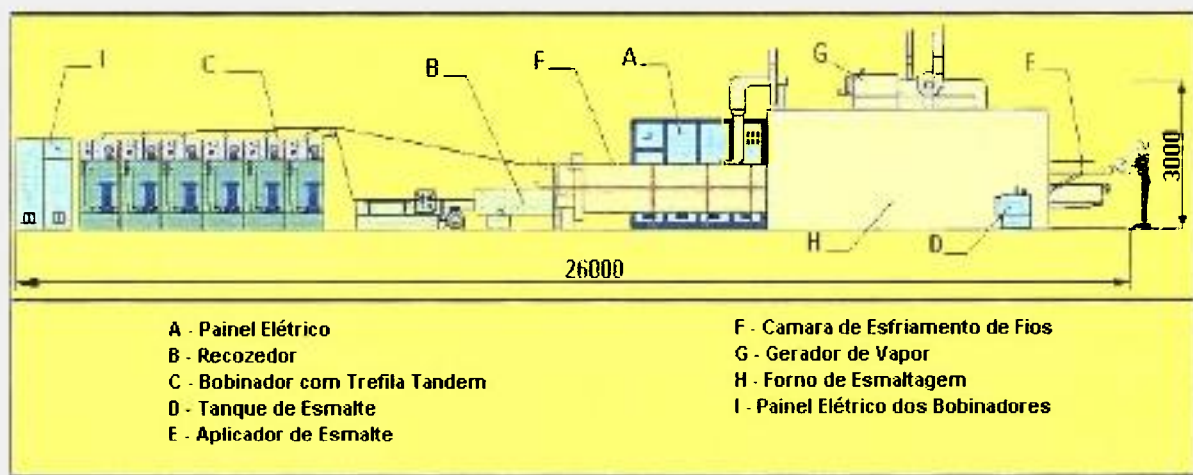


Figura 3.27 – Esquema de máquina de esmaltar horizontal (reproduzido de catálogo SICME)

Esmaltadoras verticais recebem esta denominação devido a posição do forno de esmaltagem sendo as partes constituintes representadas esquematicamente na Fig. 3.28.

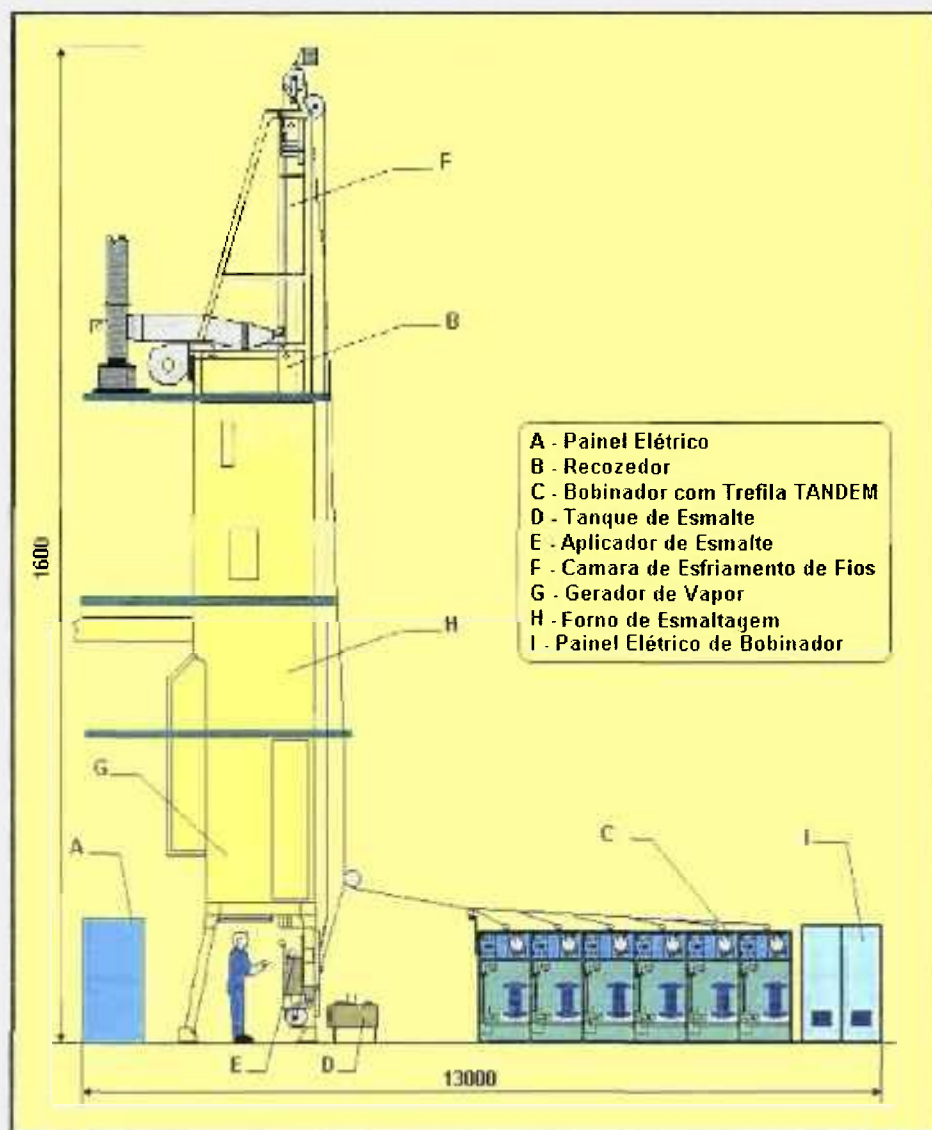


Figura 3.28 – Esquema de máquina de esmaltar vertical (reproduzido de catálogo SICME)

Parâmetros de Processos nas Máquinas de Esmaltar

Velocidade

A velocidade de processo depende das características do esmalte, diâmetro do fio, temperatura de processo, condições de esmaltagem da máquina e da geração de fabricação do equipamento influenciando diretamente nos resultados dos testes de qualidade. Como

referência, nos parques industriais hoje existentes no Brasil, encontram-se desde máquinas antigas para bitolas grossas que rodam com velocidades de esmaltação da ordem de 5 a 10 m/min até máquinas modernas para fios finos, cujas velocidades podem atingir 3500 m/min.

Recozedor

Nesta etapa, ocorre o amolecimento, alongamento e limpeza do fio. Ao variar a temperatura do recozedor variam-se as tensões internas do fio condutor que influencia o efeito mola (ângulo de recuo) e o alongamento do fio.

Aplicadores de esmalte

É a parte do processo onde ocorre a aplicação de camadas de espessura definida de esmalte sobre a superfície do fio de cobre.

São dois os tipos de aplicadores de esmalte: aplicadores à fieira e aplicadores à feltro. A escolha do melhor aplicador se dá em razão do diâmetro do fio.

Aplicadores à fieiras são utilizados para fios de cobre de diâmetros médios e grossos (Fig. 3.29). A dosagem de esmalte é dada pelo diâmetro interno da fieira.

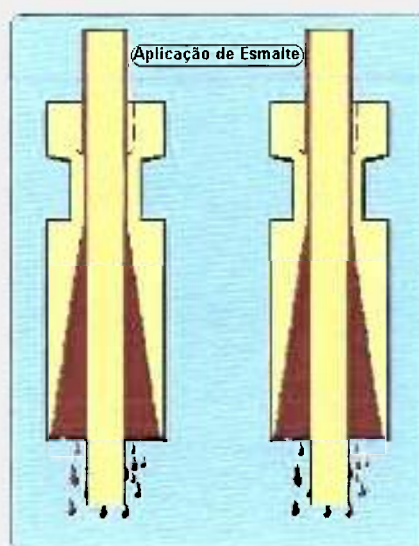


Figura 3.29 – Aplicadores de esmalte à fieiras (reproduzido de catálogo SICME)

Aplicadores à feltro são utilizados para fios de cobre com diâmetros médios e finos (Fig. 3.30). Nestes aplicadores, a dosagem de esmaltes é feita por bombas dosadoras ou por eletro válvulas.



Figura 3.30 – Aplicadores a Feltro (reproduzido de catálogo SICME)

A aplicação de esmalte sobre a superfície do fio é feita de forma que a cada aplicação acrescenta-se uma camada de esmalte e no final de todas as aplicações obter-se-á o acréscimo mínimo de esmalte necessário.

Zona de evaporação

A zona de evaporação é onde ocorre a eliminação da maior parte do solvente do esmalte, ficando predominantemente a parte sólida em estado fundido aplicada sobre o fio de cobre. A temperatura da zona de evaporação deve ser regulada de modo a maximizar a evaporação e minimizar a cura do esmalte para evitar que o fio adentre a zona de polimerização contendo solventes. A cura antecipada ou a retenção de solventes provocam o aparecimento de problemas de acabamento do produto.

Zona de Polimerização

Também conhecida como zona de cura é aquela onde ocorre grande parte da polimerização do produto. Tanto a falta como o excesso de cura afetam a qualidade do fio, levando a problemas de aderência no primeiro caso, e a trincas dos corpos-de-prova no segundo caso.

Fluxos de ar

São proporcionados pelos motores de aspiração e de recirculação, sendo responsáveis pela expulsão dos gases produzidos, condução dos mesmos à zona catalítica e pelo reaproveitamento do calor obtido da combustão dos gases nas placas catalíticas (www.katec-catalysts.com) das máquinas.

Da adequada regulação dos motores depende a distribuição do calor de forma homogênea dentro das máquinas de esmaltar.

Aplicação de lubrificantes.

O fio magneto, após ser esmaltado, recebe uma fina camada de lubrificante em operação subsequente, que será responsável pela redução de atrito nas etapas subsequentes do processo ao qual o fio é submetido (Fig. 4.31).

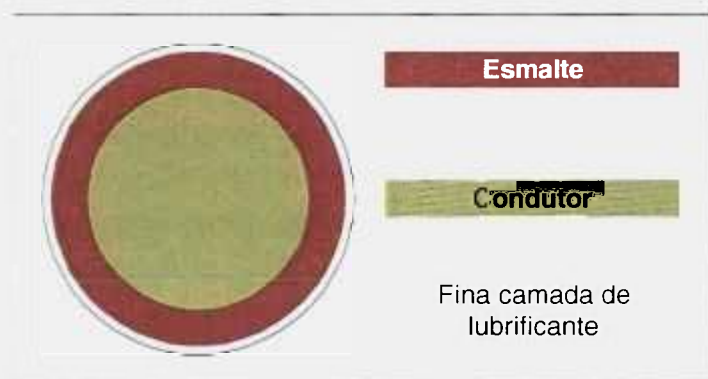


Figura 4.31 – Esquema representativo de um corte transversal em um fio esmaltado

3.4.3 Equipamentos para cura UV e EB

3.4.3.1 Cura UV

Equipamentos de cura UV produzem e aplicam uma forma de energia radiante que é parte do espectro eletromagnético e é gerada por lâmpadas especiais. Em contraste com fornos tradicionais, que usam grande parte de sua energia na evaporação de solventes ou água, feixes de energia ultravioleta interagem diretamente com materiais especialmente formulados que polimerizam sem a emissão de materiais voláteis. Essa reação química se caracteriza por ocorrer em frações de segundo.

Equipamentos de cura UV (Fig 3.32) requerem um menor espaço para instalação, consomem menor quantidade de energia para efetuar polimerização e, devido a tecnologia empregada, geram uma quantidade mínima de VOCs.

Um túnel de cura UV é constituído por:

- a) Lâmpada UV;
- b) Transformador de energia na potência necessária para energizar o bulbo;
- c) Sistema refletor usado para focalizar o feixe;
- d) Sistema de resfriamento que permita remover o calor da superfície da lâmpada e de exaustão para remoção do ozônio gerado;
- e) Sistema de proteção que evite a emissão de luz UV para fora da área de teste;
- f) Um sistema para transportar o produto.



(a)



(b)

Figura 3.31 – (a) e (b) Equipamento de laboratório para aplicação de vernizes de cura UV.

3.4.3.2 Cura EB

Em todos os tipos de aceleradores, os elétrons são produzidos em um cátodo isto é, um filamento aquecido mantido em uma região de potencial mais elevado. Esses elétrons são expostos a um campo elétrico de alta voltagem e acelerados a uma velocidade que depende da tensão aplicada entre o cátodo e o ânodo, em uma câmara evacuada selada por uma placa de titânio que funciona como uma janela estática para o feixe de elétrons que suporta a pressão atmosférica externa. Os elétrons acelerados atravessam a janela e atingem a amostra posicionada próxima a ela. Todos os elétrons do feixe se movem à mesma velocidade e na mesma direção.

É importante salientar que os elétrons diferem dos fótons do espectro eletromagnético devido ao dualismo de seu comportamento: como onda ou como partícula. Assim, os elétrons acelerados, que não fazem parte do espectro eletromagnético, são tratados como portadores de massa (aproximadamente 9×10^{-31} kg) comportando-se como partículas. Devido a isso, ao contrário da radiação eletromagnética, o feixe de elétrons é uma radiação ionizante, e a sua energia pode direta ou indiretamente formar íons e gerar elétrons enquanto penetra na amostra. A cura por feixe de elétrons depende da penetração do feixe no material, que é função do potencial de aceleração dos elétrons, da sua energia e da densidade do material a ser atravessado por eles. Uma vez que os elétrons são freados devido à sua massa, a penetração do feixe diminui à medida em que a densidade do material impactado aumenta. Os aceleradores empregados em processos de cura de revestimentos geram elétrons portadores de energia na faixa de 70 a 300 keV. A intensidade dos elétrons está diretamente ligada à corrente elétrica. O feixe gerado é capaz de atravessar espessuras de até 430 μm , mesmo se tratando de formulações coloridas, laminados, ou outras (KOLESKE, 2002). Mesmo feixes de baixa energia têm poder de penetração maior do que o da radiação ultravioleta (MEHNERT, 1993), atingindo graus de cura maiores. A dose de radiação é expressa em Gray, sendo um kGy igual a um Joule de energia absorvida por grama do material irradiado. Os radicais livres gerados a partir das colisões dos elétrons com o material são capazes de iniciar a polimerização de compostos com insaturações etilênicas tais como os acrilatos, os poliésteres insaturados, os políenos e os tióis.

O feixe de elétrons ao colidir com o oxigênio do ar gera ozônio que, por reações secundárias, acaba inibindo a propagação da polimerização na superfície da amostra. Devido a isso a cura induzida por feixe de elétrons é realizada sob atmosfera inerte, normalmente gás nitrogênio.

Os principais componentes de uma instalação industrial de acelerador de elétrons são: fonte de alta tensão; acelerador do feixe de elétrons; painel de controle; sistema de blindagem da radiação; transportador (esteira). O custo do investimento inicial e da manutenção de uma linha de cura por feixe de elétrons é muito superior ao da linha de cura UV, porém a cura ocorre em frações de tempo da ordem de centésimos de segundo, permitindo velocidade de linha de cura ainda mais altas. Isto faz com que a tecnologia EB seja usada quando grandes volumes de produção são requeridos.

O acelerador de elétrons Dynamitron, com energia de 1,5 MeV, fabricado pela Radiation Dynamics, Inc., instalado no Centro de Tecnologia das Radiações – CTR do IPEN foi empregado nos testes efetuados com este tipo de radiação no presente trabalho.

3.4.4 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida e constante, determinar a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outras aplicações. Os experimentos de avaliação das variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais, tais como: diferentes atmosferas gasosas, massas de amostras, razões de aquecimento e condições isotérmicas, entre outras. As curvas geradas fornecem informações sobre a estabilidade térmica da amostra, sua composição e estabilidade dos compostos intermediários e do produto final da decomposição. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como: desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução entre outros. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TG são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados a características da amostra e fatores instrumentais (MATOS e MACHADO, 2004).

3.4.5 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

O termo *calorimetria exploratória diferencial* tem sido motivo de confusão em análise térmica, devido aos diferentes tipos de equipamentos que usam o mesmo nome. Estes instrumentos são baseados em configurações, que podem ser divididas em dois grandes grupos: *DSC de fluxo de calor* e *DSC de compensação de potência*. Os limites de temperatura podem variar de um fabricante para outro mas geralmente se encontram na faixa de -180 a 725°C . DSC de fluxo de calor é uma técnica derivada da análise térmica diferencial (DTA). A propriedade física medida também é a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, enquanto ambas são submetidas a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. Neste tipo de DSC, amostra e referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco. (MACHADO e MATOS, 2004).

3.4.6 Fotocalorimetria diferencial – foto DSC

Este equipamento é constituído por uma câmara térmica idêntica a de um equipamento DSC sendo acoplado a esta uma lâmpada que emite radiação UV sobre a amostra e a referência, ambas contidas em cápsulas abertas, sem tampa. Seu funcionamento se baseia na medição do calor de polimerização gerado por reações induzidas por radiação UV durante a irradiação de uma amostra. Complementarmente, o mesmo equipamento pode ser utilizado como um DSC comum, bastando para isso que se interrompa o feixe de luz UV. Os dados mais importantes avaliados por este tipo de equipamento são a entalpia instantânea da reação, a entalpia total e o tempo de indução da reação, que é definido como sendo o tempo necessário para que seja gerada de 1% da entalpia total de reação. Pode-se também obter o modelo que melhor descreve a reação de fotopolimerização utilizando-se um software interno ao equipamento.

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. Os ensaios foram realizados em temperatura de 25°C. O tempo de estabilização foi de 1 minuto, seguido de exposição à radiação ultravioleta de 3 minutos. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de alumínio.

A fotocalorimetria é a técnica de obtenção de dados que mais se aproxima dos processos de cura que ocorrem no túnel UV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Considerações gerais sobre síntese de polímeros de cura UV e térmica.

Sínteses iniciais

Conforme apresentado no Capítulo 3, apenas o poliéster insaturado de número 43 e suas repetições apresentaram resultados satisfatórios nos testes de *pega* superficial e na medição de *tandelta* previamente feita. Os demais produtos, por não preencherem essas duas condições mínimas consideradas necessárias para o prosseguimento do trabalho foram desprezados.

Devido ao conhecimento prévio de valores de *tandelta* de fios magnetos, sabe-se que o produto final obtido da experiência 43 não reunirá propriedades equivalentes a de um EEI. Nesta etapa do trabalho ficou evidente a necessidade de se incluir um segundo processo, preferencialmente térmico visando incrementar as propriedades obtidas.

4.2 Aprimoramento do produto

A resina sintetizada sofreu a adição em pequenas quantidades de agentes de fluxo da família dos siloxanos, de agentes de reticulação e de catalisadores adicionais. Esses aditivos foram incorporados visando melhorar o alastramento, a resistência mecânica e térmica do produto. O total de aditivos incorporado é da ordem de 2% em relação à massa da resina diluída a 50% em HDDA.

4.3 Primeiras investigações efetuadas sobre o produto referencial (Exp43)

A estequiometria e as matérias-primas usadas na síntese da resina antes da adição do solvente reativo foram:

Etileno glicol: 0,124kg;

Metileno propileno diol: 0,720kg;

Pentaeritritol: 0,272kg;

Anidrido tetrahidroftálico: 1,520kg;

Policat P-lítio (Miracema Nuodex): 0,001kg;

Hidroquinona: 0,0005kg.

O produto originado a partir da síntese desses componentes, diluído a 50% em HDDA foi identificado como exp43. O produto exp43, após aditivado com fotoiniciador e agentes de reticulação recebeu a identificação de UV501 ao sofrer somente cura UV e de UVT501 quando recebeu cura UV seguida de tratamento térmico.

4.3.1 Procedimento de síntese

O procedimento de síntese seguiu a descrição geral dada no item 3.2.1. No caso específico dessa síntese, os reagentes foram mantidos em 205°C obtenção um índice de acidez inferior 5,0 mg KOH g⁻¹ medido de acordo com a norma ASTM D1639. Retirou-se a destilação azeotrópica e a temperatura foi diminuída a 90°C. Adicionou-se a hidroquinona e procedeu-se a diluição com HDDA. Manteve-se a agitação por 1,5 h antes da descarga. A resina diluída foi caracterizada.

4.3.2 Principais características físicas e químicas da resina diluída

Na Tabela 4.1 são apresentadas as características globais da resina diluída.

TABELA 4.1 – Características globais da resina diluída.

Característica	Unidade	Dado experimental
Teor de sólidos	%	50
Viscosidade	mPas	250
Solvente	Hexano diol diacrilato	
Índice de acidez	mgKOH/g	<2,00
Índice de hidroxila	%	1,25
Índice de iodo	mgKOH/g	103
Índice de saponificação	mgKOH/g	207

4.3.3 Características térmicas da resina diluída

Procedeu-se ao ensaio do exp43, em equipamentos de DSC e TGA, para se observar o comportamento do produto em função da temperatura, na ausência de agentes de reticulação e de fotoiniciador. As corridas experimentais via DSC e TGA foram efetuadas a uma taxa de aquecimento constante de 20°C/min, sob fluxo de 50 mL/min de N₂.

Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 pode-se observar o resultado das análises efetuadas.

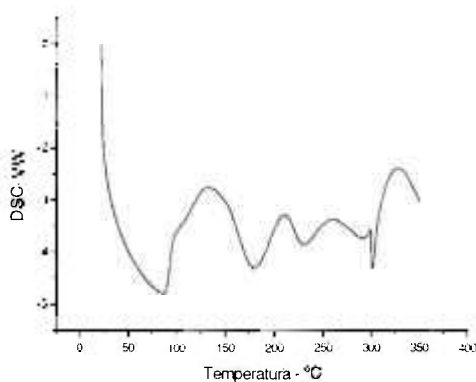


Figura 4.1– Análise DSC

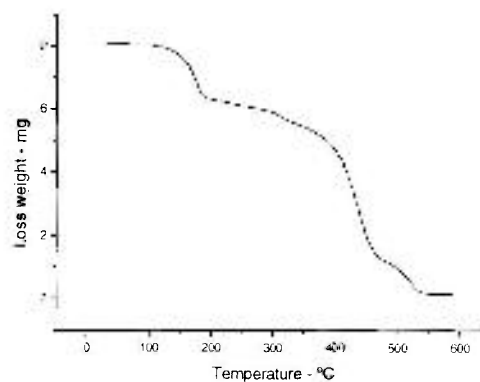


Figura 4.2– Análise TGA

A polimerização térmica do exp43, pode ocorrer via três mecanismos distintos que são: pela reação monômero-monômero (HDDA), pela reação monômero-oligômero (por

polimerização entre grupos acrílicos e grupos insaturados provenientes do anidrido tetrahidroftálico) e pela reação dos grupos hidroxila entre si ou com outros grupos presentes. Os dados experimentais de DSC obtidos a partir das amostras de UV501 revelam a presença de quatro eventos térmicos.

Um primeiro evento térmico foi detectado entre as temperaturas de 75 e 175°C onde se pode observar a presença de um pico exotérmico detectado na corrida DSC que ocorre concomitantemente com uma perda de massa de aproximadamente 18% em relação à massa inicial detectada na corrida TG. Como explicação para esses dois fatos pode-se afirmar que o processo de ruptura e polimerização das duplas insaturadas a partir de 75°C é perfeitamente exequível e a partir daí a forte exotermia característica as reações de polimerização por adição em condições parcialmente adiabáticas provoca uma reação de efeito autocatalítico. Nesse caso, a temperatura da amostra certamente ultrapassa aquela detectada pelo sensor do equipamento e provoca a evaporação de parte do HDDA “in natura” antes que o mesmo seja adicionado ao polímero ocorrendo a perda de massa detectada na análise TG. Apesar do fato de que a perda de massa por evaporação seja um evento endotérmico, a exotermia da reação de polimerização é tão alta que o efeito somatório dos dois eventos é observado na forma de um pico exotérmico alongado.

Um segundo evento ocorre na faixa de temperaturas entre 175° e 225°C detectado pela presença de um novo pico na curva DSC. Neste evento não se detecta uma perda de massa concomitante na análise TG. Isso significa que o produto já se encontra na forma de oligômero cuja massa molecular é suficiente para que não haja perda de massa perceptível devido à temperatura. A exotermia detectada indica a ocorrência de um processo de polimerização que deve ocorrer a partir das duplas ligações insaturadas ainda presentes, pois não há neste produto a presença de catalisadores ou de agentes de ramificação que ativem a reação dos grupos hidroxila. Descarta-se a também a possibilidade de eterificação e de transesterificação dos radicais hidroxila disponíveis na molécula principalmente devido a ausência de catalisadores que possam promover essas reações com velocidades significativas nessas temperaturas.

Um terceiro evento térmico, que acontece entre 225 e 275°C, não pode ser adequadamente explicado por reações de adição entre duplas ligações que usualmente ocorrem a temperaturas mais baixas. Outros mecanismos de polimerização que envolvam a eterificação

das hidroxilas presentes ou a transesterificação dos glicóis contidos na molécula são uma possível explicação para esse evento.

Os eventos térmicos que ocorrem em temperaturas superiores estão vinculados a degradação do material, seja por despolimerização do HDDA seja por ruptura das cadeias da resina poliéster, fato que pode ser observado pela perda de massa detectada na análise TG.

Os dados experimentais mostram que a resina desenvolvida possui mecanismos de polimerização por exposição ao calor, o que é uma característica desejável para esse produto porque o mesmo sofrerá cura térmica ao final do processo.

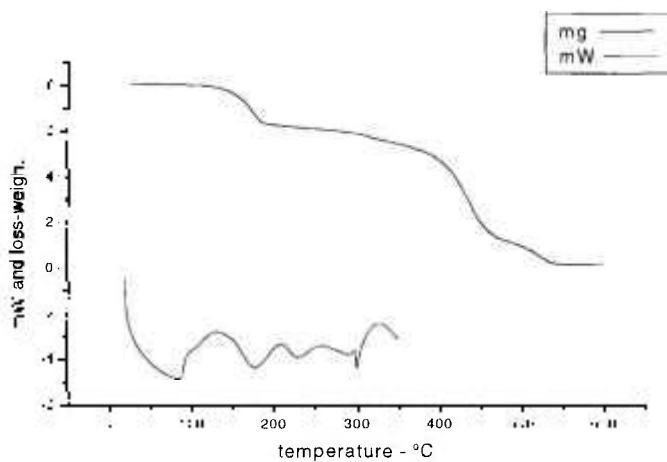


Figura 4.3 – Sobrepondo-se as DSC e TGA

Para avaliar-se a atividade das duplas insaturadas presentes na resina, aplicou-se o polímero isento de solvente reativo (HDDA) em forma fundida sobre placa de vidro. A amostra assim preparada foi submetida a diversas exposições ao feixe de luz UV de forma consecutiva e sem intervalos entre uma e outra passagem pelo túnel de luz. Após uma irradiação com cerca 16000 mJ/cm^2 ocorreu redução significativa da *pega* superficial, mas o material não apresentou nenhuma propriedade mecânica interessante. Observou-se que a placa de vidro alcançou uma temperatura entre 70 e 80°C durante esse processo de múltipla exposição, aquecimento este ocasionado pela radiação IR emitida pelo bulbo da lâmpada simultaneamente à emissão de luz UV. Por ser baixa, a temperatura alcançada pela placa não pode ser considerada causadora da modificação química ocorrida.

Uma fração desse polímero irradiado foi conduzida a ensaio no DSC apresentado na Figura 4.4.

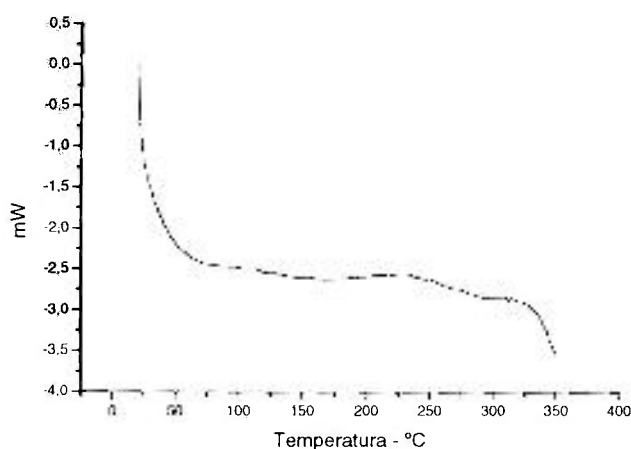


Figura 4.4 – Resina pura sem foto iniciador e sem monômero reativo irradiado com 16000 mJ/cm²

Como se pode observar na Figura 4.4, não existe a presença de nenhum evento térmico significativo dentro do intervalo de temperatura pesquisado. Acima de 300°C inicia-se um evento térmico, provavelmente associado a transesterificação com perda de massa, pois a essa temperatura a reação de transesterificação entre glicóis passa a ter taxa de reação significativa, com conseqüente desprendimento e vaporização de fragmentos de cadeias de menor massa molecular.

Uma semana após a irradiação da resina, observou-se que o produto aplicado sobre a placa apresentou-se rugoso e estriado, diferentemente da conformação encontrada imediatamente após a irradiação. O filme apresentava um aspecto estriado tal qual o de uma resina alquídica secativa excessivamente catalisada após sofrer cura ao ar. Isso indica que a radiação UV, mesmo na ausência de fotoiniciadores conduziu as insaturações a estados excitados que decaíram posteriormente para formas mais estáveis. Observa-se então que a radiação UV apresenta energia suficiente para promover rearranjos moleculares, necessitando para isso de altas doses de radiação. Imagina-se que a radiação UV promova somente a reação química entre os grupos insaturados presentes na resina

4.3.4 Avaliação do grau de cura em função da dose de radiação UV

O passo seguinte foi o de tentar avaliar o grau de reação promovido pela radiação UV. Há estudos na literatura (PEUTZFELDT, 1997) indicando que as reações por radiação UV não ocorrem até que haja a conversão total dos grupos insaturados. É possível uma avaliação semiquantitativa da presença de grupos insaturados por meio de aquecimento de uma amostra e medição da exotermia provocada pela reação entre esses grupos insaturados, por ser essa reação altamente exotérmica. Para tanto, a resina UV501 recebeu 4% de fotoiniciador Darocur 1173 sobre a massa de produto. Esse produto foi aplicado sobre placas de vidro com extensor de 50 μ m e procedeu-se a irradiação com luz UV com taxas distintas de 100, 200, 300, 400 e 500 mJ/cm². As amostras de material submetidas a cada uma das taxas de irradiação acima foram submetidas a ensaio em DSC para fins comparativos conforme apresentado na Figura 4.5.

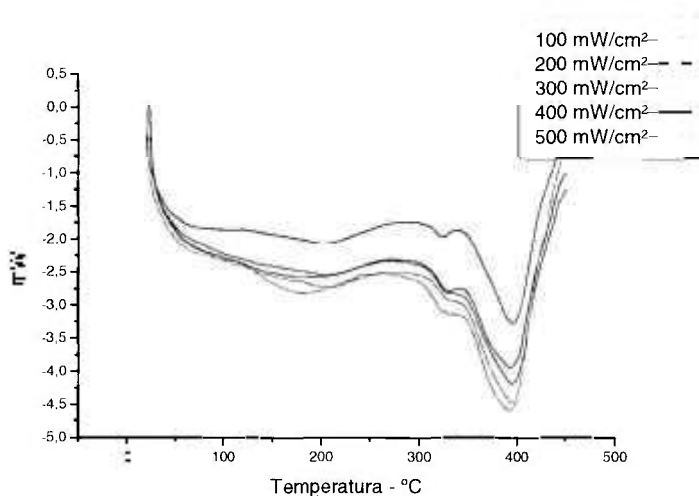


Figura 4.5 – DSC para condições distintas de irradiação do filme

O evento térmico observado no intervalo de temperaturas entre 100 e 230°C, onde se detecta uma banda endotérmica leve, contrariamente ao esperado, para todas as doses de

radiação testadas, pode ser indício de perda de fração volátil ou de sub-produtos de reação retido na rede polimérica formados durante a irradiação. Na seqüência observa-se outro pico endotérmico em torno de 320°C e outro de entalpia maior que corresponde à degradação e perda de massa da amostra. O resultado experimental obtido não foi claro o suficiente para demonstrar a existência de insaturações remanescentes no filme polimérico.

Em termos de aspecto e dureza, em todas as amostras o filme teve a consistência compatível com VEIAR, mas somente a partir de 300 mW/cm² pôde ser considerado isento de *pega* superficial. Com base nesse dado adotaram-se doses de radiação entre 300 e 400 mJ/cm² como equivalentes e adequadas para a irradiação do UV501. Dosagens de até 600 mJ/cm² são usualmente empregadas industrialmente.

4.3.5 Avaliação da interação entre a resina e o solvente reativo HDDA. O homólogo AP501

Existe a possibilidade teórica de que, durante a cura por UV, a resina de poliéster insaturado não reaja com o HDDA e se comporte como um plastificante interno. Esta afirmativa se fundamenta na alta taxa da cura induzida por radiação UV, o que resulta em tempo insuficiente para que as insaturações etilênicas sejam atacadas (RUIZ, 2002). Nesse caso a resina poliéster sintetizada permaneceria diluída em meio ao HDDA polimerizado, inclusive reduzindo as propriedades globais deste último.

Para esclarecer a existência ou não desse mecanismo, optou-se por fabricar um produto homólogo ao UV501 onde se realizou a substituição das insaturações presentes neste último por grupos saturados. Para tanto, fêz-se um novo produto denominado AP501 onde se substituiu molarmente o anidrido tetrahidroftálico pelo anidrido hexahidroftálico e repetiu-se o procedimento de síntese descrito anteriormente.

A estequiometria e matérias-primas usadas para a síntese do produto homólogo selecionado foram:

Etileno glicol: 0,124kg;

Metileno propileno diol: 0,720kg;

Pentaeritritol: 0,272kg;

Anidrido hexahidroftálico: 1,540kg;

Policat P-lítio (Miracema Nuodex): 0,001kg;

Hidroquinona: 0,0005kg.

Todos os produtos são comerciais e foram utilizados sem purificação adicional. A síntese foi executada de acordo com técnicas de esterificação usuais.

O produto originado a partir da síntese desses componentes, diluído a 50% em HDDA foi identificado como homólogo ao exp43. O produto homólogo, após aditivado com fotoiniciador e agentes de reticulação na mesma proporção que os recebidos pelo UV501 recebeu a identificação de AP501 ao sofrer somente cura UV e de APT501 quando recebeu cura UV seguida de tratamento térmico.

4.3.6 Equipamentos de síntese

Já descritos anteriormente.

4.3.7 Procedimentos de síntese

Idêntico ao processo da exp43

4.3.8 Características finais do homólogo ao exp43

Na Tabela 4.2 são apresentadas as características da resina homóloga ao exp43.

TABELA 4.2 – Características químicas da resina homóloga.

Característica	Unidade	Dado experimental
Teor de sólidos	%	50
Viscosidade	mPas	270
Solvente	Hexano diol diacrilato	
I. acidez	mgKOH/g	<2,00
I. hidroxila	%	1,25
I. iodo	mgKOH/g	8,02
I. saponificação	mgKOH/g	193

Como se pode observar na Tabela 4.2 não existe diferença significativa entre as características físicas encontradas nos dois produtos.

4.3.9 Resultados de GPC do exp44 e de seu homólogo

As duas resinas constituintes do exp43 e do seu homólogo, na forma sólida, isenta de solvente reativo (HDDA) e de quaisquer aditivos foram encaminhadas para análise de GPC para estimar a massa molecular de ambos os produtos. Resultou da análise que ambos os produtos apresentaram uma massa molecular de 1500 u.m.a. estimadas contra uma referência de estireno, não havendo diferença significativa entre elas.

4.3.10 Preparação de eletrodos revestidos com UV501 e AP501

Uma vez que não se detectou diferença significativa entre as massas moleculares do UV501 e do AP501, procedeu-se à preparação de corpos-de-prova para a comparação de características elétricas entre os produtos. Identicamente ao UV501, o AP501 recebeu a adição de fotoiniciadores e agentes modificadores na mesma proporção e foi aplicado sobre eletrodos de cobre em condições equivalentes as da resina UV501, controlando-se inclusive a espessura da camada aplicada que foi da ordem de 40 μm . Aplicou-se uma dose de radiação UV de 400 mJ/cm^2 para promover a cura UV e não se percebeu diferença significativa no aspecto dos eletrodos após a cura UV com exceção da presença de um pouco de *pega* superficial no caso do AP501, porém considerado ainda dentro dos limites da normalidade. Os eletrodos curados por UV obtidos a partir das resinas UV501 e AP501 foram conduzidos para tratamento térmico em estufa a 240°C por duas horas simultaneamente para posteriormente terem sua $\tan\delta$ determinada.

A Figura 4.6 é mostrada a foto dos eletrodos obtidos a partir da cura térmica do UV501 e do AP501 previamente fotopolimerizados.

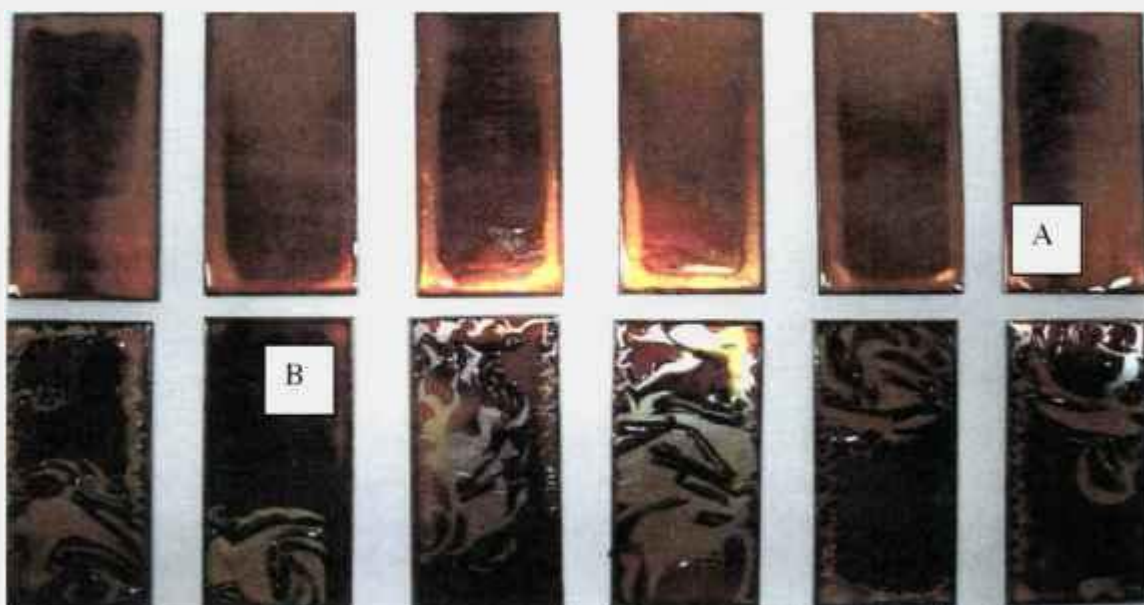


Figura 4.6 – Comparação de filmes entre o UVT501 (A) e o APT501 (B) após ciclo térmico de 240°C/2h

Na parte superior da Figura 4.6(A) estão colocados os eletrodos obtidos a partir do UV501 e na parte inferior aqueles obtidos a partir do AP501. Após o ciclo de cura em estufa constatou-se que o filme do UV501 manteve-se íntegro, tornando-se acastanhado, nitidamente mais duro, resistente ao risco e bastante brilhante. Ao contrário o filme do AP501 perdeu a integridade mecânica, rompendo-se e se destacando da superfície do cobre.

Com base nessa diferença de comportamento, visto que em termos de relações molares, em propriedades físicas e resultados experimentais de GPC ambos os polímeros são muito semelhantes, pode-se inferir que a diferença de comportamento encontrada advém da substituição dos grupos insaturados por grupos saturados.

A explicação química mais plausível para a diferença de comportamento encontrada é que na polimerização por irradiação UV do produto UVT501 ocorre reação entre as cadeias insaturadas da resina de poliéster e as do diluente reativo formando-se um homopolímero, ficando descartada a participação do poliéster apenas como plastificante do sistema insaturado.

Contrariamente, no APT501, por projeto do produto, sabe-se que a fase poliéster é efetivamente um plastificante da fase insaturada porque não possui grupos para interagir com esta última. É totalmente perceptível a perda de propriedades mecânicas ocasionada pela falta de reação em nível molecular entre a resina e o solvente reativo o que leva à ruptura do filme durante a polimerização térmica do material.

A diferença de comportamento encontrada foi considerada suficiente para provar que as duplas ligações contidas na resina constituinte do UVT501 participam do processo de polimerização dispensando uma investigação mais profunda que envolvesse o uso de equipamentos especializados.

A partir deste ponto o produto UV501 será identificado como UVT501 quando venha a sofrer tratamento térmico após a irradiação com UV. Cabe frisar que não há diferença entre ambas as formulações, podendo-se atribuir a diferença de comportamento encontrada entre os produtos ao processo térmico envolvido.

4.3.11 Testes adicionais com catalisadores e agentes de ramificação empregados

Foram testados vários aditivos e agentes de ramificação dentre eles o trishidroxi-etil-allil isocianurato, a resina cymel 300 e resinas fenólicas sintetizadas especificamente para esse fim, cujo total não ultrapassou 2% da massa final de produto. Como catalisadores para o processo de cura térmica utilizou-se o dilaurato de dibutil estanho em proporções inferiores a 500 ppm.

4.3.12 Definição do teor adequado de fotoiniciador

4.3.12.1 Estudos em foto DSC

A definição da quantidade ótima de fotoiniciador a ser empregada na resina UV501 é importante porque a presença deste produto incorporado ao polímero introduz fragilidades no filme polimerizado tornando-o mais susceptível a ataques químicos. Além disso, o fotoiniciador é a parte mais cara da formulação devendo seu uso restringir-se ao mínimo necessário para promover uma cura adequada. Para esse tipo de determinação pode-se utilizar um equipamento denominado Foto-DSC que permite mesurar a entalpia de reação em função da exposição à radiação UV. Este equipamento é constituído por uma câmara térmica idêntica a de um equipamento DSC sendo acoplado a esta uma lâmpada que emite radiação UV. Seu funcionamento se baseia na medição do calor de polimerização gerado durante a irradiação de uma amostra que seja curável por UV. Complementarmente o mesmo equipamento pode ser utilizado como um DSC comum, bastando para isso que se interrompa o feixe de luz UV. Os dados mais importantes avaliados por este tipo de equipamento são a entalpia instantânea da reação, a entalpia total e o tempo de indução da reação, que é definido como sendo o tempo necessário para que seja gerada de 1% da entalpia total de reação. Pode-se também obter o modelo que melhor descreve a reação de fotopolimerização utilizando-se um software interno ao equipamento.

Os estudos abaixo foram conduzidos em um fotocalorímetro diferencial DPC930/DSC2910 da TA Instruments equipado com lâmpada de mercúrio de média pressão, com potência de 200W.

A resina UV501 foi diluída a 50% em HDDA e adicionaram-se os agentes modificadores necessários. Adicionaram-se teores de 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de Darocure1173. As resinas assim preparadas foram submetidas a irradiação por UV e tiveram sua entalpia de reação medida durante esse processo (Tabela 4.3).

O equipamento Foto-DSC foi regulado de modo a permanecer com o obturador que permite a passagem de radiação UV fechado durante o primeiro minuto de corrida experimental. Após isso, o obturador se abria e começam a ser verificados os efeitos da

radiação sobre o polímero. Observou-se que os tempos de indução são da ordem de milissegundos e que a reação se estabiliza após 2,5 min de exposição.

Na Figura 4.7 são apresentadas as entalpias de reação obtidas a partir das amostras anteriormente referenciadas, irradiadas sob taxa de radiação em equipamento Foto-DSC.

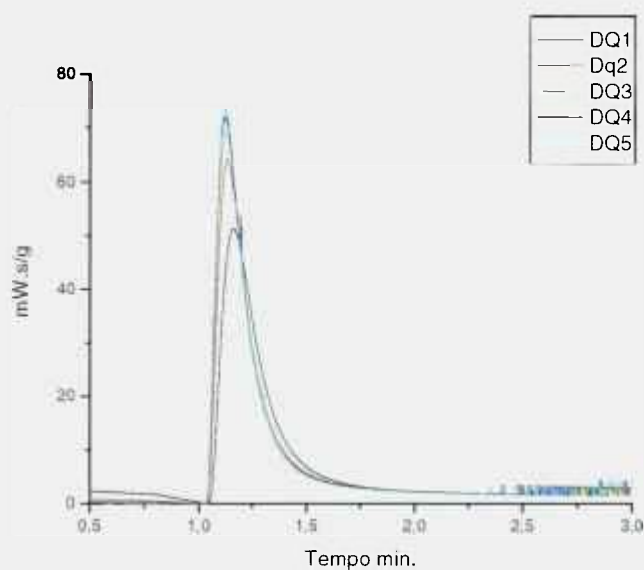


Figura 4.7–Entalpias de fotopolimerização em função do teor de F.I do UV501

Nesse caso (UV501), analisando-se a Tabela 4.3 percebe-se que o tempo de indução da foto iniciação é invariável a partir de 3% de concentração de foto iniciador. Observa-se também que com 1% de F.I. a resina não desenvolve todo o calor de reação disponível pela mesma, sendo a única dosagem cuja entalpia de reação destoa do conjunto analisado. Devido a isso, e pelos fatores vistos anteriormente, restringir-se-á a quantidade F.I. a teores entre três e 4%. De acordo com esse estudo, teores de Darocur 1173 acima de 5 % além de interferirem na qualidade do produto final não representam nenhum ganho adicional de propriedades e, portanto devem ser evitados por questões de custo e resistência química do filme . Teores de F.I. entre três e 4% foram usados indistintamente ao longo do trabalho de acordo com a conveniência, sabendo-se de antemão se tratarem de quantidades equivalentes em termos de resultado final.

Visando reduzir-se o custo da formulação, a resina poliéster insaturada foi diluída a diluição a 70% em HDDA e acrescentaram-se os agentes modificadores já estabelecidos na mesma relação mássica usada até aqui. Ao produto assim preparado adicionaram-se teores de 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de Darocure 1173 tal como anteriormente. As amostras foram curadas por radiação UV e tiveram sua entalpia de reação medida, repetindo-se o procedimento anteriormente empregado (Ver Tabela 4.3). Este produto foi denominado UV701.

Na Figura 4.8 se apresentam as curvas de Foto-DSC do UV701.

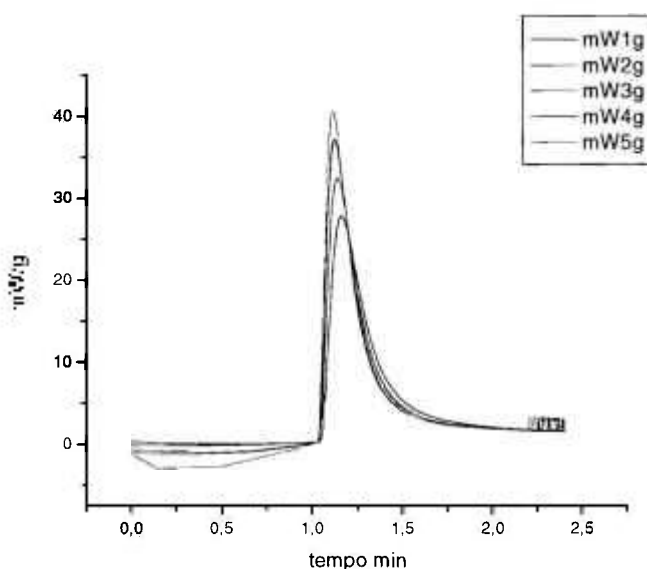


Figura 4.8—Entalpias de fotopolimerização em função do teor de F.I do UV701

Nesse caso (UV701), analisando-se a Tabela 4.3 percebe-se novamente que o tempo de indução da fotoiniciação é invariável a partir de 3% de concentração de fotoiniciador. Uma vez mais se observa que a amostra com 1% de F.I. apresenta uma entalpia de reação inferior às demais, embora dessa vez dentro do limite de precisão de medida. Pelo mesmo motivo anteriormente discutido observa-se que teores de fotoiniciadores acima de 5% não representariam nenhum ganho adicional ao produto devendo ser evitados. Parece haver uma correlação linear entre a entalpia medida e a concentração de HDDA presente na amostra.

TABELA 4.3 – Dados de análise por Foto-DSC a partir de irradiação UV sobre resinas AP501 e AP701 dissolvidas em HDDA

PI, %	$\Delta H, J g^{-1}$		Tempo de indução (s)		Pico máximo (s)	
	Resin %					
	50	70	50	70	50	70
1,0	238	145	4,9	4,9	9,6	10
2,0	256	148	4,0	4,1	8,0	8,6
3,0	260	151	3,7	3,8	7,4	7,8
4,0	262	148	3,6	3,6	7,2	7,6
5,0	259	150	3,6	3,4	7,2	7,2

Para se avaliar especificamente a interação entre o fotoiniciador e as insaturações presentes na resina, fez-se a adição de 3% de Irgacure 184 somente na resina sem a presença do HDDA. Foi necessário trocar de fotoiniciador porque a mistura com a resina teve que ser realizada a quente e os tempos de mistura e a temperatura envolvida poderiam degradar o Darocur 1173. Procedeu-se a cura UV, e os calores de reação foram avaliados (Fig 4.9). Nesse mesmo, estudo prepararam-se novas amostras fixando a concentração de F.I. em 3% e fazendo-se diluições a 30, 40, 50, 60 e 70% em teor de NV em HDDA, e repetindo-se o preparo já estabelecido.

Analisando-se o comportamento do material sem HDDA observa-se que o mesmo não apresenta exotermia indicando que as duplas ligações contidas no poliéster insaturado não sofrem processo de polimerização mesmo quando ativadas pelo fotoiniciador. Uma vez que o fotoiniciador certamente sofre ruptura com formação de radicais livres, e que as duplas reações da resina somente são afetadas por altas doses de radiação como provado anteriormente deduz-se que, ou o meio não permite mobilidade suficiente para a propagação dos radicais ativos, ou as energias de ativação para a propagação da reação são muito altas e conseqüentemente a velocidade de reação é muito baixa e o tempo de indução muito alto.

Os resultados dessas medições são apresentados na Figura 4.9.

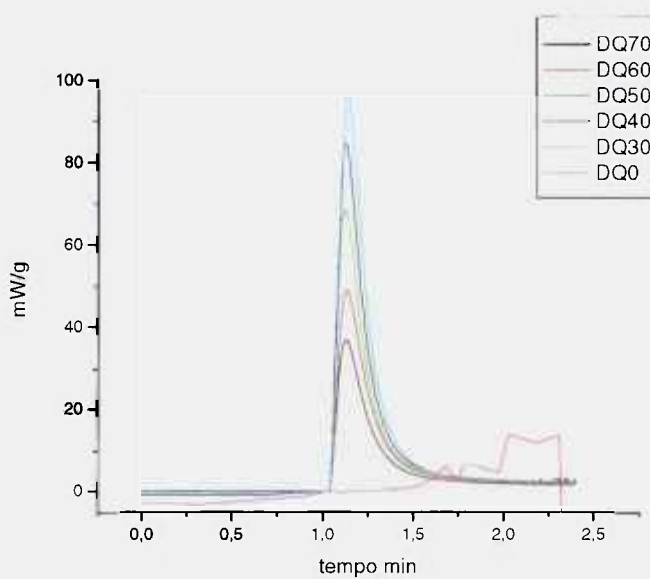


Figura 4.9 - Foto-DSC para diversas concentrações de HDDA

Observa-se na Figura 4.9 que a entalpia de reação depende fortemente da concentração de HDDA. Não há geração de calor na presença de resina apenas, nas condições experimentais executadas e no tempo de medida pré-escolhido.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as entalpias de reação em função da concentração de HDDA.

Tabela 4.4 – Dados de Foto-DSC para amostras da resina exp44, respectivos aditivos, diferentes diluições em HDDA e 3% de Darocur 1173

% HDDA	$\Delta H, J g^{-1}$	Tempo de indução (s)	Pico máximo (s)
30	151	3,8	7,8
40	199	3,7	7,7
50	256	3,7	7,4
60	309	3,5	7,2
70	351	3,4	7,1

4.3.12.2 Avaliação da entalpia de reação em função da concentração de HDDA

Visto que a Tabela 4.4 apresenta valores de entalpia quase que linearmente dependentes da concentração de HDDA, procurou-se estabelecer uma reta de correlação entre os valores de entalpia obtidos e as concentrações de HDDA. Estão resumidas as informações obtidas pela aplicação direta do software Minitab aos dados experimentais.

Regression Analysis: $\Delta H, J g^{-1}$ versus % HDDA

The regression equation is

$$\Delta H, J g^{-1} = -1,80 + 5,10 * HDDA$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-1,800	7,275	-0,25	0,821
% HDDA	5,1000	0,1400	36,43	0,000

S = 4,42719 R-Sq = 99,8% R-Sq(adj) = 99,7%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	26010	26010	1327,04	0,000
Residual Error	3	59	20		
Total	4	26069			

O valor de F acima obtido representa que a equação obtida representa os pontos experimentais com um nível de confiança da ordem de 99,995%. Devido a isso se pode afirmar que a dependência da entalpia de reação medida é linear em relação ao teor de HDDA do qual parece depender exclusivamente. Com isso reforça-se a hipótese de que o mecanismo de reação de fotopolimerização neste caso depende fundamentalmente da presença de monômero e se dá pelo ataque dos radicais livres do fotoiniciador ativado às moléculas de monômero (GUPTA, 1978). Por esse modelo e pelos dados experimentais anteriores, a dupla ligação insaturada da parte poliéster da cadeia não interage de forma significativa com o fotoiniciador devendo ser incorporada ao polímero pelo monômero ativado.

4.4 Tandelta

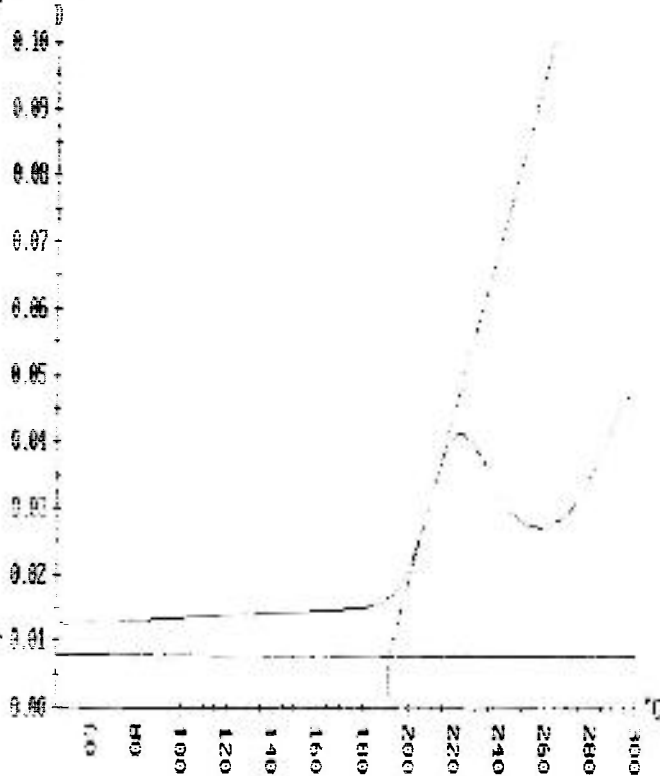
Tandelta de EEIs aplicados sobre fios magnetos

Os dados das medições de tandelta apresentados a seguir foram obtidos a partir de um EEI aplicado sobre um fio magneto esmaltado de geometria cilíndrica. A medida foi executada em dois equipamentos distintos (Dansk e MAG) sobre um corpo-de-prova.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 são apresentados os gráficos de tandelta tal como medida e calculada pelo uso do “software” incorporado ao equipamento onde se pode observar a expressão do valor de tandelta como um número dimensional ($^{\circ}\text{C}$).

TANGENT DELTA temperature curve

Wire No: 5627
Sample ID: PIRELLI
TgD: 191.7



44

Wire No: 5627 Test date: 21/10/97 Time: 16:15

Operator: DMS
Sample ID: PIRELLI
Dimension: 0.355
Machine: TBR

TgD min: 175
TgD max:
TgD temp: 191.7 °C APPROVED

Temp. grad.: 42.9 °C/min.
Frequency: 1000 Hz
ID:

Figura 4.10 -Tandelta de fio magneto em equipamento Dansk

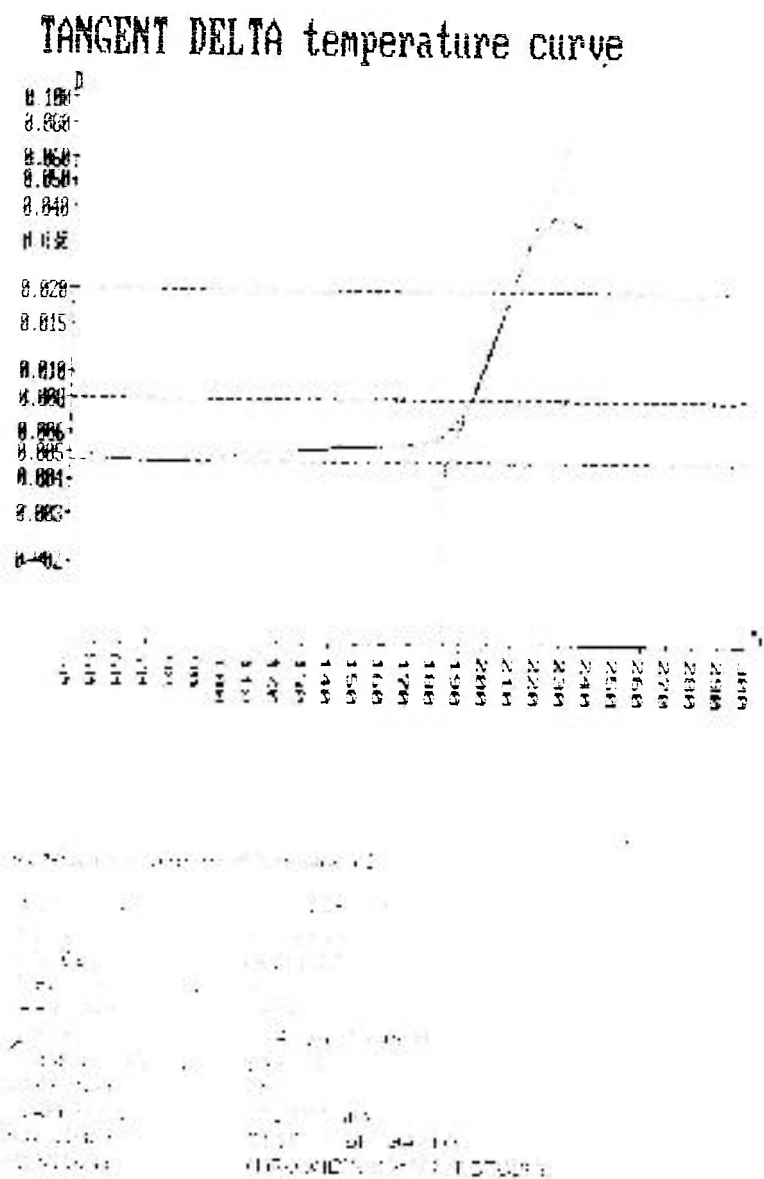


Figura 4.11 –Tandelta de fio magneto em equipamento MAG

Cabe frisar que a cada tipo de EEI corresponde um traçado de curva diferente sendo o traçado das Figuras 4.10 e 4.11 característico ao EEI empregado neste trabalho.

4.4.1 Tândelta de EEIs aplicados sobre diversos fios com bitolas diferentes e utilizando o mesmo EEI.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi necessário o uso de um equipamento de tândelta que propiciasse a leitura até oito amostras simultaneamente. Utilizou-se um equipamento MAG na obtenção dos dados de tândelta a partir desta etapa de trabalho.

A mesma avaliação executada para um corpo-de-prova foi efetuada para uma amostra contendo oito fios magnetos de bitolas, espessura de esmaltes, processo de produção e máquinas diferentes. Essas amostras foram analisadas simultaneamente e os valores de tândelta em função da temperatura foram transferidos para programa gráfico de computador de forma que se pudesse condensá-los em um só gráfico, tal como mostrado na Figura 4.12.

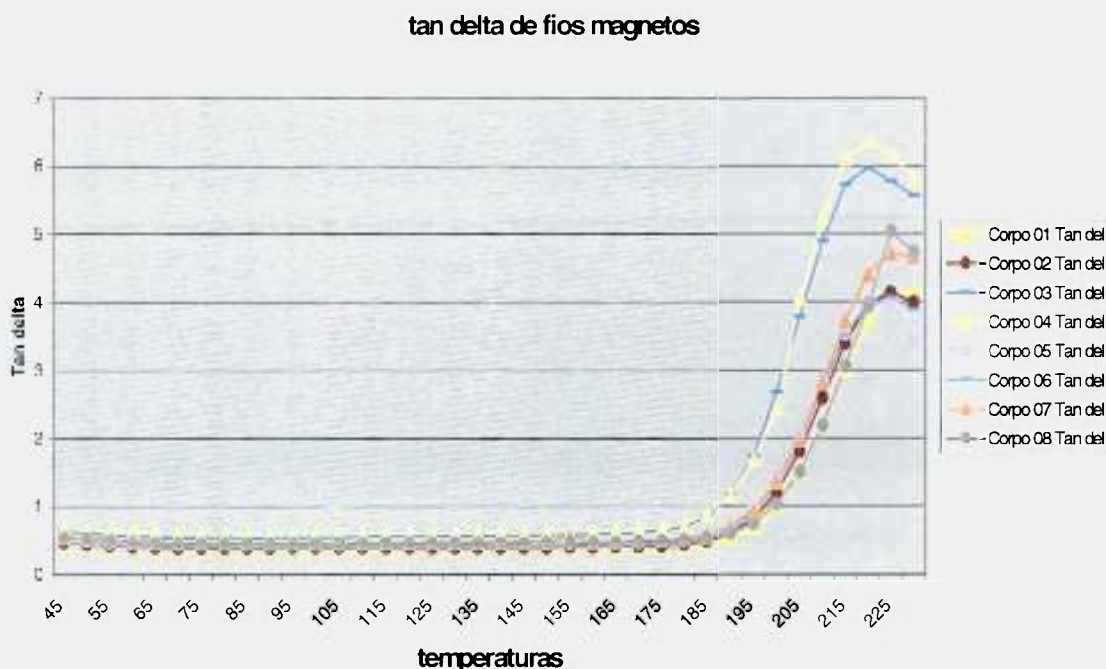


Figura 4.12 Tândelta sobreposta de oito fios magnetos diferentes produzidos industrialmente

Pode-se constatar na Figura 4.12 que, em uma ampla faixa de temperaturas, as amostras analisadas apresentam comportamento e valores numéricos de tândelta muito

semelhantes entre si, independentemente de sua história térmica e de medidas dimensionais. Por ser uma propriedade adimensional, essa medida permite a comparação de graus de cura para um mesmo EEI, de modo que se possa estabelecer uma relação de ordem dentro de um grupo heterogêneo (no caso específico observa-se que os corpos-de-prova nº 4 e 6 estão menos curados). Observa-se na Figura 4.12 que todo o grupo testado, embora oriundo de processos industriais completamente diferentes, têm as mesmas características globais, atestando que todos os produtos atingiram graus de cura equivalentes.

Pode-se observar que os valores de $\tan\delta$ permanecem constantes em função da temperatura até que, no intervalo de temperatura entre 185°C e 195°C, ocorre uma alteração de comportamento e a $\tan\delta$ evolui até um ponto de máximo (derivada zero). Matematicamente pode-se provar que funções contínuas e deriváveis contidas entre dois pontos com derivada zero apresentam pelo menos um ponto de inflexão. As temperaturas correspondentes aos pontos de inflexão estão relacionados com as temperaturas de relaxação de partes de rede polimérica, tal como apresentado em McCrum (1967).

4.4.2 Aferição do equipamento usando a nova sonda e as placas de cobre

Necessitou-se neste estágio do trabalho provar que o mesmo equipamento, ao receber um suporte de que permita medição sobre placas de cobre planas, não altere a capacidade do equipamento de obter dados de $\tan\delta$ compatíveis. Para tanto o mesmo EEI utilizado na esmaltagem de fios magnetos, cujo traçado de $\tan\delta$ foi mostrado nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 foi aplicado com um extensômetro de 100 μm sobre várias placas de cobre de 25 mm X 59 mm X 1 mm. Esse conjunto assim preparado foi colocado em estufa por 1 h a 180°C para que todas as amostras sofressem uma evaporação prévia de parte do solvente. Em seguida, para cada corpo-de-prova foi feita uma cura em temperaturas distintas de 220, 230, 240, 250, 260 e 270°C por 1 h de duração. Um dos corpos de prova que sofreram o ciclo de cura de 240°C/1h recebeu “over coat” de VEIE que foi curada adicionalmente a 150°C por 2 h. Cada uma das placas correspondente a cada ciclo teve a sua $\tan\delta$ determinada e todas as curvas obtidas são mostradas na Figura 4.13, condensadas em um só gráfico.

tandelta em placas de cobre

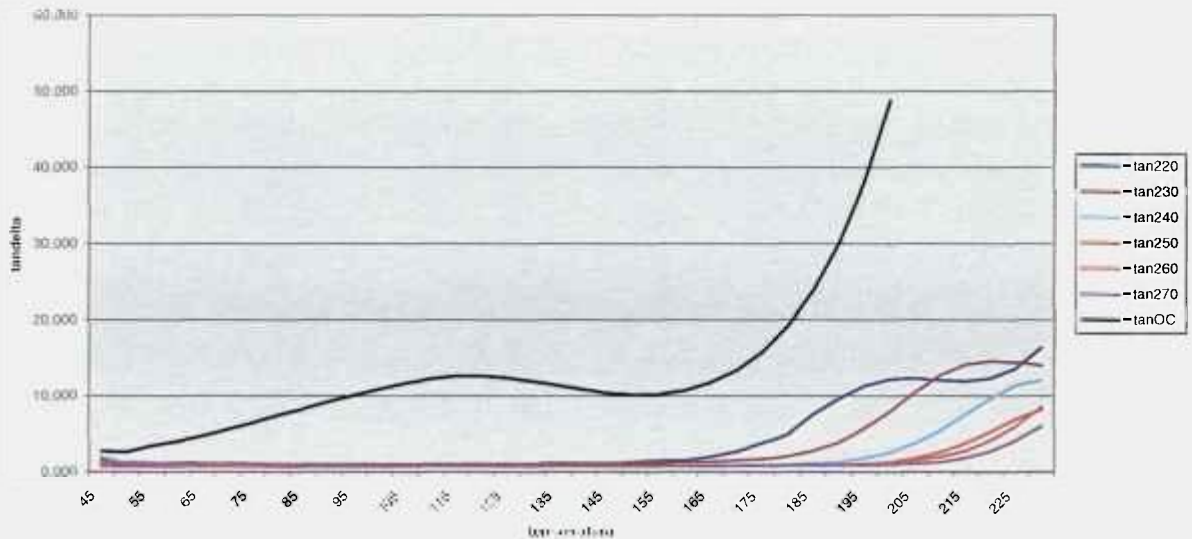


Figura 4.13 –Tandelta sobreposta de eletrodos de cobre esmaltados com EEI curados por UV e curados em estufa sob por 2h em temperaturas distintas

Analisando-se pormenorizadamente a Figura 4.13 se observa que:

As curvas são semelhantes entre si, à exceção daquela que recebeu uma camada adicional de VEIE. Desse fato demonstra-se que a medida de tandelta permite isolar o efeito de diferentes polímeros quando sobrepostos e sua influência nas propriedades dielétricas do conjunto (OLESEN, 1990; JORGENSEN, 1992; WALRATH, 1985). Nesse caso, só não foi possível a detecção das propriedades do EEI porque a corrente de fuga ultrapassou os limites de detecção da ponte de Bridgestone do equipamento antes que fosse atingida a temperatura de 230°C.

Todas as curvas de tandelta, geradas exclusivamente a partir do EEI selecionado apresentam são superponíveis em uma ampla faixa de temperatura para os diferentes ciclos de cura empregados. A temperatura de descolamento da curva de tandelta em relação ao eixo horizontal é tão mais alta quanto mais alta é a temperatura de cura empregada.

Não há diferença significativa entre os ciclos de cura de 250°C/1h, 260°C/1h e 270°C/1h, indicando que o material atingiu aí suas melhores propriedades como dielétrico. Ciclos com temperaturas mais altas irão apenas degradar o material, contribuindo para a perda

de propriedades. Observa-se uma inversão de comportamento entre as curvas de 250°C/1h e 260°C/1h fato explicável pelo erro intrínseco da medida e devido aos valores muito próximos obtidos para esses ciclos de temperatura.

Ocorreu uma mudança de escala nas medidas de tandelta, sendo que o aparelho atinge valores maiores sem que ocorra o corte da medição. Uma vez que os valores importantes para este trabalho se concentram na região próxima às temperaturas de descolamento da tandelta, esse fato não é relevante.

O perfil das curvas de tandelta obtidos a partir dos eletrodos e dos fios magnetos é bastante próximo e praticamente apresentam os mesmos valores a partir dos ciclos de 240°C/1h. O comportamento das curvas em questão permite inferir que um ciclo de evaporação de solventes de 180°C/1h e uma cura térmica entre 240°C/1h e 250°C/1h conduziram à cura do EEI aplicado sobre o eletrodo a um grau de conversão equivalente ao de um fio magneto esmaltado com esse mesmo EEI processado em uma máquina de esmaltar. Devido a este fato, definiu-se um ciclo de 240°C/2h como sendo um ciclo de cura equivalente e este será o ciclo de cura a ser empregado na cura térmica de EEIs. Uma vez que não existem referências de curvas de tandelta para vernizes, este ciclo também será empregado na cura térmica de VEIs e UVT501 que será comparado contra EEIs, que representam o máximo de propriedades obteníveis para essa classe de produtos.

4.4.3 Extensão da análise de tandelta para VEIs

Uma vez que foi desenvolvida uma metodologia para a determinação de tandelta em filmes aplicados sobre placas planas, a mesma pôde ser estendida para avaliar VEIs. Para tanto, testaram-se 3 tipos de VEIs, sendo um VEIAR e dois VEIE efetuando-se os ciclos de cura recomendados pelos fabricantes. Os eletrodos receberam a aplicação do grafite coloidal e foram submetidos à determinação de tandelta tal como efetuado com as amostras de EEIs.

Na figura 4.14 são mostrados os gráficos de tandelta de um tipo de VEIAR e de dois tipos de VEIEs aplicados sobre placas de cobre.

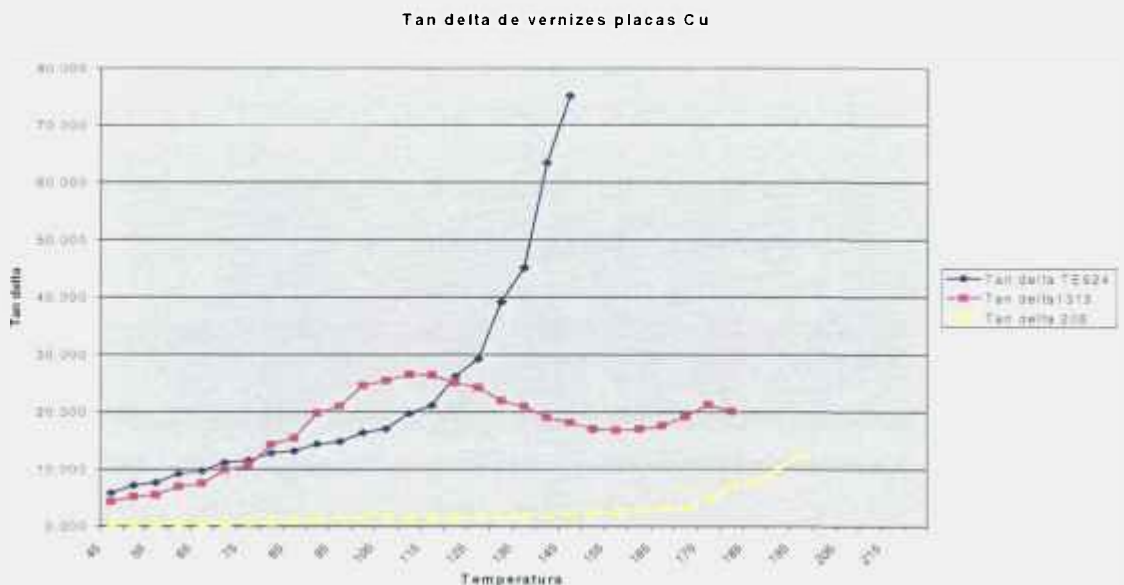


Figura 4.14: VEIs aplicados sobre placas de cobre

Pode-se observar o comportamento distinto entre os VEIs e também a diferença destes em relação ao EEI testado previamente. O VEIAR, de secagem ao ar surpreende por suas boas características dielétricas em altas temperaturas, mas não se compara a um EEI porque sua tandelta apresenta um valor incremental a partir de 105°C. Comportamento idêntico porém com maiores valores de tandelta para os VEIEs.

4.4.4 Comparação entre os processos UV/EB e UV/térmico

Durante o processo de desenvolvimento do UVT501 havia várias perguntas a serem respondidas tais como:

A tecnologia EB aplicada sozinha pode substituir o processo dual UV/térmico?

Existe a necessidade de inclusão de agentes modificadores que propiciem cura adicional dos radicais hidroxílicos no processo térmico a ser empregado?

A inclusão de fotoiniciador em amostras curável por EB propicia alguma diferença significativa entre um processo UV e um processo EB ambos pós-curados termicamente?

A Figura 4.15 permite elucidar essas questões.

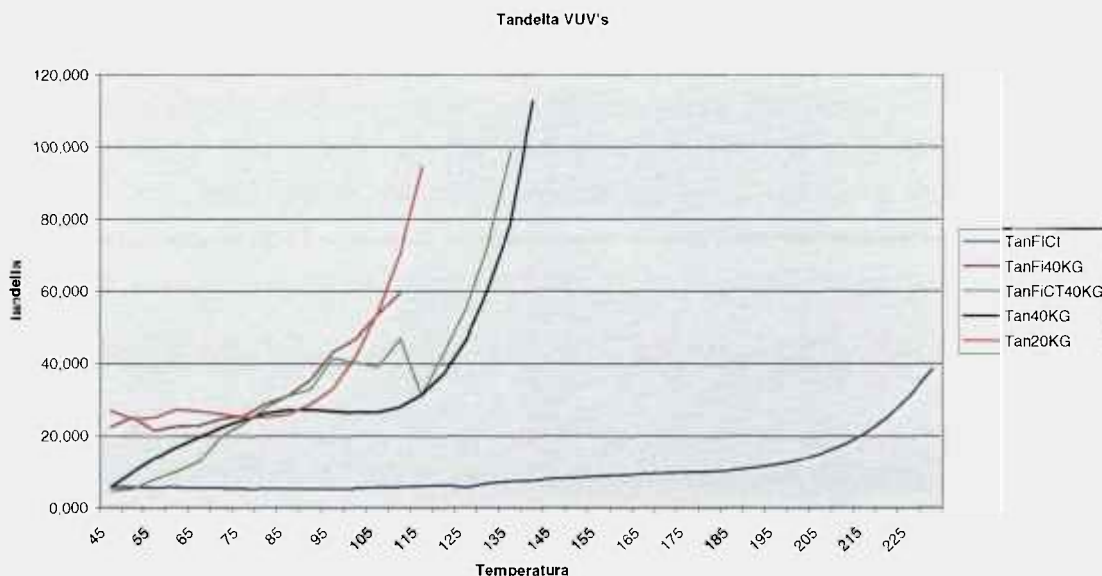


Figura 4.15 –Tandelta sobreposta de eletrodos de cobre curados por UV e em estufa por 2h revestidos com UV501 e UVT501

Observa-se na Figura 4.15 a presença de um grupo de curvas com comportamento semelhante e uma curva distinta, denominada TanFICt, que atinge o limite de temperaturas programado para o desligamento automático do equipamento.

A curva TanFICT foi obtida a partir da formulação de resina proposta diluída a 50% em HDDA, adicionando-se 3% de Darocur 1173 e mais 2% de agentes modificadores destinados a efetuar a reticulação térmica do produto. O produto foi curado por UV com uma dose de radiação de 300 mJ/cm^2 . Aplicou-se o ciclo de cura térmico de $240^\circ\text{C}/2\text{h}$. No traçado de tandelta observa-se que o comportamento dielétrico deste produto segue os mesmos padrões de um EEL.

As curvas denominadas Tan20KG e Tan40KG foram obtidas a partir da formulação de resina proposta diluída a 50% em HDDA, sem adição de FI e de agentes de ramificação. O produto foi curado em feixe de elétrons com doses de 20 kGy e 40 kGy respectivamente. Não foi efetuado o ciclo de cura térmica complementar. 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.

A curva TanFICT40KG foi obtida a partir da formulação de resina proposta diluída a 50% em HDDA, adicionando-se 3% de Darocur 1173 e sem a inclusão de agentes modificadores destinados a efetuar a reticulação do produto que foi 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 as propriedades em relação ao Tan40kG, indicando a necessidade de inclusão de agentes modificadores se for desejado uma melhoria de propriedades e (c) A inclusão de fotoiniciador adicional não acrescentou nenhuma propriedade extra ao produto.

A partir desse estudo pode-se afirmar que: (a) A tecnologia EB aplicada sozinha não substitui o processo dual UV/térmico na obtenção de valores de tandelta elevados. O processo térmico adicional é necessário, porém não é suficiente. (b) A inclusão de agentes modificadores que propiciem cura adicional dos radicais hidroxílicos é necessária para que o processo térmico posterior seja efetivo e (c) A inclusão de fotoiniciador em amostras curáveis por EB não interfere nos valores de tandelta. A influência se houver, é negativa, pois se

observam valores de $\tan\delta$ um pouco inferiores na curva $\tan\delta_{FICT40KG}$ em relação à curva $\tan\delta_{40KG}$.

Devido a esses estudos, a pesquisa foi concentrada exclusivamente em produtos fotocuráveis devido a facilidade de experimentação e obtenção de resultados experimentais. A extensão para produtos EB curáveis é imediata, bastando-se abstrair o uso de fotoiniciador da formulação proposta. Os resultados indicam que processos EB podem substituir a tecnologia de VEIs mas essa possibilidade não será explorada aqui porque existem mais dados comparativos provenientes de EEIs, e cumprindo-se estas características, as propriedades de VEIs estarão automaticamente atendidas.

4.4.5 Adequação dos teores de agentes modificadores

Agentes modificadores são, de acordo com os estudos anteriores uma parte cara, porém indispensável na formulação. A dosagem adequada dos mesmos deve ser agregada de modo a promover as propriedades necessárias e suficientes à obtenção de um produto que atenda ao que se deseja como especificação.

A partir da formulação empregada no produto que gerou a curva $\tan\delta_{FICT}$, reduziu-se a 0,5% o teor de agentes modificadores destinados a efetuar a reticulação térmica do produto, mantendo-se suas proporções estequiométricas inalteradas. O produto foi curado por UV com uma dose de radiação de 400 mJ/cm^2 . Aplicou-se o ciclo de cura térmico de $240^\circ\text{C}/2\text{h}$. A Figura 4.16 contém o traçado de $\tan\delta$.

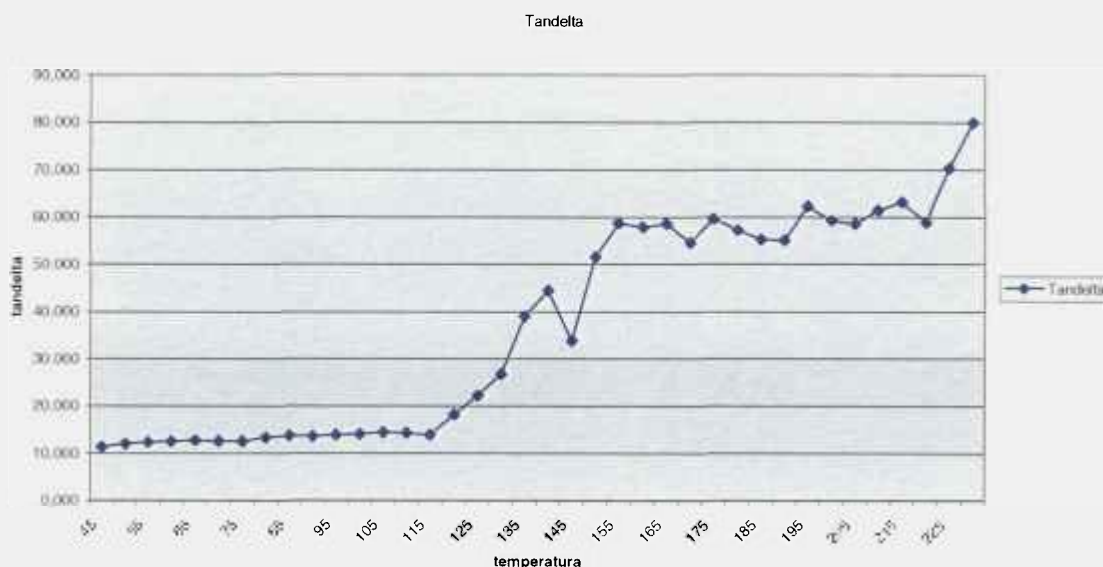
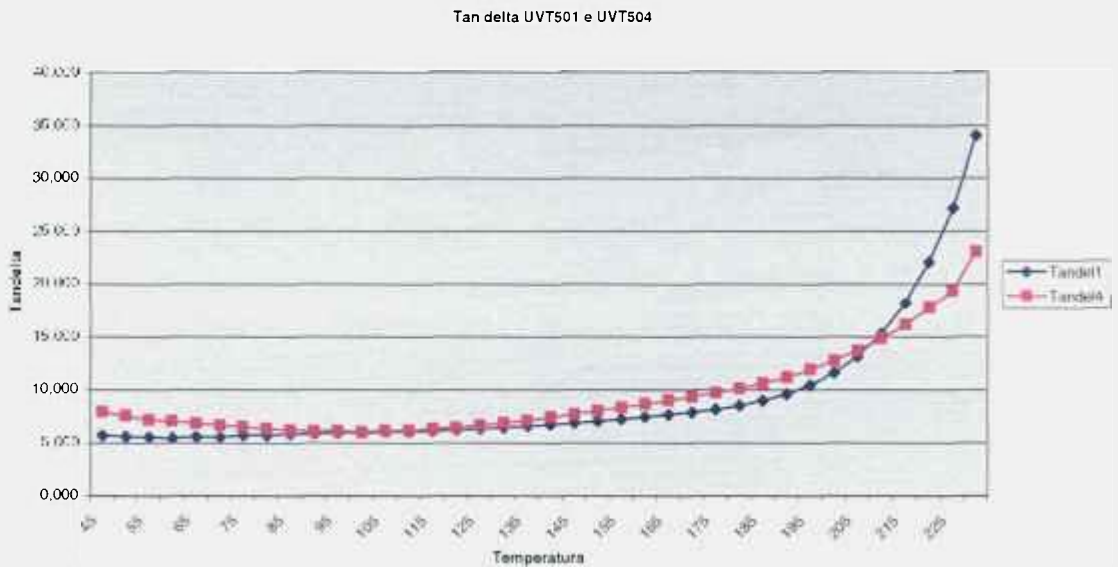


Figura 4.16 –Tandelta de eletrodos de cobre com o UVT501 com 0,5% de agentes de reticulação

A curva mostrada na Figura 4.16 demonstra uma variação de propriedade do produto ao longo da análise em relação ao UVT501 com 2% de agentes de ramificação. A baixa quantidade dos agentes modificadores impede que o valor de tandelta seja estável até 185-195°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, mas 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.

Como resultados práticos dessa análise pode-se inferir que, de acordo com a Figura 4.16, o valor de tandelta não apresentou um comportamento estável em temperaturas razoavelmente baixas, tal como desejado. Para tentar estabilizar as tandeltas, incrementou-se a quantidade de agentes de reticulação térmica no intuito de tornar o polímero menos sensível a variação da temperatura.

Na Figura 4.17 são mostrados os gráficos dos produtos UVT501 e de uma variação mais aditivada do mesmo denominado UVT504 visando incremento de propriedades mecânicas e térmicas onde se usam 1% e 4% de agentes de reticulação respectivamente. Ambos os produtos foram curados por UV com uma dose de 400 mJ/cm² e sofreram um ciclo térmico de 240°C/2h.



4.5 Vida térmica e energia de ativação das reações de degradação térmica

4.5.1 Medições convencionais usando o método normativo em fios magnetos. Gráfico do teste de vida térmica

O levantamento da vida térmica de um produto é um processo longo, demorado e sujeito a grande indeterminação de resultados. Na Figura 4.18 é mostrado o teste de vida térmica para um fio magneto esmaltado com o EEI referencial. Este é o resultado de um ensaio típico que demorou 12 meses até seu término.

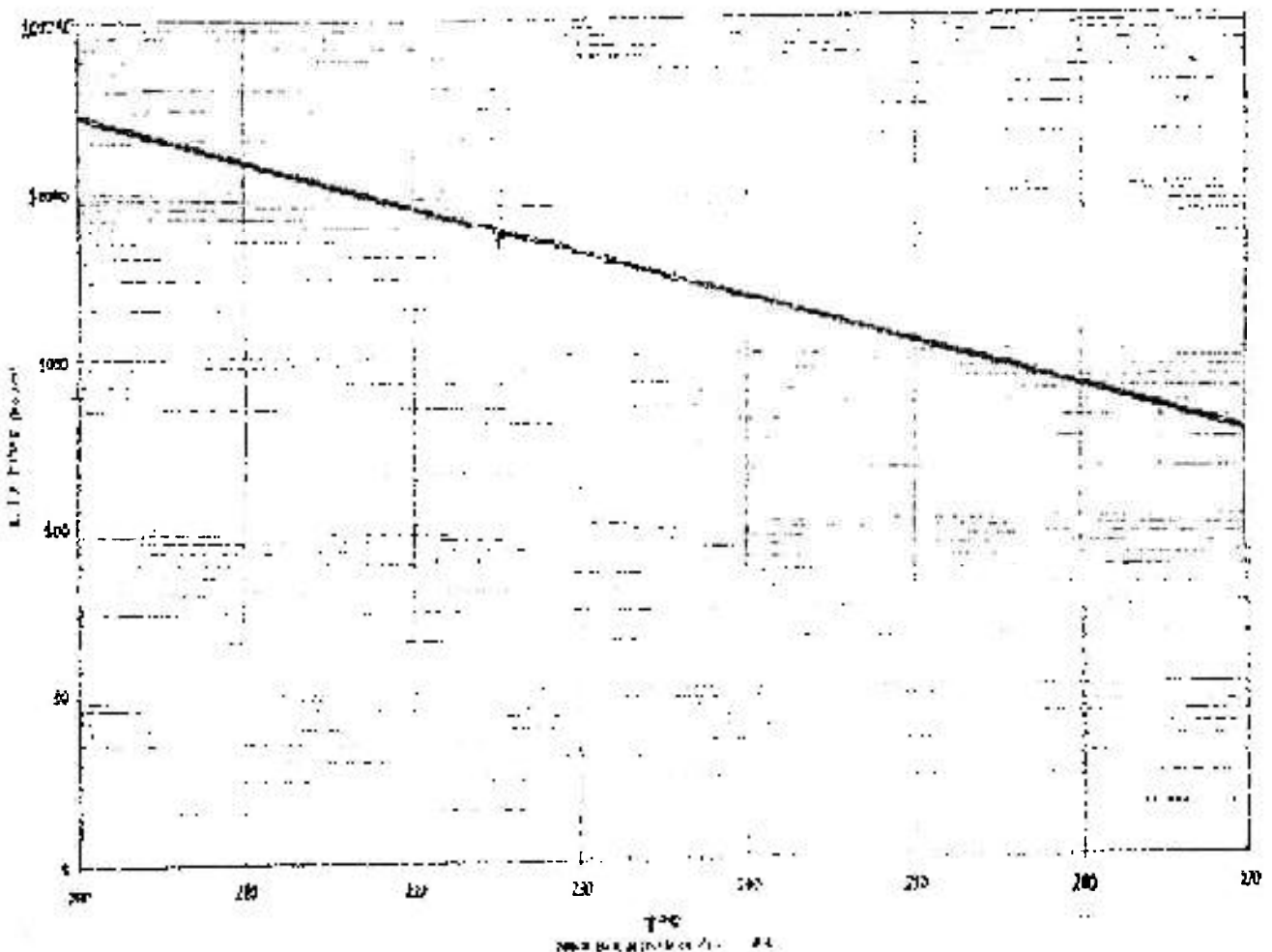


Figura 4.18 – Reta de representação de Vida térmica de EEI segundo ASTM D2037-01

Com base nos dados da curva da Figura 4.18 é possível calcular a energia de ativação média das reações de degradação do produto. Diretamente do gráfico obteve-se o valor de $E_a = 130$ kJ/mol e uma temperatura de vida isotérmica de 204°C para 20000 h de vida.

Este dado de E_a servirá de referência para os cálculos posteriores.

No caso de fios magnetos, se a degradação térmica do esmalte ocorrer por apenas um mecanismo de reação (o que é uma hipótese sempre assumida) e a amostra estiver bem condicionada, a reta de MMQ obtida de acordo com as equações que regem as reações em condições isotérmicas deve ajustar os dados com uma confiabilidade de 95%. Além disso, a norma ASTM D2307-01 (2001) obriga a que se teste o produto 20°C acima do valor da classe térmica prevista pelo ensaio, devendo esse ensaio apresentar duração mínima de 5000 h para a média logarítmica dos tempos até a falha do material. Ensaio longos, em isoterma com pequenas diferenças de temperatura visam favorecer a obtenção de um bom coeficiente de correlação.

4.5.2 Aplicação do método não isotérmico na avaliação da energia de ativação da degradação térmica

Devido várias dificuldades, dentre elas a limitação de tempo e de recursos disponíveis para a execução deste trabalho não é possível avaliar a vida térmica do UV501 e do UVT501 pelo método isotérmico. Necessitar-se-ia de uma disponibilidade de recursos impensável, devida principalmente ao excessivo tempo de duração dos ensaios.

Além disso, em se tratando de um novo produto, não é possível para cada formulação testada aguardar períodos ao redor de 12 meses para se ter uma avaliação da vida térmica do produto testado. Esse é o grande empecilho apresentado pelo ensaio isotérmico, cujos tempos de análise são incompatíveis com o ciclo de desenvolvimento de produtos.

Para tanto, optou-se pelo emprego de métodos termogravimétricos não isotérmicos para avaliação da degradação como função da variação da massa do produto a medida em que a temperatura aumenta a taxas constantes. Estes procedimentos são muito mais simples de serem executados e fornecem o parâmetro energia de ativação como resposta, que é um parâmetro fundamental na determinação da vida térmica. Essa opção não substitui o ensaio isotérmico até porque, para EEIs e VEIs o critério de qualificação é elétrico e não pode ser substituído, mas acredita-se que os valores da energia de ativação medidos por este método sejam bons indicadores da vida térmica do material.

Pode-se vislumbrar a possibilidade de emprego de outros modos de avaliação, que usem ambos os métodos de forma conjugada, que podem contribuir para a redução de tempo de análise, mas que não serão discutidos neste trabalho.

Durante o estudo dos métodos termogravimétricos não isotérmicos de avaliação de E_a , em especial aqueles desenvolvidos por Ozawa (1970) e Flynn-Wall (1966), que são a base teórica de todos os métodos que se seguiram até a presente data, encontrou-se uma possibilidade de melhoria do método, substituindo-se uma resolução algébrica pela resolução de um sistema de equações diferenciais de primeira ordem. A teoria envolvida encontra-se apresentada no Apêndice 1.

Na inexistência de um ensaio não isotérmico específico e já padronizado para este tipo de produto prepararam-se amostras de fio magneto de bitola 0,224 mm esmaltado com cinco diferentes tipos de EEIs, todos de mesma classe térmica. Para garantir a conformidade do produto com sua especificação e propiciar a cura equivalente entre os materiais, cada amostra de fio esmaltado foi produzida com o perfil de temperatura de esmaltagem que estabilizasse sua ΔT respectiva. A partir daí efetuou-se a degradação do esmalte por TG sem remover o material do fio magneto.

As amostras foram enroladas na forma de pequenas bobinas de modo a conter cerca de 20 mg de esmalte eletroisolante depositado, que é o limite de amostragem permitido pelo equipamento utilizado para análise. As amostras de cada EEI foram submetidas a degradação em termobalança, sob fluxo de ar a vazão de 50 mL/min e submetido a taxas de aquecimento constante de 5, 10 e 20°C/min, gerando tabelas de massa residual em função da temperatura. Os valores de massa residual foram normalizados e se aplicaram os métodos Ozawa (1970) e JIJ (Apêndice 1) no cálculo de E_a . Os valores obtidos foram comparados.

Nas Figuras 4.19 a 4.25 são mostradas as curvas de perda de massa normalizadas das amostras dos fios magnetos ensaiados.

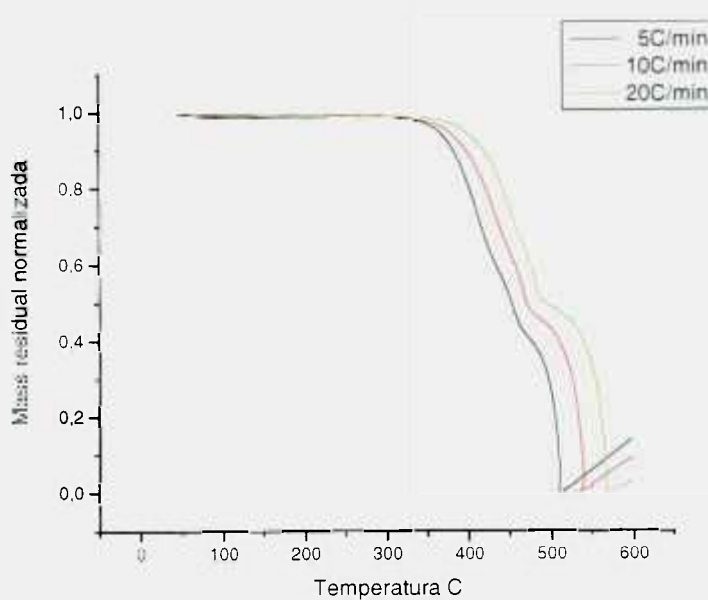


Figura 4.19 - EEI1 (curvas de degradação térmica do esmalte eletroisolante nº 1)

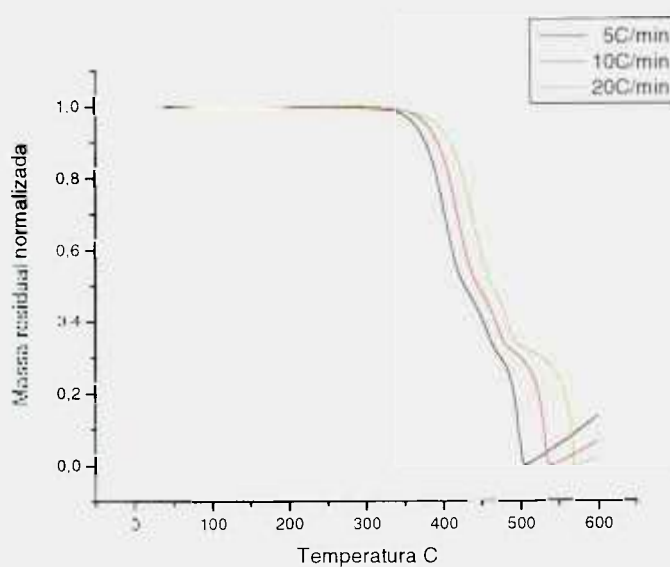


Figura 4.20 - EEI2 (EEI referencial usado ao longo de todo este trabalho)

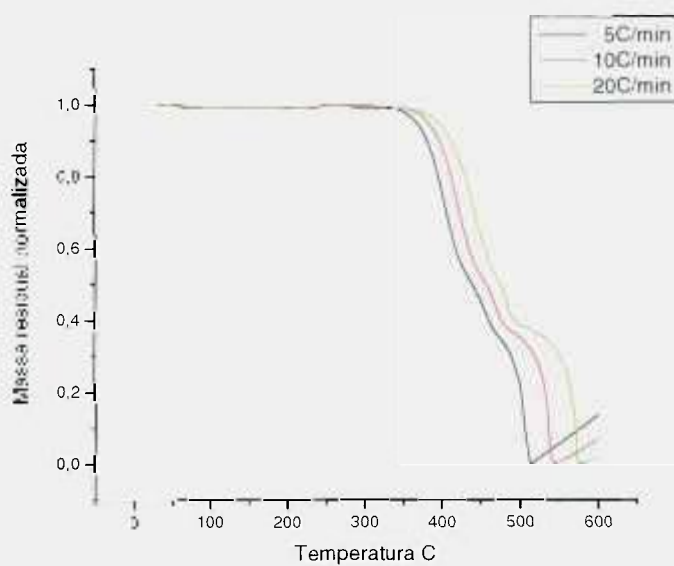


Figura 4.21 - EEI3 (curvas de degradação térmica do esmalte eletroisolante n° 3)

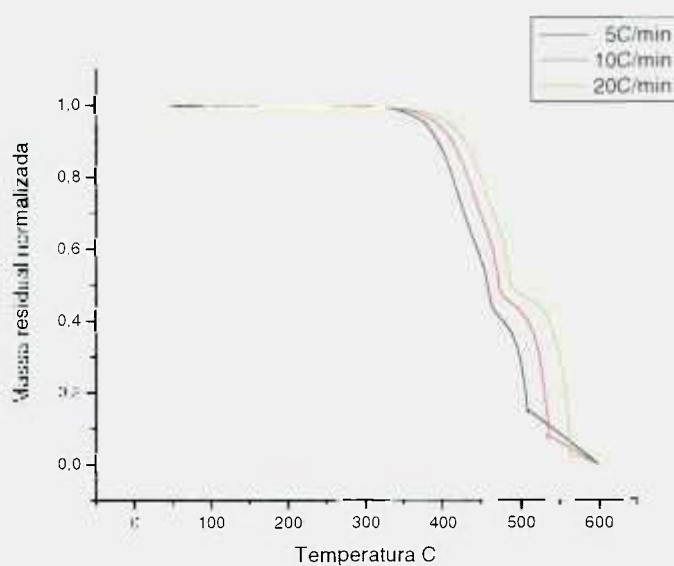


Figura 4.22 - EEI4 (curvas de degradação térmica do esmalte eletroisolante n° 4)

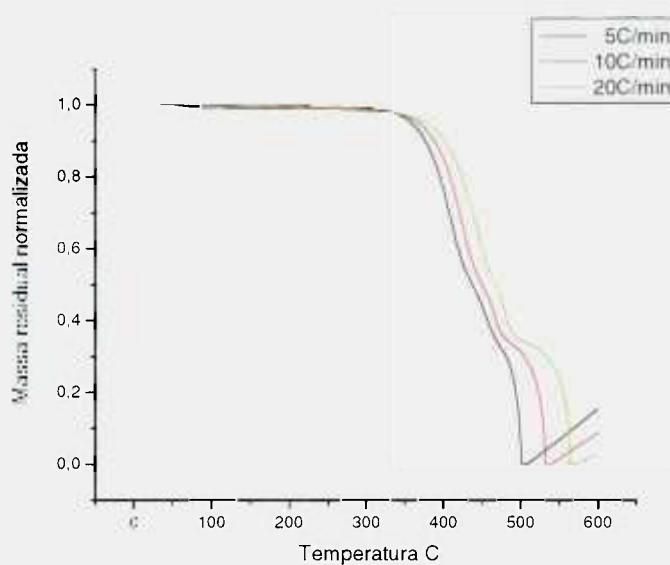


Figura 4.23 - EEI5 (curvas de degradação térmica do esmalte eletroisolante n° 5)

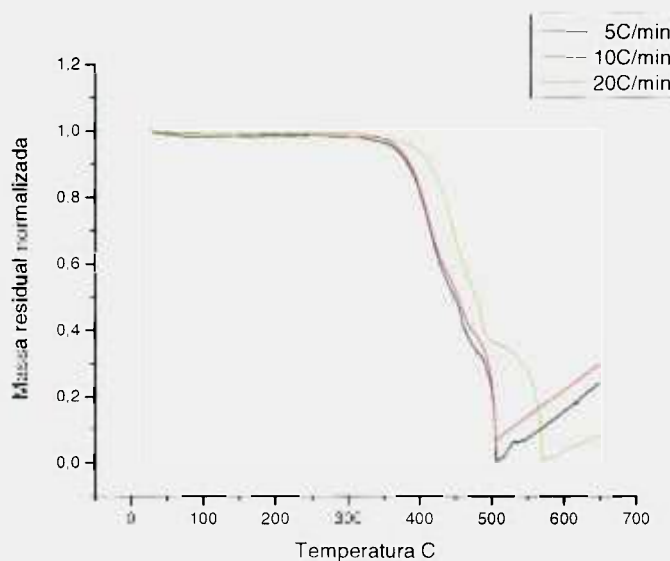


Figura 4.24 - Repetição dos ensaios de degradação térmica com o EEI5

Nas Figuras 4.12 a 4.24 há dois fatos relevantes a serem constatados:

1-) Todos os experimentos, excetuando-se o N°5, apresentam ganho de massa em temperaturas elevadas. Esse fenômeno pode ser explicado pela reação do oxigênio do ar com o

condutor de cobre em altas temperaturas. Em temperaturas da ordem de 600°C grande parte da isolação já se encontra carbonizada e se torna permeável ao oxigênio que passa a oxidar o condutor de cobre gerando um fenômeno de ganho de massa. Esse é um dos pontos fracos dessa metodologia de ensaio porque não há como separar os eventos de perda e de ganho de massa o que pode levar a erros de cálculo durante a etapa de normalização das massas residuais.

2-) O experimento N°6, que é uma repetição do N°5, por motivo desconhecido, possui dados anômalos, chegando a apresentar com superposição entre as curvas de taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min. Sabe-se de partida que esses dados são muito ruins e não devem gerar um ajuste adequado.

Nas Tabelas 4.6 e 4.7 são apresentados os cálculos efetuados usando-se o método JIJ e o método de Ozawa para os dados referentes aos testes de n°1 a 6 empregando-se os métodos de JIJ e de Ozawa.

Os dois métodos são obtidos por abordagens diferentes. Para cada par de taxas de aquecimento, JIJ permite o cálculo de um valor de energia de ativação, ao passo que Ozawa necessita de um mínimo de três taxas de aquecimento para permitir a minimização de erros via MMQ

De acordo com JIJ, percebe-se que os dados experimentais são inadequados na maioria das vezes, exceção feita ao experimento n° 2 – EEI2- taxas 10/20 e 5/20°C/min e ao experimento n° 3 como um todo.

Percebe-se que o método de Ozawa, assim como qualquer outro proposto na literatura até o momento, não é estruturado para fazer uma análise de consistência interna dos dados experimentais gerados pelo equipamento.

Apenas para conciliar os métodos, na Tabela 4.8 é apresentada a média dos valores de E_a calculados por JIJ.

TABELA 4.6 - Valores de Ea calculados pelo método proposto por JUJ para os diferentes EEIs testados calculados por faixa de conversão (JANSEN, 2005) (kJ/mol)

	EEI1 `5/10	EEI1 `10/20	EEI1 `5/20	EEI2 `5/10	EEI2 `10/20	EEI2 `5/20
%						
95 - 90	137,602	113,475	123,511	168,867	125,135	134,137
90 - 80	105,829	138,132	122,728	164,451	144,69	147,303
80 - 70	372,098	157,679	128,237	232,8452	125,0138	145,811
70 - 60	114,009	166,841	137,41	189,728	135,511	145,599
60 - 50	228,292	111,909	170,125	176,418	164,61	166,788
50 - 40	28,354	97,849	61,969	177,282	225,689	216,064
40 - 30	157,351	146,889	152,439	56,509	86,986	78,661
30 - 20	132,7	159,219	145,293	62,561	72,643	72,141
20 - 10	142,081	136,692	139,386	89,108	77,421	79,657

	EEI3 `5/10	EEI3 `10/20	EEI3 `5/20	EEI4 `5/10	EEI4 `10/20	EEI4 `5/20
%						
95 - 90	144,824	137,935	141,395	119,491	139,652	48,307
90 - 80	153,853	127,736	140,367	129,236	181,422	74,187
80 - 70	160,561	142,457	151,083	134,859	175,417	72,207
70 - 60	161,623	135,624	147,9	171,718	195,205	96,886
60 - 50	167,825	181,546	174,809	302,696	253,466	180,231
50 - 40	221,989	213,792	214,46	5,079	94,455	46,76
40 - 30	64,634	75,534	70,205	189,104	147,353	169,313
30 - 20	95,667	106,86	101,268	166,006	135,553	78,107
20 - 10	135,495	56,991	95,433		126,004	423,89

	EEI5 `5/10	EEI5 `10/20	EEI5 `5/20	EEI5R `5/10	EEI5R `10/20	EEI5R `5/20
%						
95 - 90	164,891	176,352	170,78	923,752	68,627	170,175
90 - 80	192,192	154,995	172,967	1.544,78	399,301	168,241
80 - 70	207,799	150,403	176,452	1.817,71	80,296	168,168
70 - 60	211,454	151,166	177,693	733,834	126,055	189,105
60 - 50	252,16	170,777	205,087	639,186	149,3	222,651
50 - 40	278,245	296,362	288,142	236,293	269,354	257,866
40 - 30	75,517	81,689	78,787	789,664		96,287
30 - 20	60,947	96,522	79,081	3.869,29		75,475
20 - 10	75,837	78,542	77,113			65,916

TABELA 4.7: Valores de E_a calculados pelo método de Ozawa para os diferentes EEIs testados calculados por faixa de conversão (J/mol)

rendimento	EE1	EE2	EE3	EE4	EE5	EE5R
95%	145226	165355	165638	165040	239151	156405
90%	135636	151228	155070	146602	191847	141884
80%	131639	150974	149562	151428	180206	135993
70%	131863	150324	151272	153309	178985	134705
60%	135720	149967	151331	167983	178840	150313
50%	153186	159009	165809	204189	193260	178413
40%	104145	193963	193390	111926	247469	225832
30%	121030	126596	111724	135955	129009	110701
20%	127190	106434	111013	139610	115316	91112
10%	129074	103922	110056	201250	20959	85320

No método JIJ, especificamente nos dados referentes ao experimento N°6 (EEI5R) observa-se que não há correlação entre as energias de ativação calculadas para os pares de taxas de aquecimento 5 - 10°C/min e 10 - 20°C/min. Os valores de E_a não apresentados nas tabelas ultrapassaram os limites de cálculo do programa, sendo menores do que zero ou maiores do que 5×10^6 J/mol. No entanto os valores de E_a calculados com o par de taxas de aquecimento 5 - 20°C/min encontram-se próximos aos valores experimentais dos 3 pares de taxas de aquecimento do experimento N°5. De acordo com a Figura 4.24 e comparando-se os dados dos experimentos N°5 e N°6, pode-se afirmar que os dados do ensaio executado sob taxa de aquecimento de 10°C/min da repetição do experimento EEI5R contêm forte erro experimental e devem ser descartados.

Efetuada-se a mesma análise usando agora o método proposto por Ozawa (1970), encontram-se para o experimento N°6 valores de E_a coesos entre si, porém sem correlação com aqueles obtidos no experimento N°5. A explicação para tal é o fato de que o método de Ozawa usa indiretamente o MMQ e portanto quaisquer dados serão ajustados, independentemente de seu ajuste. Conseqüentemente, o cálculo pelo método de Ozawa (1970), sem que se avalie um coeficiente de correlação dos dados pode levar a erros grosseiros. O principal problema reside no fato de que a teoria de Ozawa, tal como montada, e de todas as que se seguiram desde 1965 não estão estruturadas para a geração de um valor de coeficiente de correlação e, de acordo com a revisão bibliográfica efetuada, esse assunto não foi abordado na literatura existente. A resolução desse problema seria fazer os ensaios com redundância (n

ensaios), aplicar-se o método de Ozawa para todas as combinações C_3^n e aplicar-se o teste F para o conjunto de valores de E_a encontrados, procedendo-se ao descarte das curvas que geram variância fora dos limites de confiabilidade desejados.

A implementação do teste F na teoria JIJ é imediata, mas não será feita aqui por não pertencer ao escopo deste trabalho.

Uma análise genérica dos dados da Tabela 4.6 obtida a partir do emprego do método JIJ revela a má qualidade dos dados experimentais, mostrando uma inadequação do método de preparação de amostras desenvolvido (espiras de fio) ou do equipamento de análise térmica.

Apenas para conciliar as análises, na Tabela 4.8 são apresentados os valores médios obtidos para cada intervalo pelo método JIJ

TABELA 4.8 - Valores médios de E_a segundo JIJ (kJ/mol)

rendimento	EE1	EE2	EE3	EE4	EE5	EE5R
95-90	124.863	142.713	141.385	102.483	170.674	387.518
90-80	122.230	152.148	140.652	128.282	173.385	704.107
80-70	219.338	167.890	151.367	127.494	178.218	688.724
70-60	139.420	156.946	148.382	154.603	180.104	349.665
60-50	170.109	169.272	174.727	245.464	209.341	337.046
50-40	62.724	206.345	216.747	48.765	287.583	254.504
40-30	152.226	74.052	70.124	168.590	78.664	295.317
30-20	145.737	69.115	101.265	126.555	78.850	1314.923
20-10	139.386	82.062	95.973	183.298	77.164	21.972

4.5.3 Resultados de cálculos comparativos entre os métodos de Ozawa e JIJ

Os resultados obtidos utilizando-se o método de Ozawa e aqueles apresentados na Tabela 4.8 derivados a partir do método JIJ, são comparados nos gráficos das Figuras 4.25 a 4.29.

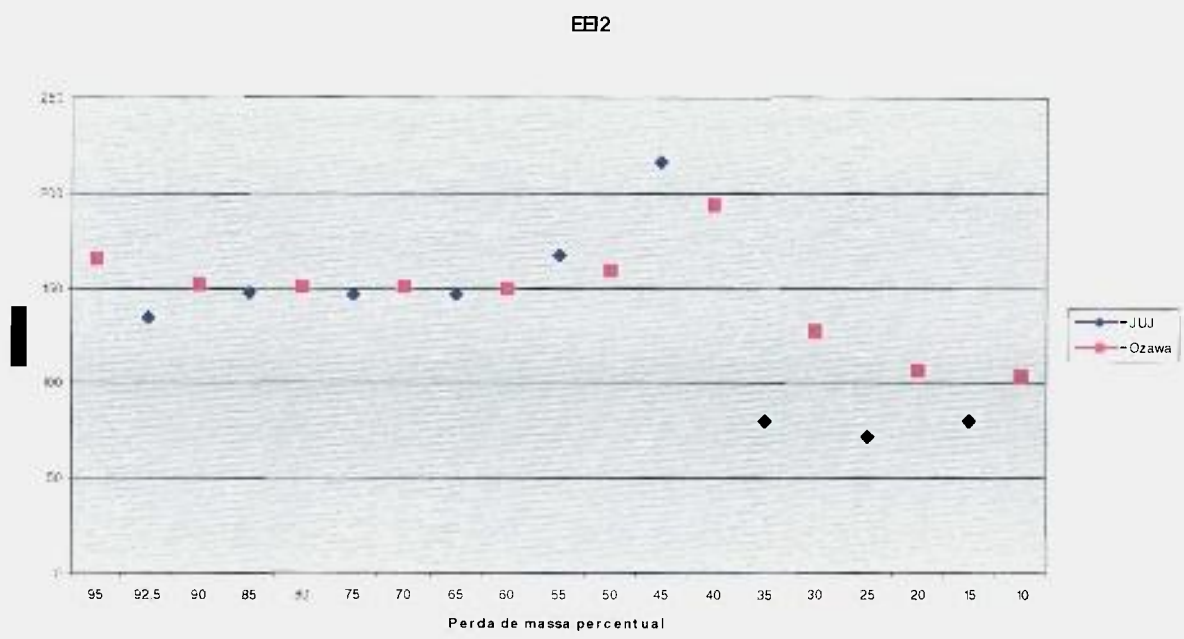


Figura 4.25: Comparação de previsões de energia de ativação em função da perda de massa percentual de acordo com os métodos de Ozawa e JUJ para o EEI referencial (EEI2)

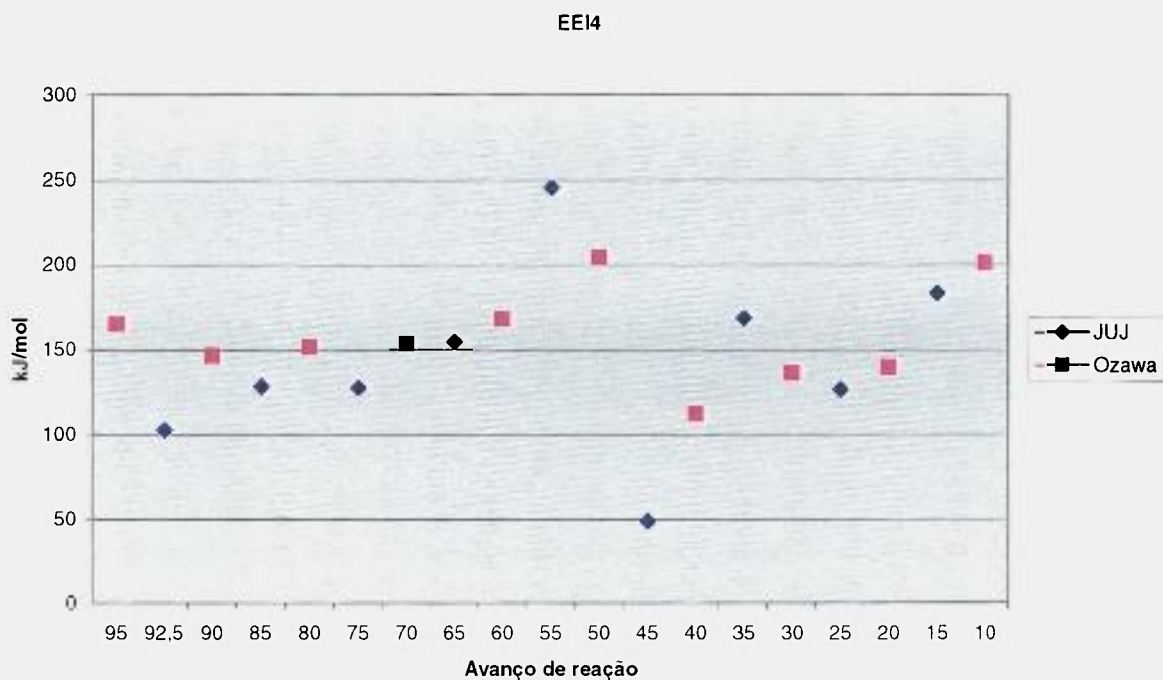


Figura 4.26 – Comparação de previsões de energia de ativação em função da perda de massa percentual de acordo com os métodos de Ozawa e JJJ para o EEI4

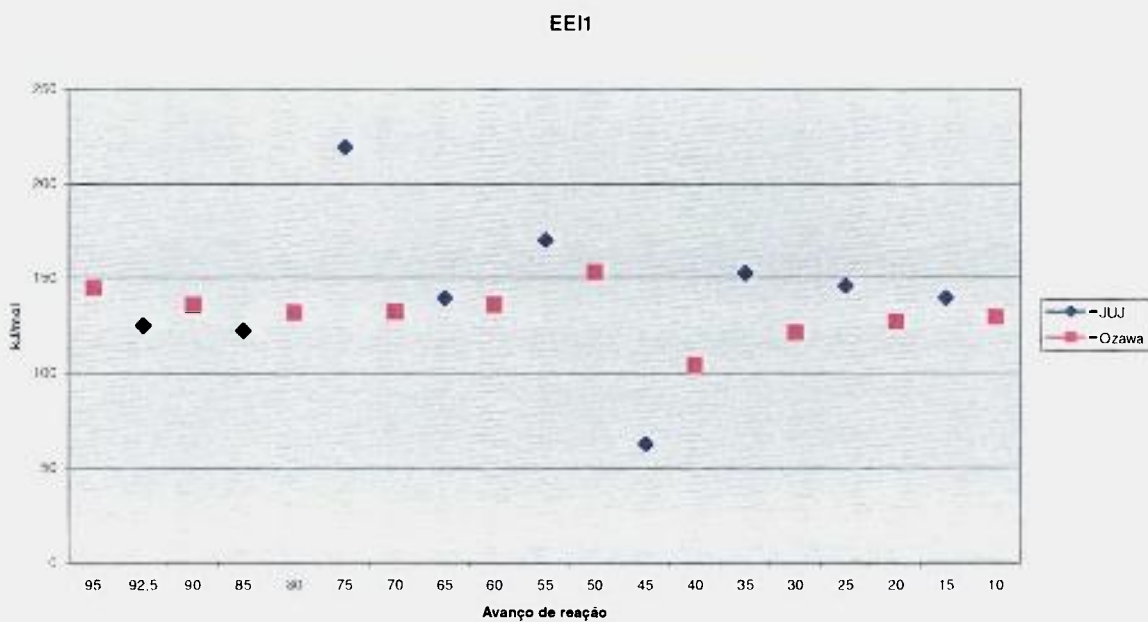


Figura 4.27 – Comparação de Previsões de energia de ativação em função da perda de massa percentual de acordo com os métodos de Ozawa e JJJ para o EEI1

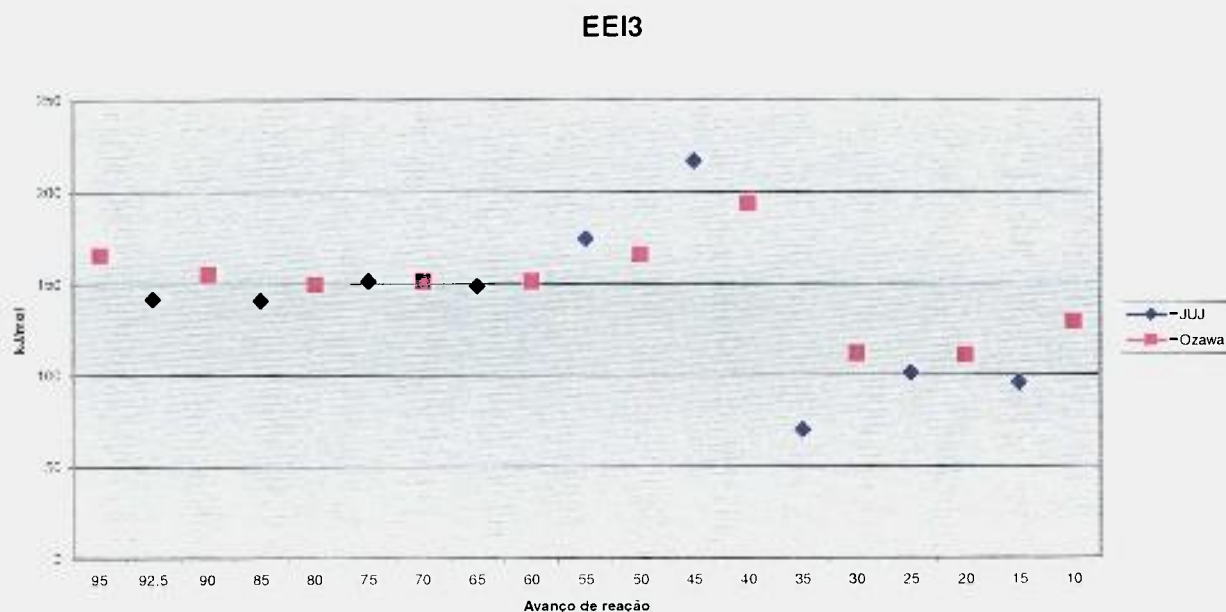


Figura 4.28 – Comparação de previsões de energia de ativação em função da perda de massa percentual de acordo com os métodos de Ozawa e JJJ para o EEI3

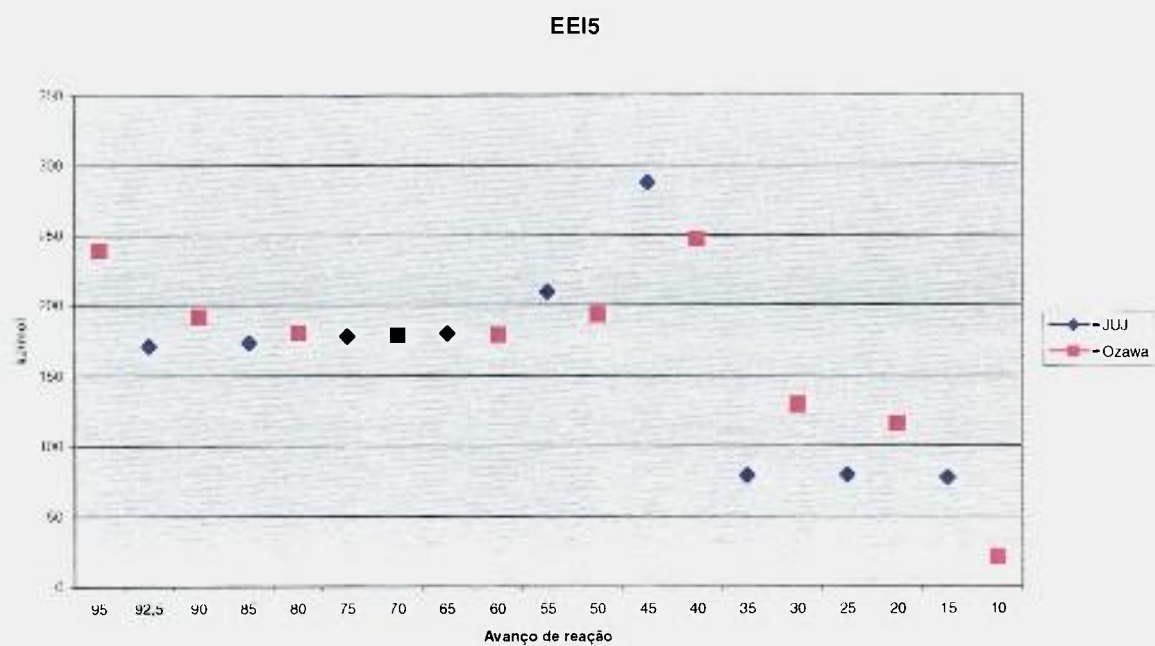


Figura 4.29 – Comparação de previsões de energia de ativação em função da perda de massa percentual de acordo com os métodos de Ozawa e JJJ para o EEI5

De acordo com as figuras 4.25 a 4.29, pode-se verificar que os métodos JIJ para valores médios e Ozawa apresentam uma aproximação razoável. A análise das energias de ativação calculadas demonstra que o comportamento anômalo apresentado em alguns pontos pelo método JIJ provém da má qualidade dos dados experimentais, porque a solução das equações diferenciais implícitas nesse método é sensível aos extremos de integração. Dados experimentais que contenham maior erro de medição provocam uma variação de maior amplitude no cálculo de E_a pelo método JIJ, sendo essa uma característica inerente a estimadores pontuais. Em contrapartida o método JIJ é matematicamente exato, dependendo apenas da precisão numérica do algoritmo empregado na integração das equações diferenciais. Para se diminuir a sensibilidade dos resultados aos dados experimentais, a mesma filosofia empregada por Ozawa pode ser imaginada para o método JIJ bastando que se minimize o erro quadrático de uma função objetivo ao longo da trajetória de temperaturas (não será exposto aqui por estar fora do escopo). Durante o presente trabalho, o método JIJ será mantido como estimador puntual.

Uma grande diferença de abordagem entre os resultados apresentados pelo método isotérmico e pelos métodos não isotérmicos é que o primeiro prevê apenas um valor médio para E_a ao longo de todo o intervalo de degradação ao passo que o segundo demonstra que E_a é uma função do grau de avanço da degradação. Não existe ainda teoria que vincule os resultados de ambas as abordagens.

4.5.4 Degradação térmica do UV501 e UVT501 por termogravimetria

No item anterior foram usados fios magnetos produzidos comercialmente na validação das metodologias de Ozawa e de JUI para estimar energias de ativação das reações de degradação induzidas em EEIs sujeitos à exposição a altas temperaturas e em atmosfera contendo oxigênio. As mesmas metodologias foram empregadas para determinar o parâmetro energia de ativação nos vernizes UV501 e UVT501, propostos neste trabalho.

Para tanto, amostras de UV501 foram preparadas com base na irradiação de filmes com 40 μm de espessura com luz UV e dose de 300 mJ/cm^2 . A amostra de UVT501 foi obtida valendo-se da aplicação do ciclo de cura adicional de 240°C/2h sobre o material previamente irradiado com UV.

As amostras assim preparadas foram destacadas do substrato e adicionadas ao cadinho de platina da termobalança. As taxas de aquecimento empregadas foram de 5, 10 e 20°C/min. Foi utilizado ar como atmosfera, a uma vazão de 50 mL/min.

Nas Figuras 4.30 e 4.31 são mostrados os resultados de degradação obtidos.

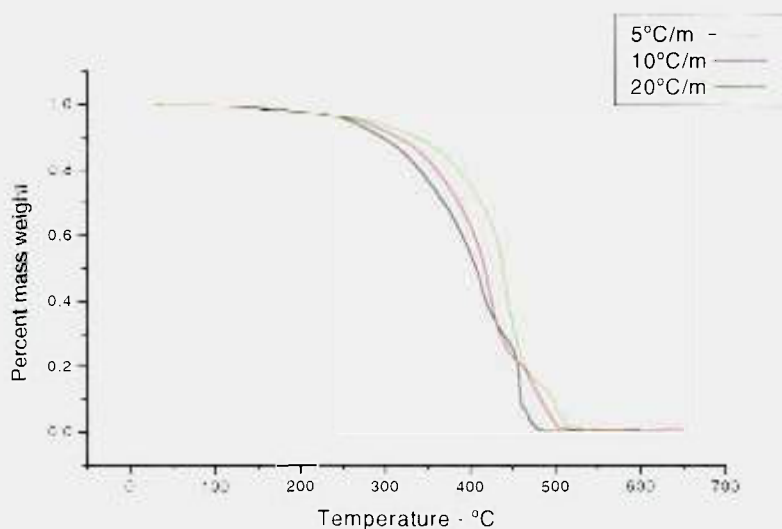


Figura 4.30 - Curvas de perda de massa percentual do UV501 em função da temperatura para 3 taxas de aquecimento distintas.

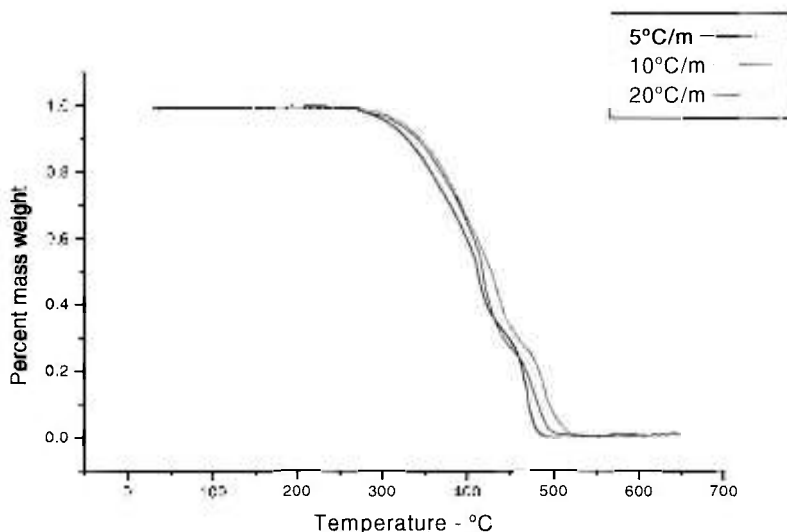


Figura 4.31 - Curvas de perda de massa percentual do UVT501 em função da temperatura para 3 taxas de aquecimento distintas.

Nas Figuras 4.30 e 4.31 se observa que o processo de cura térmica 240°C/2h modifica completamente o comportamento de perda de massa do UVT501 que se apresenta mais estável em função da elevação da temperatura durante o ensaio. O UV501 apresenta variação de massa, ainda que pequena, a partir do início do aquecimento, ao passo que o UVT501 é estável até 300°C, apresentando a partir daí perda de massa de forma perceptível.

Em ambas amostras observa-se o mesmo problema encontrado no experimento N°6 de fios magnetos com EEI, onde ocorreu a superposição de curvas. Sabe-se do estudo anteriormente apresentado que, se aplicado o método de Ozawa, o mesmo inferirá valores não compatíveis com os resultados experimentais e que aplicando o método JIJ a pior das curvas deverá ser descartada de modo que sejam selecionados os resultados mais compatíveis.

Pode-se perceber graficamente que nenhuma das duas análises apresenta um comportamento satisfatório, pois, a partir de 50% de perda de massa, as curvas de perda de massa apresentam um comportamento convergente com a evolução da temperatura, o que não condiz com predições teóricas.

A replicação dos experimentos conduziu as mesmas discrepâncias. Os respectivos dados calculados são apresentados na Tabela 4.9.

TABELA 4.9 - Dados de energia de ativação da degradação térmica de vernizes eletroisolantes propostos neste trabalho e calculadas pelo método proposto por JIJ (kJ/mol)

Rendimento %	UV501	UV501	UV501	UVT501	UVT501	UVT501
	`5/10	`10/20	`5/20	`5/10	`10/20	`5/20
95 - 90	85034	70904	77480	178107	453976	264660
90 - 80	103997	77078	89018	189064	530958	282096
80 - 70	138029	91261	110934	252403	906134	392044
70 - 60	200001	109750	82596	340934	635359	431297
60 - 50	350948	175552	232278	571549	99039	304448
50 - 40	556728	148742	252011	940827	135258	324333
40 - 30	-	186200	479546	-	129491	572758
30 - 20	-	528311	562829	-	213316	271570
20 - 10	-	114821	0	-	276164	198277

Conforme o esperado, detectou-se o comportamento anômalo encontrado anteriormente. Com base no raciocínio anteriormente discutido, descartando-se a taxa 5°C/min nos ensaios do UV501 e a taxa de 10°C/min no UVT501 encontram-se valores próximos do esperado. No caso do UV501, o único valor de E_a discrepante é aquele encontrado para a faixa 30-20%, que é alto em demasia. De qualquer maneira, valores de mesma ordem de grandeza foram encontrados em todos os ensaios anteriores. No caso do UVT501 os valores encontrados como um todo estão muito elevados, além da presença de um valor muito alto na região 40-30%. Estes dados discrepantes ocorrem em uma região onde há uma evidente alteração no mecanismo de reação que pode ser verificado diretamente pela mudança de declividade da curva, indicando eventos consecutivos de perda de massa. Estas mudanças de mecanismo na são consideradas em nenhum dos modelos de cálculo de E_a por TG não isotérmica investigados neste trabalho, nem pelo método JIJ proposto.

Na Tabela 4.10 são apresentados os cálculos efetuados empregando-se o método de Ozawa nos mesmos dados experimentais analisados pelo método JIJ.

Tabela 4.10 - Dados de energia de ativação da degradação térmica de vernizes eletroisolantes propostos neste trabalho e calculadas pelo método proposto por Ozawa (kJ/mol)

Rendimento	UV501	UVT501
%	5/10/20 °C/min	5/10/20 °C/min
95	135600	231900
90	90350	244000
80	93900	257600
70	105100	334400
60	123000	399200
50	158000	316600
40	177900	288500
30	203200	197800
20	501200	281800
10	154000	359400

As mesmas observações anotadas no emprego do método JUI são válidas utilizando-se o método de Ozawa.

De acordo com os resultados apresentados, houve um ganho sensível de propriedades do UVT501 em relação ao UV501, em termos de resistência térmica. Devido à disparidade de resultados, não é possível, nesse estágio fazer inferências comparando esses resultados com aqueles provindos da análise de fios magnetos. Com base na composição química acredita-se que a energia de ativação de EEIs seja mais alta do que a do UVT501, mas os dados experimentais não permitem essa inferência no momento.

No caso do UVT501 observa-se que as curvas estão muito próximas entre si, o que pode implicar em um menor poder de resolução dos métodos termoanalíticos empregados na determinação de E_a .

4.5.4.1 Comparando o processo isotérmico com o processo não isotérmico

Não existe nenhum modelo teórico que correlacione os dados provindos de ensaios isotérmicos e de ensaios não isotérmicos. Do lado experimental, a variação de espessura de camada existente no ensaio isotérmico, o emprego de um critério elétrico e a superposição de

mecanismos de reação que ocorrem são os fatores díspares a serem integrados por uma teoria mais abrangente.

Os dados do método isotérmico de determinação de vida térmica de EEIs não permite a detecção da presença de múltiplos mecanismos de degradação térmica (BLAZEJOWSKY, 1984; PRIME, 1997).

Problemas de difusão do oxigênio, no caso de degradação de compostos sólidos, pode ser um dos fatores que estejam influenciando sobremaneira os resultados experimentais do processo não isotérmico.

A utilização de apenas três curvas é pouco confiável face ao erro experimental envolvido (MILITKY, 1992).

O método JIJ pode ser utilizado para filtrar os resultados que induzam maior variância na avaliação de E_a .

4.5.5 Avaliação de Ea pelo método de Vyazovikin.

Visto que as temperaturas previstas pela aplicação do método JIJ aos dados experimentais apresentavam uma variância elevada, optou-se por efetuar a mesma análise utilizando-se de equipamento e de respectivo software que implementa o método de Vyazovkin (1997; 1999; 2001) embora haja controvérsias sobre essa metodologia (GALWAY, 2003b). O cálculo de Ea é totalmente automático não estando sujeito a interferência do operador.

Caracterização de amostras por termogravimetria - TGA

Materiais

As amostras destinadas aos ensaios de TGA foram identificadas como ET-578, TE-524, SM-206/AR e UVT-501.

Metodologia

O material foi pesado em cadinhos de alumina de 900 μL , sem tampá, em balança XS 205 Dual Range, Mettler Toledo, de 1g com 10 μg de resolução.

Os ensaios foram realizados em equipamento *TGA/SDTA851^e*, Mettler Toledo, com banho termostatizado *F30-C*, Julabo, para controle de temperatura, com controlador de gás *TS0800GC1*, Mettler Toledo, para purgas controladas de gás.

Para cada ensaio foram realizados os procedimentos de cura, com atmosfera de ar, com fluxo de 50 mL por minuto, e do ensaio de TGA, com razão de aquecimento de 1°C, 2°C e 3°C por minuto, em atmosfera de ar, com fluxo de 50 mL por minuto, nas condições indicadas para cada amostra.

Para a amostra ET-578 o procedimento de cura foi realizado a temperatura de 240°C, por 120 minutos, e o ensaio foi conduzido a temperaturas entre 25 e 800°C.

Para a amostra TE-524 o procedimento de cura foi realizado a temperatura de 130°C, por 120 minutos, e o ensaio foi conduzido a temperaturas entre 25 e 800°C.

Para a amostra SM-206/AR o procedimento de cura foi realizado a temperatura de 60°C, por 60 minutos, e o ensaio foi conduzido a temperaturas entre 25 e 800°C.

Para a amostra UVT-501 o procedimento de cura foi realizado com luz UV, seguido

por cura térmica a temperatura de 240°C, por 120 minutos, e o ensaio foi conduzido a temperaturas entre 25 e 800°C.

TABELA 4.11 - Massa inicial das análises efetuadas

Amostra utilizada no ensaio de TGA	Alíquotas (mg) utilizadas nos ensaios correspondentes às razões de aquecimento:		
	1°C/minuto	2°C/minuto	3°C/minuto
ET-578	5,24	5,17	5,02
TE-524	7,84	8,00	6,94
SM-206/AR	8,18	8,30	7,51
UVT-501	9,88	10,01	9,57

Nota: Os resultados foram normalizados para as massas iniciais.

O equipamento *TGA/SDTA851^e*, Mettler Toledo, por meio de seu *software Star^e*, SW 7.01, apresenta a interpretação das curvas conforme a norma ICTAC (*International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry*), segundo a qual os eventos endotérmicos são representados com picos para baixo (por exemplo, fusão) e os eventos exotérmicos são representados com picos para cima (por exemplo, cristalização).

O *software Star^e*, SW 7.01, permite avaliar por termogravimetria a perda de massa das amostras, com a elevação da temperatura, e aplicar o método de Vyazovkin para o cálculo dos parâmetros cinéticos da degradação a partir de três curvas obtidas com taxas de aquecimento diferentes.

Figura 4.32 – Curvas e respectiva análise para a degradação térmica do EEI referencial

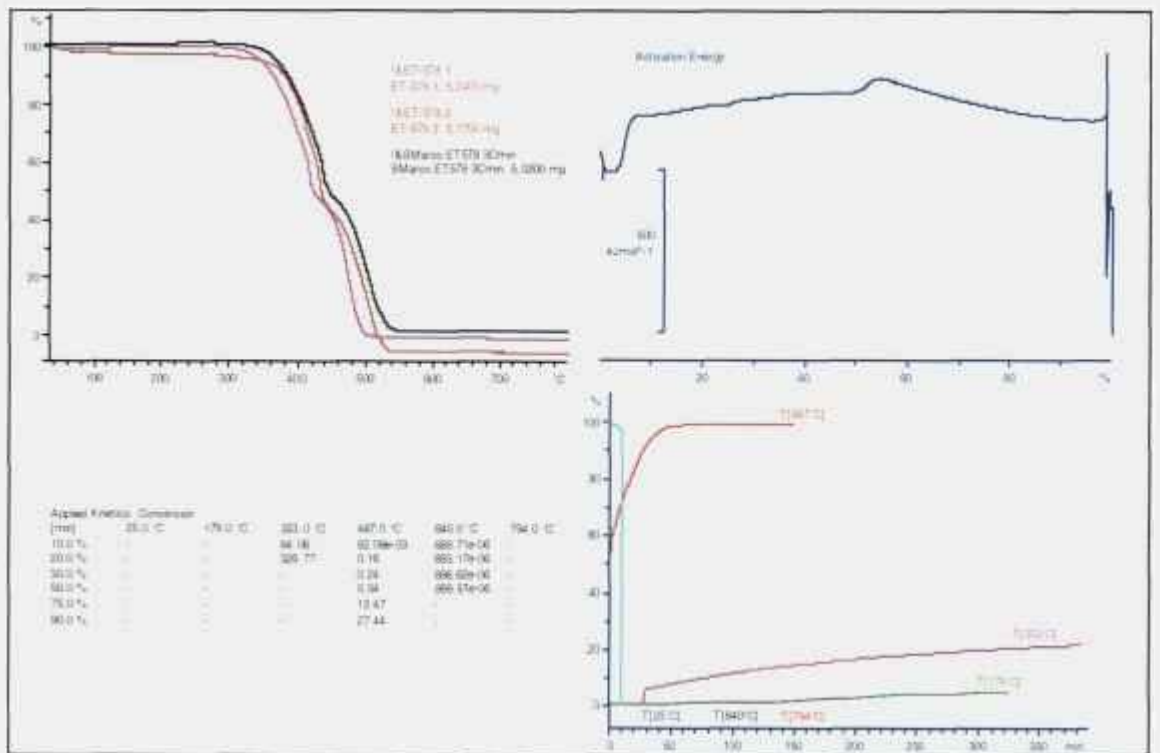


Figura 4.33 - Curvas e respectiva análise para a degradação térmica do UVT501

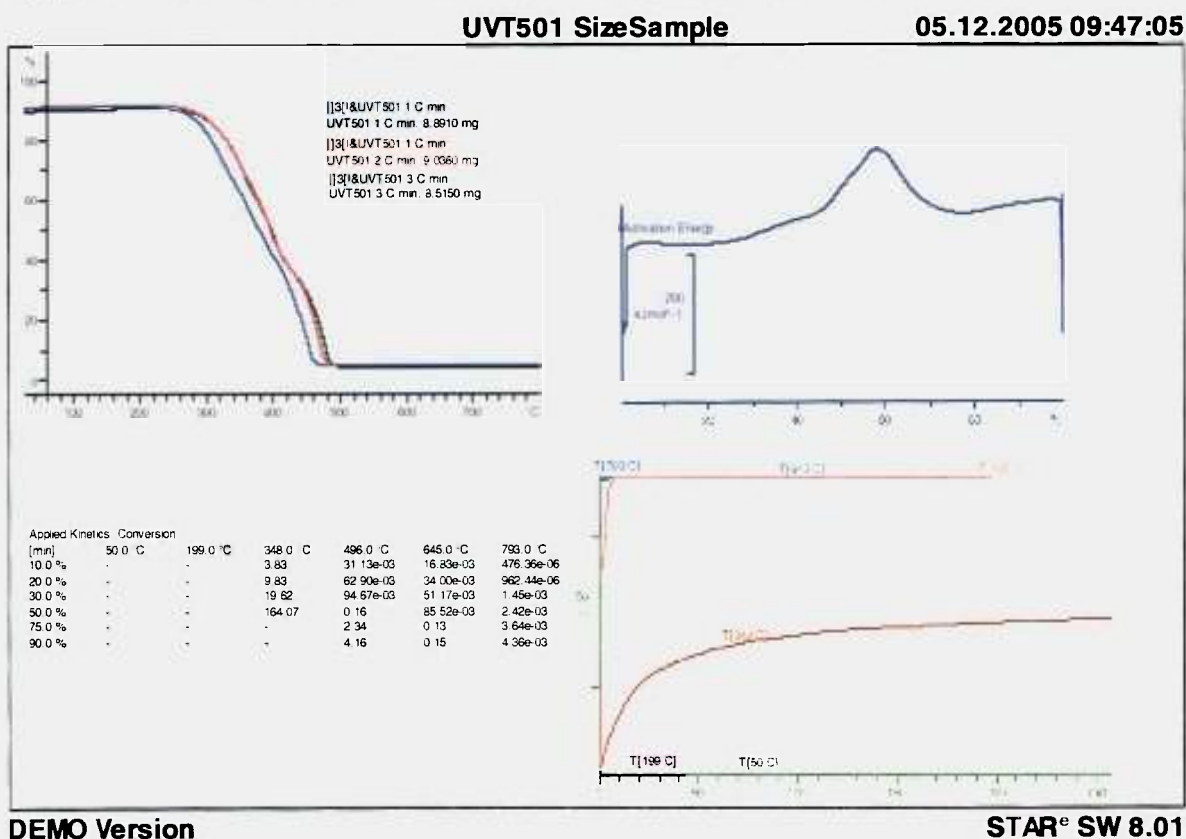


Figura 4.34 - Curvas e respectiva análise para a degradação térmica do VEIE

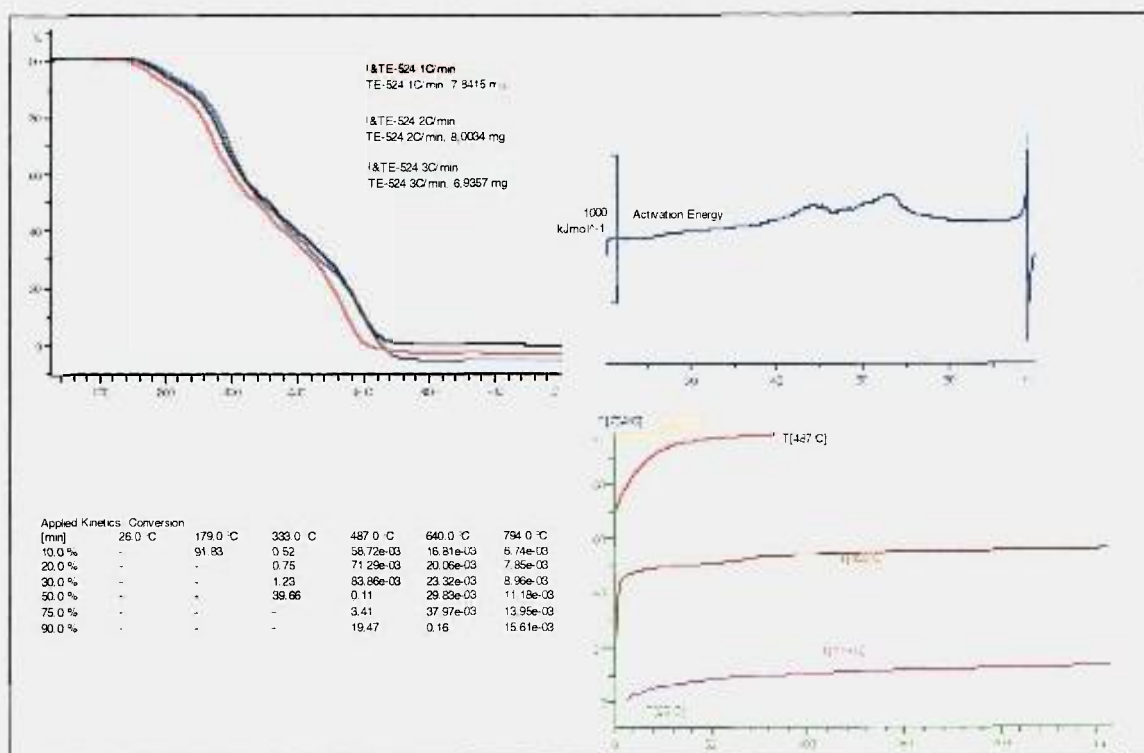
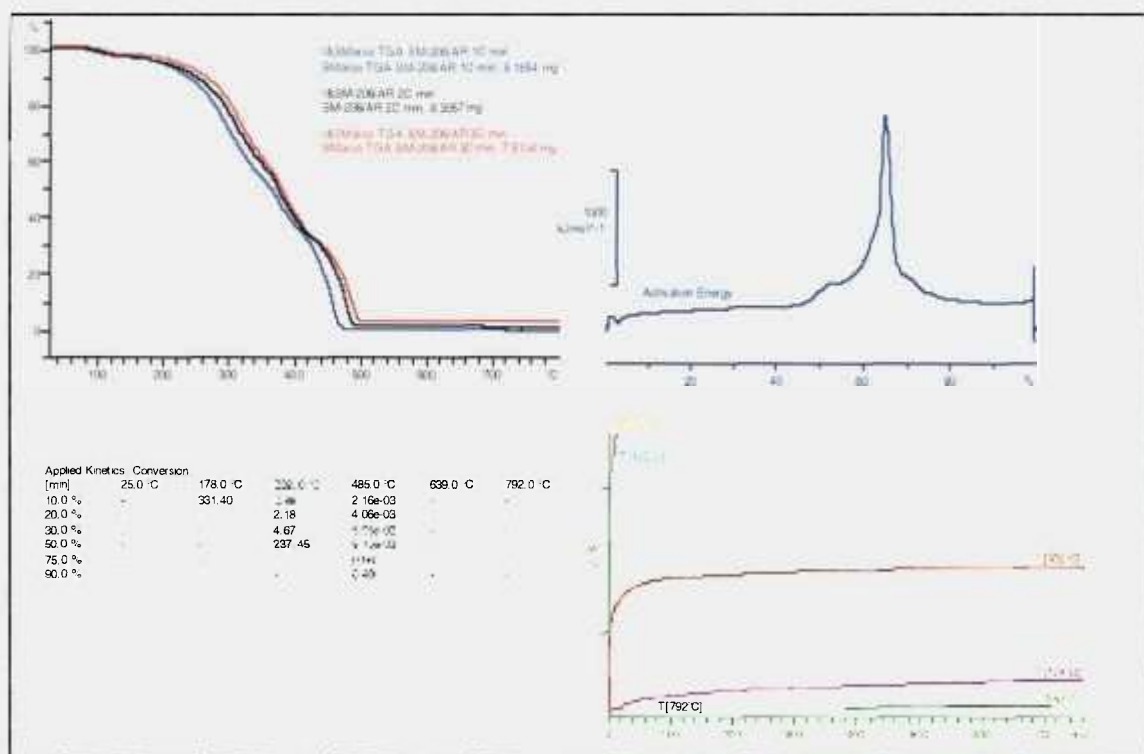


Figura 4.35 - Curvas e respectiva análise para a degradação térmica do VEIAR



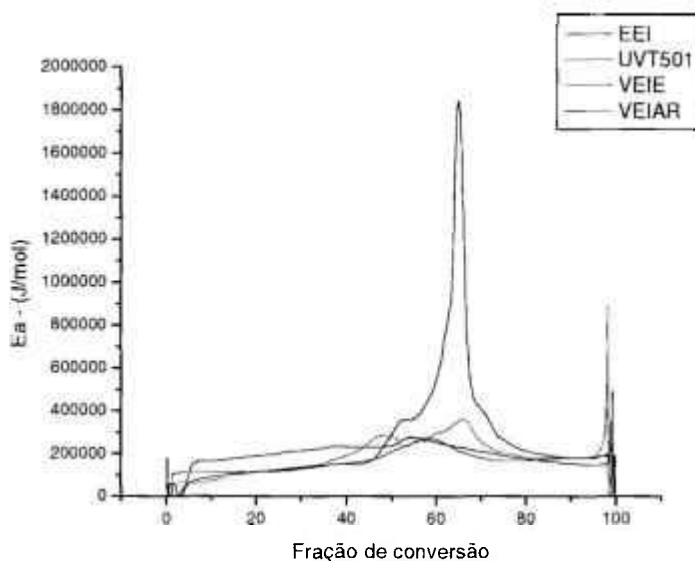
Resultados obtidos

Observa-se de antemão que os principais problemas já encontrados nos dados anteriormente apresentados, que foram obtidos em um equipamento de geração anterior, tornaram a ocorrer.

Dentre eles pode-se observar: (a) Sobreposição de curvas de perda de massa obtidas a diferentes taxas de aquecimento, (b) Intersecção de curvas de perda de massa em diferentes taxas de aquecimento e (c) O método empregado ajusta apenas o limite superior e não ajusta o limite inferior das corridas experimentais ferindo o princípio de isoconversão. Para garantir a isoconversão entre corridas a diferentes taxas de aquecimento os limites de conversão deveriam estar contidos entre zero e um, o que não acontece.

As energias de ativação foram então obtidas diretamente pela aplicação do “software” aos dados experimentais.

Figura 4.36 - Energias de ativação calculadas segundo o método de Vyasovkin



Análise dos resultados

Os valores de E_a obtidos para o VEIAR são inconsistentes com a realidade. Valores típicos para poliésteres e poliésteres imidas, que tem resistência a degradação térmica muito superior aos vernizes alquídicos, se situam na faixa de 100 a 200 kJ/mol, valores esses incompatíveis aos quase 2MJ/mol encontrados para VEIAR.

Os valores de E_a obtidos para o VEIE são bastante razoáveis. O VEIE utilizado tem base alquídica-melamínica, ambas as cadeias químicas muito mais susceptíveis à degradação térmica do que as cadeias imida do EEI utilizado. A partir de 40% de fração de conversão os dados são inconsistentes porque deveriam refletir essa condição em relação ao EEI.

Os valores de EA obtido para o UVT501 está dentro do que se poderia esperar, mas o resultado é incompatível com as curvas de degradação obtidas às taxas de 2°C/min e de 3°C/min porque as mesmas estão praticamente superpostas. Não foi possível explicar como foram obtidos dados razoáveis de E_a a partir de dados mal condicionados de perda de massa. O método empregado não permite avaliar a qualidade dos dados empregados.

4.6 Medidas de rigidez dielétrica de fios magnetos.

A rigidez dielétrica de fios magnetos é medida de acordo com os ensaios descritos anteriormente. Na Tabela 4.12 são mostrados os resultados de ensaio de RD para diversos tipos de fios magnetos.

Tabela 4.12 - Resultado de ensaios de rigidez dielétrica de fios magnetos

Bitola mm	Acréscimo mm	1º corpo V	2º corpo V	3º corpo V	Média V/mm
0,180	0,031	10200	9700	9300	3,14E+05
0,180	0,030	9800	10300	9900	3,33E+05
0,180	0,032	8300	9600	9100	2,81E+05
0,226	0,045	8600	8320	7980	1,84E+05
0,226	0,047	14140	10070	13210	2,65E+05
0,226	0,042	10270	11030	11160	2,58E+05
0,350	0,048	15200	14700	1180	2,16E+05
0,350	0,047	13700	12000	11400	2,63E+05
0,350	0,048	15240	14750	11870	2,91E+05
0,400	0,057	11950	14350	14450	2,38E+05
0,400	0,058	16400	15000	15500	2,70E+05
0,455	0,055	14730	16440	13990	2,74E+05
0,455	0,056	14700	16400	14700	2,73E+05
0,455	0,046	8600	9500	10200	2,05E+05
0,500	0,057	12500	11900	10000	2,01E+05
0,550	0,056	16400	13100	15200	2,66E+05
0,550	0,057	11600	13500	12600	2,20E+05
0,550	0,057	11500	13600	12500	2,20E+05
0,650	0,061	14500	14900	12100	2,27E+05
0,650	0,061	15800	12800	11200	2,17E+05
0,650	0,058	14330	15590	13870	2,52E+05

Visto que a técnica de medição de rigidez dielétrica está sendo modificada com a inclusão de um novo tipo de eletrodo e com a tensão aplicada trocada de AC para DC é interessante avaliar-se a diferença ocasionada pela mudança de metodologia. As normas para fios magnetos (ASTM D149-97a(2004)) estabelecem valores de rigidez dielétrica mínimos da ordem de 50 KV/mm. Na prática industrial, como pode ser observado na Tabela 4.12, esses valores flutuam entre 210 e 320 KV/mm o que é anormalmente elevado, mas que não será investigado por não pertencer ao escopo do presente trabalho. No presente caso poder-se-á comparar os dados provenientes de fios magnetos versus dados do mesmo EEI aplicado em placa plana.

Por se tratar de um ensaio onde há muita variabilidade de resultados oriundos da imprecisão na medida da espessura do filme, os valores apresentados na Tabela 4.12 foram obtidos por média de 20 amostras e cálculo da média e desvio padrão correspondentes.

4.6.1 Medições de rigidez dielétrica efetuadas usando suporte e o eletrodo desenvolvido

Os produtos em teste foram aplicados sobre placas de cobre de 50 mm X 15 mm X 1 mm. Aplicou-se grafite coloidal tal como nos ensaios de tandelta para a montagem do eletrodo de medição. Constatou-se com essa montagem que os valores de rigidez dielétrica obtidos foram anormalmente baixos, estando muitos eletrodos praticamente em curto circuito. Investigando-se as causas, encontrou-se que em boa parte dos casos de falha em voltagens muito baixas apareciam centelhas entre o eletrodo e a borda da placa de cobre sem interrupção da camada de verniz indicando que a largura de 15mm era demasiadamente baixa para suportar os gradientes de tensão envolvidos.

Além disso, observando-se os filmes produzidos, constatou-se a freqüente presença de pequenas bolhas, de defeitos superficiais (pequenas ondulações) e de inclusão de sujeiras provenientes do processo de secagem das placas antes da aplicação de verniz. Ponderou-se que a inclusão de grafite coloidal, nesse caso, torna muito mais provável a criação de um contacto elétrico entre regiões debilitadas pelos defeitos apresentados. Excluiu-se grafite coloidal e passou-se a fazer a medição justapondo os eletrodos diretamente sobre a superfície a ser analisada. Adotaram-se placas de cobre de 50mmX50mmX1mm para a confecção dos eletrodos.

Durante os ensaios observou-se que o verniz de secagem ao ar não suportou a pressão de mola dos eletrodos de medição. Devido a isso se utilizou um multímetro de menor precisão usam suporte com ponta de prova independente. Portanto os dados de VEJAR não podem ser comparados com os demais devido ao emprego de metodologia de medida distinta, com erro de medição maior.

4.6.2 Análise estatística dos dados obtidos.

Os dados obtidos foram analisados usando-se o “software” Minitab estando transcritos na Tabela 4.13.

TABELA 4.13 - Análise estatística dos valores de Rigidez Dielétrica.

Variable	N	Mean (V/mm)	SE Mean	StDev (V/mm).
RDVEIAR	20	25015	2690	12030
RDVEIE	20	112165	2734	12225
RDEEI	20	114630	1912	8552
RDUV501	20	17901	1345	6014
RDUVT501	20	125400	2585	11559

A análise estatística de cada grupo é mostrada nas Fig 4.37 a 4.41



Figura 4.37 - Rigidez Dielétrica de VEIAR

Figura 4.38 - Rigidez Dielétrica de VEIE

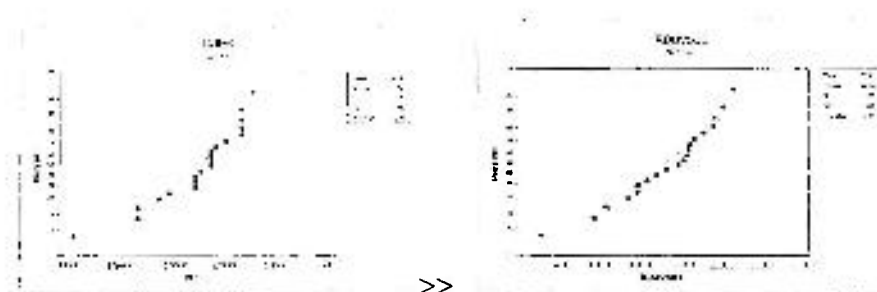


Figura 4.39 - Rigidez Dielétrica de EEI

Figura 4.40 - Rigidez Dielétrica de UV501

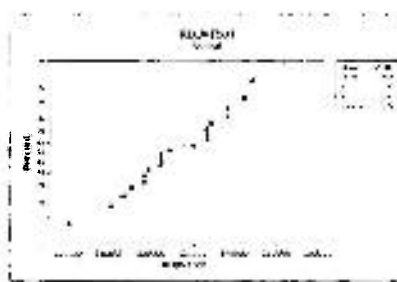


Figura 4.41 - Rigidez Dielétrica do UVT501

Pode-se verificar que: (a) As medidas de VEIAR não apresentaram distribuição normal, conforme o esperado, (b) Todas as demais medidas de RD apresentaram distribuição normal, indicando que não houve causas especiais que embutissem desvios nas medições, (c) Os valores estão estratificados em três grupos, sendo o primeiro correspondente ao VEIAR e ao UV501, o segundo correspondente ao VEIE e o terceiro correspondente ao EEI e ao UVT501, (d) O produto UV501 teve comportamento muito similar ao VEIAR (e) Há uma diferença pronunciada entre a RD de vernizes curados termicamente e curados ao ar. Os vernizes curados por temperatura têm RD superior àqueles curados ao ar

O verniz VEIAR devido à imprecisão da análise alternativa que foi inclusa necessitaria de uma amostra maior para ser descrito por uma distribuição normal. Foi necessário antes da medição de RD de EEI, incluir uma etapa de pré-seleção das amostras porque a qualidade do filme obtida foi inadequada na maioria das vezes, devido ao aparecimento de muitas ondulações no filme curado. Somente amostras onde o filme não apresentou esse tipo de interferência foram conduzidas para análise subsequente.

Erros de medição

Os erros de medidas de espessura são da ordem de $1\mu\text{m}$ enquanto que os erros de medida de voltagem são da ordem de 125 V.

4.7 Resistência à abrasão

Calibração do equipamento

Visto que a geometria do equipamento de medição foi alterada, novos equilíbrios foram estabelecidos. Assim, foi necessário recalcular uma série de momentos de equilíbrio do equipamento para que se pudesse estabelecer uma correlação numérica entre a distância percorrida pela agulha no braço do equipamento e a força cortante exercida pelo mesmo na nova montagem experimental. Por meio de uma montagem específica e equacionando-se as condições de equilíbrio do equipamento, usando-se dados obtidos experimentalmente e o método dos mínimos quadrados para a resolução numérica do sistema de equações encontrado, foi possível encontrar a curva de calibração do aparelho.

Dados experimentais necessários para efetuar o cálculo das constantes do equipamento:

X2 = posição da agulha expressa em mm.

F5 = massa expressa em kg, medida na posição X5.

X5 = posição do apoio da alavanca de medição expresso em mm.

P3 = massa adicional expressa em kg, colocada na posição X3.

X3 = posição da massa adicional expressa em mm.

Na Tabela 4.14 são mostrados os dados experimentais que geraram a curva de calibração do equipamento de medida de resistência à abrasão.

TABELA 4.14 - Dados experimentais utilizados e respectivo ajuste por MMQ

X2	F5	X5	P3	X3	YReal	YSimulado	Erro
0,210	0,403	0,542	0,5	0,204	0,116426	0,120710	0,004284
0,193	0,394	0,542	0,5	0,204	0,111548	0,112533	0,000985
0,173	0,383	0,542	0,5	0,204	0,105586	0,102913	-0,002673
0,144	0,367	0,542	0,5	0,204	0,096914	0,088964	-0,007950
0,127	0,354	0,542	0,5	0,204	0,089868	0,080787	-0,009081
0,110	0,290	0,542	0,5	0,204	0,055180	0,072610	0,017430
0,210	0,214	0,542	0,0	0,204	0,115988	0,120710	0,004722
0,194	0,201	0,542	0,0	0,204	0,108942	0,113014	0,004072
0,170	0,191	0,542	0,0	0,204	0,103522	0,101470	-0,002052
0,168	0,187	0,542	0,0	0,204	0,101354	0,100508	-0,000846
0,145	0,176	0,542	0,0	0,204	0,095392	0,089445	-0,005947
0,134	0,171	0,542	0,0	0,204	0,092682	0,084154	-0,008528
0,123	0,165	0,542	0,0	0,204	0,089430	0,078863	-0,010567
0,110	0,104	0,542	0,0	0,204	0,056368	0,072610	0,016242

A análise a seguir foi transcrita textualmente a partir da análise estatística dos dados experimentais, empregando-se o “software” Minitab.

Regression Analysis: F5X5-P3X3 versus X2

The regression equation is (Constantes primárias)

$$F5X5-P3X3 = 0,0197 + 0,481 X2$$

<i>Predictor</i>	<i>Coef SE</i>	<i>Coef</i>	<i>T</i>	<i>P</i>
<i>Constant</i>	<i>0,01974</i>	<i>0,01163</i>	<i>1,70</i>	<i>0,115</i>
<i>X2</i>	<i>0,48072</i>	<i>0,07199</i>	<i>6,68</i>	<i>0,000</i>

$$S = 0,00914376 \quad R-Sq = 78,8\% \quad R-Sq(adj) = 77,0\%$$

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,0037281	0,0037281	44,59	0,000
Residual Error	12	0,0010033	0,0000836		
Total	13	0,0047314			

Unusual Observations

Obs	X2	F5X5-P3X3	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
6	0,110	0,05518	0,07262	0,00423	-0,01744	-2,15R
14	0,110	0,05637	0,07262	0,00423	-0,01625	-2,00R

R denotes an observation with a large standardized residual.

A equação linear ajustada contra os dados reais revelou um fator de ajuste $F= 44,59$ de acordo com a análise efetuada, que representa um nível de significância de 99,99%, o que demonstra um excelente ajuste.

Nas figuras 4.42 a 4.44 demonstra-se que os dados tem distribuição normal, visto que o *P-value* é acima de 0,05 para o erro e para os dados simulados, o que valida o emprego da função F como estimador do ajuste de dados.

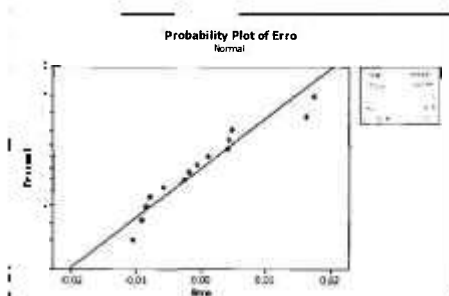


Figura 4.42 - Distribuição estatística do erro de ajuste

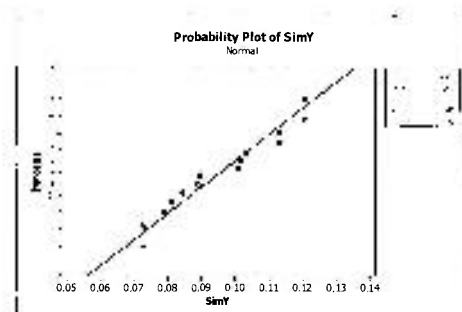


Figura 4.43 - Distribuição estatística dos valores simulados Y_{sim}

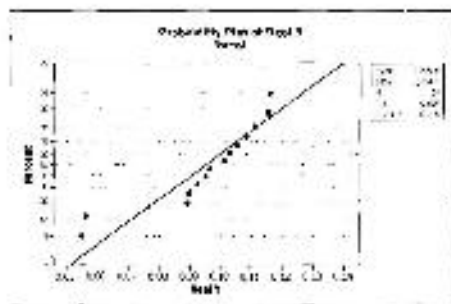


Figura 4.44: Distribuição estatística dos valores de Y real

De acordo com os cálculos e figuras acima os valores simulados e os valores de erro tem distribuição normal, então o ajuste da equação de reta pode ser avaliado pela distribuição F.

4.7.1 Medições de resistência à abrasão usando a metodologia desenvolvida e a curva de calibração efetuada

A partir dos coeficientes primários calculados pode-se demonstrar que a força normal aplicada sobre a amostra na distância x_2 do braço de alavanca sobre o aparelho é dada por:

$$P_2 = (1/x_2) \cdot (0,031169 + 0,204 \cdot P_3) \quad (39)$$

na qual:

P_3 é o peso padronizado, pertencente aos opcionais do equipamento, que pode ser acrescentado em múltiplos de 0,1kg na posição X3 para aumentar o esforço cortante sobre a amostra e P_3 é a força cortante exercida pela ponta de prova sobre a superfície analisada.

Os produtos em teste foram aplicados sobre placas de cobre de 190 mm X 50 mm X 1 mm e curados sob os ciclos de cura descritos na Tabela 3.8.

As placas assim confeccionadas foram colocadas no suporte desenvolvido e selecionados pesos até que a ponta de prova cortasse sistematicamente o filme a distâncias mais ou menos reprodutíveis de ensaio para ensaio.

Uma condição experimental observada foi a de que a qualidade do filme guarda correlação com a reprodutibilidade do ensaio. Filmes com estrias, com superfície irregular, bolhas e outros defeitos apresentam uma dispersão de resultados muito grande. Foram selecionadas para teste somente as placas de cobre que apresentaram um filme cuja avaliação visual foi considerada satisfatória. Materiais assim selecionados apresentaram excelente reprodutibilidade de resultados.

Na Tabela 4.15 são apresentados os valores de esforço cortante obtidos pela ruptura do filme polimérico empregando-se a equação de ajuste (39).

Tabela 4.15 - Forças normais cortantes obtidas pela aplicação da eq. (60) aos dados experimentais

P_3 0,8 kg	UVT501	P_3 0,0 kg	UV501	P_3 0,8 kg	EEl	P_3 0,2 kg	VEI	P_3 0,0 kg	VEIAR
X'2 (m)	P2 (N)	X'2 (m)	P2 (N)	X'2 (m)	P2 (N)	X'2 (m)	P2 (N)	X'2 (m)	P2 (N)
0,146	13,616	0,106	1,887	0,188	11,627	0,130	5,484	0,210	3,287
0,147	13,555	0,107	1,913	0,189	11,590	0,131	5,478	0,209	3,280
0,159	12,888	0,112	2,038	0,188	11,627	0,132	5,473	0,209	3,280
0,141	13,931	0,105	1,860	0,179	11,975	0,134	5,461	0,210	3,287
0,142	13,866	0,109	1,964	0,187	11,664	0,123	5,528	0,210	3,287
0,142	13,866	0,105	1,860	0,188	11,627	0,125	5,515	0,210	3,287
0,140	13,997	0,105	1,860	0,189	11,590	0,127	5,502	0,210	3,287
0,142	13,866	0,107	1,913	0,181	11,894	0,130	5,484	0,209	3,280
0,142	13,866	0,111	2,014	0,17	12,359	0,127	5,502	0,210	3,287
0,140	13,997	0,109	1,964	0,184	11,777	0,125	5,515	0,210	3,287
0,139	14,064	0,115	2,108	0,185	11,739	0,131	5,478	0,210	3,287
0,143	13,802	0,111	2,014	0,189	11,590	0,129	5,490	0,210	3,287
0,141	13,931	0,108	1,939	0,186	11,701	0,125	5,515	0,210	3,287
0,140	13,997	0,107	1,913	0,188	11,627	0,127	5,502	0,209	3,280
0,143	13,802	0,110	1,989	0,187	11,664	0,128	5,496	0,210	3,287
0,141	13,931	0,110	1,989	0,191	11,518	0,125	5,515	0,210	3,287
0,140	13,997	0,104	1,832	0,184	11,777	0,127	5,502	0,210	3,287
0,139	14,064	0,120	2,216	0,188	11,627	0,126	5,509	0,210	3,287
0,142	13,866	0,110	1,989	0,189	11,590	0,131	5,478	0,210	3,287
0,141	13,931	0,107	1,913	0,187	11,664	0,127	5,502	0,210	3,287
0,145	13,677	0,108	1,939	0,187	11,664	0,126	5,509	0,209	3,280
0,140	13,997	0,107	1,913	0,19	11,554	0,130	5,484	0,210	3,287
0,144	13,739	0,105	1,860	0,188	11,627	0,132	5,473	0,210	3,287
0,142	13,866	0,114	2,085	0,189	11,590	0,123	5,528	0,210	3,287

4.7.2 Análise estatística dos dados obtidos

Na Tabela 4.16 são transcritos textualmente os resultados obtidos na análise estatística efetuada pelo uso do software MINITAB sobre os dados mostrados na Tabela 4.15.

TABELA 4.16 - Estatística do esforço cortante dos produtos UVT501, UV501, EEI, VEIAR, VEIE.

Descriptive Statistics: EEI, UVT, VEIE, UV VEIAR

Variável	número de experimentos	Média (N)	Erro quadrático médio	Desvio padrão (N)
EEI	24	11,694	0,0359	0,176
UVT 501	24	13,838	0,0493	0,241
VEIE	24	5,4969	0,00374	0,0183
UV501	24	1,9572	0,0186	0,0912

Os valores médios da forças cortantes estão expressos em N (Newtons)

A distribuição estatística dos valores de resistência à abrasão obtidos são mostrados nas Fig. 4.45 a 4.49.

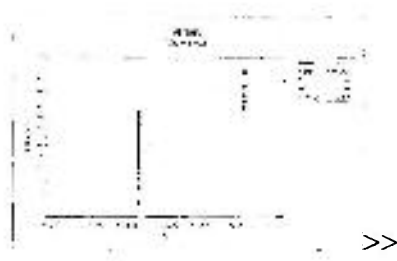


Figura 4.45 – Resistência à abrasão do UV501

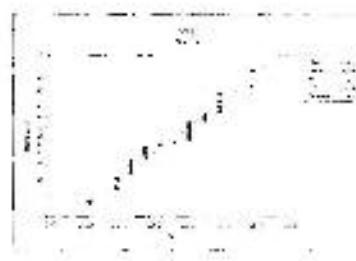


Figura 4.46 - Resistência à abrasão do VEIE

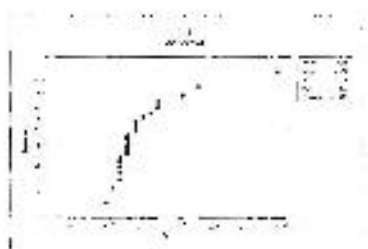


Figura 4.47 – Resistência à abrasão do EEI

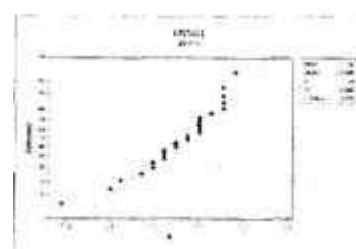


Figura 4.48 - Resistência à abrasão do VEIAR

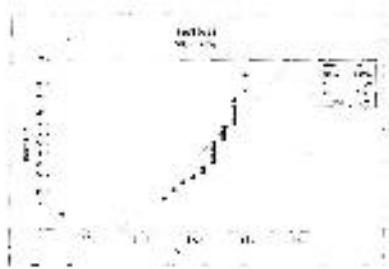


Figura 4.45 – Resistência à abrasão do UVT501

Pode-se verificar que: (a) Nem todas as amostras apresentaram distribuição normal, indicando que houve causas especiais que embutiram desvios nas medições. A homogeneidade dos filmes foi um dos fatores determinantes para esse efeito, (b) Os valores estão estratificados em 3 grupos, sendo o primeiro correspondente ao VEIAR e ao UV501, o segundo correspondente ao VEIE e o terceiro correspondente ao EEI e ao UVT501, (c) Os valores obtidos para o UV501 indicam um comportamento anômalo. Em todos os casos testados o rompimento do filme ocorreu ao início de cada teste indicando que a resistência ao esforço cortante do filme é inferior à condição mínima de força cortante exercida pelo equipamento. Pode-se afirmar que a força cortante é inferior ao valor apresentado como valor médio no cálculo estatístico, (d) Há uma diferença pronunciada entre a resistência à abrasão de vernizes curados termicamente e curados ao ar. Os vernizes curados por temperatura resistem no mínimo ao dobro do esforço cortante, (e) O produto UVT501 teve comportamento muito similar ao EEI sendo mesmo superior em termos de resistência à abrasão. O processo térmico é responsável pelo incremento da resistência à abrasão em quase uma ordem de grandeza. Existe um real incremento de resistência à abrasão do filme em casos onde se efetua a cura térmica posterior ao processo UV.

4.8 Medições de dureza.

Dureza lápis:

Na tabela 4.14 são apresentados os resultados obtidos para 20 medições de dureza lápis para cada um dos produtos em estudo (ASTM D3363-00).

Tabela 4.14: Medidas de dureza lápis

Verniz	Dureza lápis
VEIAR	>2H
VEIE	>6H
EEI	>6H
UV501	>4H
UVT501	>6H

Constata-se nessa tabela que essa medição acrescenta pouco conhecimento sobre a dureza dos materiais especialmente porque não possui a capacidade de distinguir as amostras de VEIE, EEI e do UVT501 que se encontram acima do limite superior de capacidade de detecção do equipamento.

Dureza Konnig:

Utilizando-se o equipamento *BYK-Konnig Hardness Sistem* foi efetuada uma série de 19 medições de acordo com o procedimento experimental do equipamento para cada produto. A análise estatística dos dados obtidos é apresentada na tabela e nas figuras abaixo.

4.8.1 Análise estatística dos dados

Na Tabela 4.18 são transcritos textualmente os resultados obtidos na análise estatística efetuada pelo uso do software MINITAB sobre os dados de dureza obtidos experimentalmente.

TABELA 4.18 - Análise estatística dos valores de dureza Könnig obtidos.

Variável	número de experimentos	Média (ciclos)	Desvio quadrático	Desvio Padrão (ciclos)
VEIAR	19	16,947	0,429	1,870
VEIE	19	72,526	0,328	1,429
EEI	19	141,420	0,435	1,890
UV501	19	22,421	0,345	1,502
UVT501	19	131,320	0,412	1,800

Figuras com a análise de normalidade para cada verniz testado

Os valores de média e desvio padrão são expressos em numero de oscilações decorridas entre os ângulos de 3° e 6°. Nas figuras 4.50 a 4.54 são mostradas as distribuições de dados de cada material analisado.

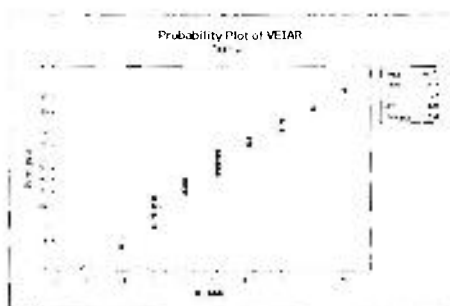


Figura 4.50 – Distribuição estatística de Dureza do VEIAR

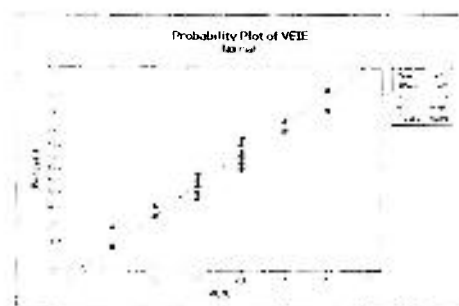


Figura 4.51 - Distribuição estatística de Dureza do VEIE

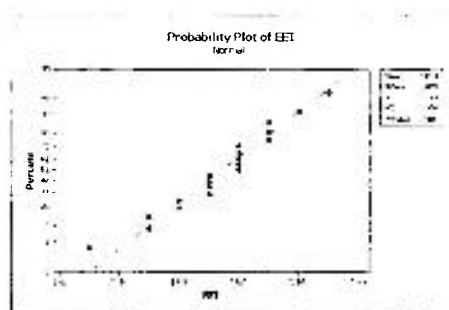


Figura 4.52 Distribuição estatística de Dureza do UV501

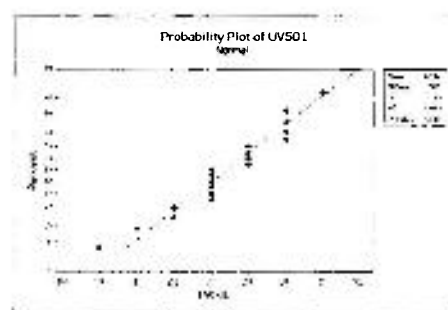


Figura 4.53 Distribuição estatística de Dureza do EEI

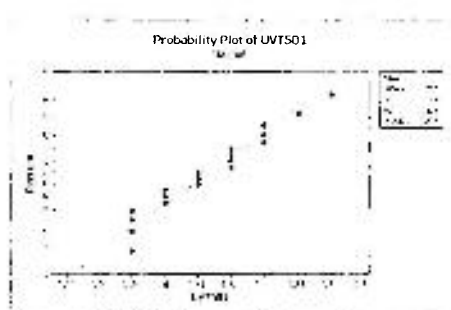


Figura 4.54 Distribuição estatística de Dureza do UVT501

Pode-se verificar que: (a) Todas as medidas apresentaram distribuição normal, indicando que não houve causas especiais que gerassem desvios nas medições, (b) Os valores estão estratificados em 3 grupos, sendo o primeiro correspondente ao VEIAR e ao UV501, o segundo correspondente ao VEIE e o terceiro correspondente ao EEI e ao UVT501, (c) O produto UV501 teve comportamento muito similar ao VEIAR sendo comparável ao mesmo nessa propriedade, (d) Há uma diferença pronunciada entre a dureza de vernizes curados termicamente e curados ao ar. Os vernizes curados por temperatura têm dureza superior àqueles em temperatura ambiente, (f) O EEI testado tem dureza superficial muito superior a dureza de VEI's de cura térmica, apresentando valores da ordem de 2 vezes o número de ciclos destes últimos, (g) O produto UVT501 teve comportamento muito similar ao EEI sendo comparável ao mesmo nessa propriedade. O processo térmico é

responsável pelo incremento da dureza em 6 a 7 vezes nessa propriedade em relação ao UV501. Existe um real aumento de dureza do filme submetido à cura térmica posterior ao processo UV. (e) Durezas situadas entre 125-142 ciclos tais como as encontradas após a cura térmica complementar do produto estão no mesmo patamar da dureza de esmaltes eletro isolantes medidas pelo mesmo ensaio.

A influência da concentração de monômeros e do de fotoiniciador na dureza do material foi discutida anteriormente por Jansen (2005). Testou-se comparativamente a dureza do filme do UVT501 versus UVT701. Desejava-se conhecer a influência do teor de solvente reativo sobre essa propriedade

As Figuras 4.55 e 4.56 demonstram o efeito da cura térmica na dureza de filmes curados por UV, obtidos a partir de diversas combinações de teor de solvente reativo e de teor de fotoiniciador presentes no resina não curada.

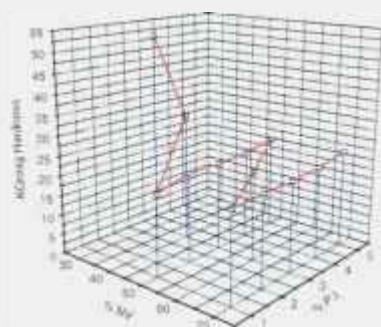


Figura 4.55 - Dureza Konnig do filme UV501

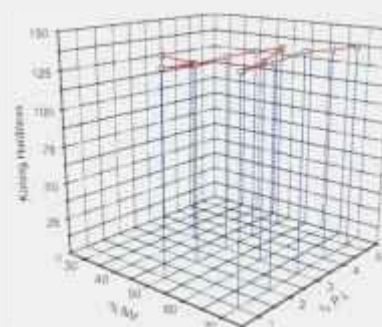


Figura 4.56 - Dureza Konnig do filme UVT501.

As durezas de filmes foram testadas em um equipamento *BYK-Koenig Hardness System*. De acordo com as Figuras 4.55 e 4.56 observa-se que o processo térmico muda totalmente a dureza do filme incrementando-o em média por um fator 6 ou 7. Observa-se que esse incremento independe da quantidade de monômero presente, dentro da faixa estudada, indicando que esse ganho adicional de dureza provém das ligações químicas estabelecidas pela cura térmica.

5 Considerações finais.

Tandelta

Adaptou-se um equipamento existente para efetuar medições em geometrias diferentes do seu projeto original. Desenvolveu-se uma metodologia alternativa de teste adequada para avaliar tandelta de eletrodos de geometria plana. Aplicou-se essa metodologia com sucesso no caso de EEIs. Estabeleceu-se, com base na análise de tandelta, processos de cura em estufa equivalentes à cura em máquina de esmaltar, vinculando esses dois tipos de processo.

Essa metodologia foi estendida para a análise de VEIs que tiveram sua tandelta traçada em função da temperatura. Verificou-se a separabilidade das tangentes obtidas a partir da sobreposição de materiais distintos. Estendeu-se essa metodologia de análise para VUVs.

Os dados de tandelta permitiram determinar-se as limitações dos processos de cura por radiação EB e UV e observa-se a necessidade da inclusão de processos de cura térmica complementar e de agentes de reticulação caso se deseje obter propriedades dielétricas elevadas. Processos por EB forneceram resultados compatíveis com alguns VEIs, mas essa pesquisa foi descontinuada.

Esta metodologia de teste também possibilitou estabelecer em 1% a quantidade ideal de agentes de reticulação a ser empregada na formulação de modo a atender satisfatoriamente aos quesitos custo e qualidade comparativamente com as propriedades de um EEI. A cura por processo EB apresentou resultados semelhantes à cura por UV. Embora se acredite que o processo EB conduza a produtos mais estáveis, a facilidade de experimentação direcionou o restante da pesquisa para produtos UV curáveis. Verificou-se que o UVT501 apresenta comportamento semelhante ao dos EEIs que estão no limiar da tecnologia na atualidade.

A análise de tandelta foi estendida para abranger vernizes eletro isolantes e esmaltes eletroisolantes aplicados sobre superfícies planas e demonstrou-se a equivalência entre a montagem experimental proposta e a do equipamento convencional. Com isso a análise de tandelta pode ser estendida para qualquer tipo de polímero que se deseje e não apenas aqueles destinados à isolação elétrica. Pelo estudo de tandelta foi possível

determinar a equivalência de cura entre processos tão distintos como o processo de esmaltagem a cura em estufas. Com isso o trabalho experimental de síntese pode ser minimizado.

Vida térmica

Constatou-se que a cura térmica provê incremento em todas as propriedades testadas de acordo com a visão havida no início do trabalho, sendo testada apenas aquela equivalente ao processo térmico sofrido por um EEI.

No caso específico do UVT501, constatou-se que a cura térmica a 240°C/2h provoca uma perda de massa da ordem de 10% (determinado na análise termogravimétrica) e de 14-16% na pesagem dos eletrodos antes e depois de efetuada a cura térmica. Esse fato indica que 20 a 30% do solvente reativo não reage pelo mecanismo de cura UV. Isso implica em que o produto se comporta como se tivesse 90% de sólidos e não 100%. Com isso a emissão de VOCs nos processos híbridos continuará existindo, no entanto com uma escala em até 6 vezes inferior aos produtos atuais. Os equipamentos de processamento desses materiais não poderão dispensar o uso de leitos catalíticos, ventiladores, e demais equipamentos antipoluição existentes em uma máquina de esmaltar, mas pode haver uma redução de potências e de dimensões significativa.

Embora não pertencesse ao escopo original do projeto de tese, a investigação dos métodos não isotérmicos de avaliação de energia de ativação conduziram a desenvolvimentos teóricos importantes, pois se obteve uma nova resolução para a igualdade proposta por Ozawa-Flynn-Wall. A partir dessa nova abordagem torna-se possível avaliar-se a robustez e efetuar-se a conciliação de dados experimentais provenientes de análise térmica o que não pode ser realizado pelas metodologias atualmente em voga. A nova metodologia permite também investigar a influência do atraso de temperatura da amostra em relação a temperatura de referência com relativa facilidade, fato que sequer aventado na atualidade devido a falta de uma ferramenta adequada. Alguns novos métodos de análise de energia de ativação foram propostos especificamente para aplicação em fios magnetos, que se conjugados com os métodos isotérmicos tradicionais podem vir a reduzir em muito o esforço experimental na obtenção desse parâmetro e na obtenção da vida térmica de

produtos. Empregou-se largamente os métodos de Ozawa/Flynn, Vyasovikin e JIJ na determinação de E_a havendo normalmente valores correlatos entre eles.

Rigidez Dielétrica

Observa-se, dos dados obtidos, que o UVT501 tem características de rigidez dielétrica similares às do EEI, atendendo essa propriedade identicamente.

Resistência a abrasão

A análise de resistência á abrasão foi adaptada de geometria plana para cilíndrica. A equação do equipamento foi levantada e foi possível expressar a força cortante expressa em Newtons necessária para interromper um filme polimérico. De posse dessa ferramenta é possível analisar outros tipos de filmes, e não apenas os provenientes de VEI's ou EEI's. Fica o desafio de conseguir padronizar a ponta de prova e a geometria da mesma de modo a tornar reproduzível o ensaio em diferentes equipamentos o que permitiria a extensão do mesmo.

Os produtos UV501 e UVT501 atendem, respectivamente, os requisitos de resistência a abrasão de VEIs de secagem ao ar e aos de EEIs.

Dureza

Os produtos UV501 e UVT501 atendem respectivamente os requisitos de dureza de VEI's de secagem ao ar e aos de EEI's respectivamente.

Apresentou-se um polímero da família dos poliésteres insaturados, polihidroxiado, solúvel em solventes acrilados (particularmente o hexano diol diacrilato-HDDA), de custo compatível, com a capacidade de sofrer cura por UV/EB nos sítios insaturados e de cura térmica nas terminações hidroxiladas. Esse produto pôde ser curado apenas por UV (UV501) apresentando propriedades de VEIAR e por processo combinado UV/Térmico (UVT501) apresentando propriedades de EEI. A inclusão dessa característica de cura dual permitiu a obtenção de graus de conversão e de propriedades não obteníveis pelo exclusivo de tecnologias UV/EB.

As perdas mássicas na fase de cura térmica do UVT501 demonstraram uma das principais deficiências inerente aos produtos de cura UV/EB que é a presença de material

não reagido após a cura UV confirmando as previsões iniciais. Demonstrou-se a importância dos grupos insaturados presentes no poliéster observando-se o comportamento diferenciado do APT501 (homólogo saturado do UVT501) durante a fase de cura térmica. Foi apresentada no Apêndice 1 um artigo onde se apresenta uma alternativa para maximizar o grau de conversão na fase UV empregando-se diferentes concentrações de HDDA no UVT501. Resta encontrar processos UV/térmicos conjugados que maximizem a polimerização sob luz UV.

O UV501 e o UVT501 podem ser imediatamente adaptados para a tecnologia EB apenas retirando-se o fotoiniciador de sua formulação. Nesse caso, é esperada uma melhoria de propriedades, principalmente aquelas vinculadas a resistência química do material.

APÊNDICE

NON-ISOTHERMAL KINETIC ANALYSIS - A NEW APPROACH TO TEMPERATURE INTEGRALS

*José Ulisses Jansen**, *Luci Diva Brocardo Machado***

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Tecnologia das Radiações,
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária

05508-000 São Paulo - SP, Brazil.

* Author for correspondence; E-mail: ulisses@saomarco.com.br

** E-mail: lmachado@ipen.br

Abstract

The mathematical evaluation of the activation energy (E) of non-isothermal degradation reactions involves the numerical resolution of a set of integrals without closed form solution, which are normally solved by polynomial approximation. Instead of using polynomial approximation, the equation originally presented by Ozawa and Flynn-Wall can be written as a set of differential equations that are easily integrated by traditional numeric methods. This paper presents a new method for the activation energy determination and a numeric example to demonstrate its high degree accuracy.

Keywords: Temperature integrals, Activation energy, Ozawa method, Flynn-Wall method.

Introduction

The kinetic of chemical degradation reactions involves the use of mathematical models with several parameters. Activation energy of degradation reactions has a central role in theories ranging since Berthelot in 1885. In recent 60's the evaluation of the activation energy applied thermoanalytical methods that subjected the sample to increasing temperatures at constant heating rates, based on Ozawa [1] and Flynn-Wall [2] methods. After these original works, several approximate methods were proposed to solve the temperature integrals that emerges naturally with this methodology, using since polynomial

approximations [3-5] up to rigorous numeric solutions [6-8]. More recently, Vyazovkin and Galway proposed new and different approaches to the evaluation of activation energy theory. The first author considered minimal properties of a special function [6] and the second one used numeric integration methods instead of polynomial approximation [7,8].

In a recent review, Flynn [9] compiled all temperature functions $k(T)$ used in the representation of chemical kinetic models since 1885. The main methods utilized for approximate the temperature integrals were presented all of them based on polynomial approximation. In that paper Flynn explained the need for polynomial approximations to solve temperature integrals.

Non-isothermal method

The chemical kinetics of degradation can be modeled by differential equations in the generic form of:

$$dx/dt = k(T(t)) \cdot g(x) \quad (1)$$

where,

x = conversion degree of reaction or equivalent,

t = time,

T = temperature,

$k(T(t))$ = temperature function, and

$g(x)$ = reaction mechanism as a function of x .

Using the *Method of Separation of Variables*, this model can be written:

$$\int_{x_0}^{x_1} dx/g(x) = \int_{t_0}^{t_1} k(T(t)) \cdot dt \quad (2)$$

Flynn [9] presented several models for the function $k(T)$ as shown in Table 1.

Table 1 $k(T)$ models adapted from Flynn [9]

$\ln(k(T))$	$k(T)$	Model
$\ln A + E \cdot R \cdot T$	$A \cdot \exp(E \cdot R \cdot T)$	Berthelot; Hood
$\ln A + B \cdot \ln(R \cdot T)$	$A \cdot (R \cdot T)^B$	Harecourt, Esson
$\ln A - E/(R \cdot T)$	$A \cdot \exp(-E/(R \cdot T))$	Arrhenius
$\ln A + B \cdot \ln(R \cdot T) - E/(R \cdot T)$	$A \cdot (R \cdot T)^B \cdot \exp(-E/(R \cdot T))$	Kooij
$\ln A + E' \cdot R \cdot T - E/(R \cdot T)$	$A \cdot \exp(E' \cdot R \cdot T) \cdot \exp(-E/(R \cdot T))$	Van 't Hoff
$\ln A + B \cdot \ln(R \cdot T) + E \cdot R \cdot T$	$A \cdot (R \cdot T)^B \cdot \exp(E \cdot R \cdot T)$	By analogy
$\ln A + B \cdot \ln(R \cdot T) + E' \cdot R \cdot T - E/(R \cdot T)$	$A \cdot (R \cdot T)^B \cdot \exp(E' \cdot R \cdot T) \cdot \exp(-E/(R \cdot T))$	Van 't Hoff
$\ln A - a/(R \cdot T + b)$	$A \cdot \exp(-a/(R \cdot T + b))$	VFT or WLF

According to the models in Table 1, except for the last function, $\ln(k(T))$ is linear in the parameters A (pre-exponential factor), B (constant), E' and E (Activation Energy).

In a thermal process under a constant heating rate, β_k , the correlation between time and temperature can be written:

$$T_{kj} = T_{ki} + \beta_k \cdot (t_{kj} - t_{ki}) \quad (3)$$

where,

t_{ki} = initial heating time in "k" process,

t_{kj} = final heating time in "k" process ,

β_k = heating rate of "k" process ,

T_{ki} = initial temperature in "k" process , and

T_{kj} = final temperature in "k" process .

For non-isothermal processes at different heating rates and considering the same isoconversion boundaries, Eq. (2) can be applied and transformed in an equality [10], giving:

$$\int_{x_0}^{x_1} dx / g(x) = \int_{t_{1i}}^{t_{1f}} k(T_1(t_1)) \cdot dt_1 = \int_{t_{2i}}^{t_{2f}} k(T_2(t_2)) \cdot dt_2 = \dots \int_{t_{ni}}^{t_{nf}} k(T_n(t_n)) \cdot dt_n \quad (4)$$

Substituting with the variables from Eq. (3):

$$\int_{x_0}^{x_1} dx / g(x) = 1 / \beta_1 \cdot \int_{t_{1i}}^{t_{1f}} k(T_1) \cdot dT_1 = 1 / \beta_2 \cdot \int_{t_{2i}}^{t_{2f}} k(T_2) \cdot dT_2 = \dots 1 / \beta_n \cdot \int_{t_{ni}}^{t_{nf}} k(T_n) \cdot dT_n \quad (5)$$

As the first term can not be evaluated, the usual numeric solution for equality (5) evolves the substitution of integrals of $k(T)$ for each term of this equality considering linear approximations and the subsequent minimization of errors according to *Least Square Method* [11]. This solution is the original approach adopted by Ozawa [1] and Flynn-Wall [2].

For non-isothermal processes, Ozawa used the approximating function $-2.315 - 0.4567 \cdot E / (R \cdot T)$ instead of $\log_{10}[(R/E) \cdot \int_0^{T_f} \exp(-E/(R \cdot T)) \cdot dT]$. The values of A and E are specific for each material and corresponding experimental conditions.

A new activation energy evaluating numerical method for non-isothermal model

In all the models developed since Ozawa/Flynn-Wall [1,2] the main challenge is to get around the unknown function $g(x)$ that appears in the first term of equality (5).

As equalities are mathematical equivalence relations they have transitivity properties between their terms, then the first term of equation (5) can be ignored, and can be written in its differential form:

$$[k(T_1) / \beta_1] \cdot dT_1 = [k(T_2) / \beta_2] \cdot dT_2 = [k(T_3) / \beta_3] \cdot dT_3 = \dots [k(T_n) / \beta_n] \cdot dT_n \quad (6)$$

Combining two by two the terms of Eq. (6), a set of differential equations can be written:

$$dT_2/dT_1 = (\beta_2 / \beta_1) \cdot [k(T_1)/k(T_2)] \quad (7)$$

$$dT_3/dT_1 = (\beta_3 / \beta_1) \cdot [k(T_1)/k(T_3)] \quad (8)$$

$$dT_3/dT_2 = (\beta_3 / \beta_2) \cdot [k(T_2)/k(T_3)] \quad (9)$$

$$dT_n/dT_1 = (\beta_n / \beta_1) \cdot [k(T_1)/k(T_n)] \quad (10)$$

Each one of the dT_k/dT_l differential equations in this set can be integrated in the independent variable, and can be stated in the generic form:

$$\int_{T_{ki}^E}^{T_{kf}^C} dT_k = \int_{T_{li}^E}^{T_{lf}^E} (\beta_k / \beta_l) \cdot [k(T_l)/k(T_k)] \cdot dT_l \quad (11)$$

or,

$$T_{kf}^C = T_{ki}^E + \int_{T_{li}^E}^{T_{lf}^E} (\beta_k / \beta_l) \cdot [k(T_l)/k(T_k)] \cdot dT_l \quad (12)$$

where T_{li}^E and T_{lf}^E are initial and final experimental temperatures (obtained from thermogravimetric data) of a "l" reference process, and T_{ki}^E is the initial experimental temperature of a "k" process. With these initial conditions and supposing an initial value to E_c , the right side of Eq. (12) can be numerically evaluated, generating a calculated final temperature T_{kf}^C for the "k" process. The desired value of E_c is the one that promotes convergence between the calculated T_{kf}^C and the experimental "k" process temperature, T_{kf}^E , and can be obtained by iterative calculation. For each pair of processes at heating rates of β_k and β_l , it is possible to calculate E_c in the same way.

Since the equations (7), (8), (9), and (10) constitute theoretical solutions for equality (5), they are free from modeling errors that are introduced when some kind of approximation is used. Then, the results are affected only by numerical integration errors. In usual range of temperatures used in thermogravimetry, far from absolute zero, traditional numeric methods such as *Runge-Kutta* usually yield accurate results.

The same method can be extended to all kinetic models presented Table 1, generating the differential equations presented in Table 2.

Table 2 Differential equations corresponding to the models presented in Table 1

Differential equations	Model
$dT_2/dT_1 = (\beta_2/\beta_1) \cdot \exp[E \cdot (T_1 - T_2)]$	Berthelot; Hood
$dT_2/dT_1 = (\beta_2/\beta_1) \cdot (T_1/T_2)^B$	Harecourt, Esson
$dT_2/dT_1 = (\beta_2/\beta_1) \cdot \exp[-(E/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)]$	Arrhenius
$dT_2/dT_1 = (\beta_2/\beta_1) \cdot (T_1/T_2)^B \cdot \exp[-(E/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)]$	Kooij
$dT_2/dT_1 = (\beta_2/\beta_1) \cdot \exp[E \cdot (T_1 - T_2)] \cdot \exp[-(E/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)]$	Van't Hoff
$dT_2/dT_1 = (\beta_2/\beta_1) \cdot (T_1/T_2)^B \cdot \exp[E \cdot (T_1 - T_2)]$	By analogy
$dT_2/dT_1 = (\beta_2/\beta_1) \cdot (T_1/T_2)^B \cdot \exp[E \cdot (T_1 - T_2)] \cdot \exp[-(E/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)]$	Van't Hoff
$dT_2/dT_1 = (\beta_2/\beta_1) \cdot \exp(-a \cdot [1/(T_1 + b) - 1/(T_2 + b)])$	VFT or WLF

From data of Table 2, it can be concluded that the parameter A and the reaction mechanism $g(x)$ can not be determined directly from the differential equations above because they do not belong to the these models. Then, the evaluation of E , E^* and B parameters is independent of A and $g(x)$.

Simulation example

In this numerical example, the model $dx/dT = A/\beta \cdot \exp[-E/(R \cdot T)] \cdot g(x)$ is integrated for different values of the parameters A , β and E and for different reaction mechanisms $g(x)$. Two levels of A (10^6 e 10^{11} s⁻¹), three levels of β (5, 10 e 20°C/min), two levels of E (80 and 160 kJ/mol), and two functions for $g(x)$ (x^1 e x^3) were used to compose a factorial project experiment. The differential equations were integrated for each set of parameters and selected function using *Matlab* software. The values of A and E were presented by Yeremin [12], as current kinetic data. The values of x as a function of T obtained from the simulation were established. Each set of x values was normalized. For $x = 0.9, 0.8$ and 0.5 (values of isoconversion of 10, 20, and 50%, respectively), the temperatures T_{90} , T_{80} and T_{50} were obtained. Temperatures T_{90} , T_{80} and T_{50} were used in implemented Ozawa method (using *Excell* software). For each C_2^3 combination between these temperatures and for each pair of (β_k, β_l) , the Eq. 12 was integrated by iterative process in a 4th order *Runge Kutta* implementation for the new method – from now named *JUU method*, – using *Fortran* software.

The E parameter used in the simulation and the calculated values of E_c obtained using Ozawa and JUJ methods are presented in Tables 3 to 9, where each set of initial conditions are represented by four digits labels. The first digit label corresponds to the parameter A (0,1), the second corresponds to heating rate β (0,1,2), the third corresponds to the activation energy E (0,1), and the fourth corresponds to the reaction mechanism $g(x)$ (0,1). For example, the set identified with the number 1201 is associated with the simulation using the following parameters: $A=10^{11}$, $\beta=20^\circ\text{C}/\text{min}$, $E=80\text{kJ}/\text{mol}$ and $g(x)=x^3$. Table 3 lists the labels and their associated parameters.

Table 3 Labels and parameters of simulation

Label	A , s^{-1}	β , $^{\circ}C/min$	E , kJ/mol	$g(x)$, x^1, x^3
0000	10^6	5	80.000	x^1
0001	10^6	5	80.000	x^3
0010	10^6	5	160.000	x^1
0011	10^6	5	160.000	x^3
0100	10^6	10	80.000	x^1
0101	10^6	10	80.000	x^3
0110	10^6	10	160.000	x^1
0111	10^6	10	160.000	x^3
0200	10^6	20	80.000	x^1
0201	10^6	20	80.000	x^3
0210	10^6	20	160.000	x^1
0211	10^6	20	160.000	x^3

Label	A , s^{-1}	β , $^{\circ}C/min$	E , kJ/mol	$g(x)$, x^1, x^3
1000	10^{11}	5	80.000	x^1
1001	10^{11}	5	80.000	x^3
1010	10^{11}	5	160.000	x^1
1011	10^{11}	5	160.000	x^3
1100	10^{11}	10	80.000	x^1
1101	10^{11}	10	80.000	x^3
1110	10^{11}	10	160.000	x^1
1111	10^{11}	10	160.000	x^3
1200	10^{11}	20	80.000	x^1
1201	10^{11}	20	80.000	x^3
1210	10^{11}	20	160.000	x^1
1211	10^{11}	20	160.000	x^3

The values of E_c obtained by Ozawa and JUI methods versus the correct E value are presented in Table 4 up to Table 9.

Simulated results for $A = 10^6$ according to Ozawa and JIJ methods

Table 4 Activation energy E_c calculated between T_{90} and T_{80} using JIJ method

Label	Label	E_c kJ/mol	E_c kJ/mol
0000	0100	80.000	80.046
0000	0200	80.000	80.017
0001	0101	80.000	79.988
0001	0201	80.000	79.997
0010	0110	160.000	159.978
0010	0210	160.000	159.990
0011	0111	160.000	159.986
0011	0210	160.000	159.987

Table 5 Activation energy E_c calculated between T_{90} and T_{50} using JIJ method

Label	Label	E_c kJ/mol	E_c kJ/mol
0000	0100	80.000	79.979
0000	0200	80.000	79.992
0001	0101	80.000	80.009
0001	0201	80.000	80.006
0010	0110	160.000	159.995
0010	0210	160.000	159.993
0011	0111	160.000	159.986
0011	0210	160.000	159.998

Table 6 Activation energy E_c calculated using Ozawa method

Label			E_c , kJ/mol	E_c , kJ/mol		
				T_{90}	T_{80}	T_{50}
0000	0100	0200	80.000	83.510	83.520	83.740
0001	0101	0201	80.000	83.510	83.540	83.990
0010	0110	0210	160.000	165.700	166.200	166.900
0011	0111	0211	160.000	165.800	166.300	167.400

Simulated results for $A = 10^{11}$ according to Ozawa and JIJ methods

Table 7 Activation energy E_c calculated between T_{90} and T_{80} using JIJ method

Label	Label	E_c kJ/mol	E_c kJ/mol
1000	1100	80.000	0.585
1000	1200	80.000	0.00073
1001	1101	80.000	0.0
1001	1201	80.000	338.818
1010	1110	160.000	160.035
1010	1210	160.000	160.016
1011	1111	160.000	159.993
1011	1210	160.000	160.041

Table 8 Activation energy E_c calculated between T_{90} and T_{50} using JIJ method

Label	Label	E_c kJ/mol	E_c kJ/mol
1000	1100	80.000	143.261
1000	1200	80.000	108.709
1001	1101	80.000	74.464
1001	1201	80.000	83.221
1010	1110	160.000	159.942
1010	1210	160.000	159.972
1011	1111	160.000	159.996
1011	1210	160.000	160.010

Table 9 Ozawa method

Label	E_c , kJ/mol			E_c , kJ/mol		
	T_{90}	T_{80}	T_{50}			
1000	1100	1200	80.000	3.553×10^7	1.674×10^7	5.473×10^6
1001	1101	1201	80.000	3.165×10^7	1.331×10^7	2.578×10^6
1010	1110	1210	160.000	161.300	161.500	161.800
1011	1111	1211	160.000	161.400	161.600	162.100

Discussion of the Results

For the frequency factor $A=10^6$

Both methods reproduced adequately theoretical values of E_c , regardless of the function $g(x)$.

The values of E_c obtained by the proposed JIJ method are more accurate than those obtained by the Ozawa method. The observed difference between E_c and E_c calculated by JIJ method is less than 0.06% against approximately 5% achieved when Ozawa method is

applied. Reducing the integration step in JIJ method this difference can be decreased, which can not be done using Ozawa method.

For the frequency factor $A=10^{11}$

Both methods failed in obtaining values of $E = 80$ kJ/mol. Even that, the proposed JIJ method yielded acceptable results in about 60% of the simulated data while the Ozawa method reached 50% of acceptable results. In both cases, when the calculated values of E_c were incorrect, the physical conditions simulated were irrelevant (e.g. difference between T_{90} and T_{50} less than 0.05°C). Moreover, the JIJ method is more accurate than the other method, because the values of E_c become closer to the E theoretical value by reducing the integration step between T_{90} and T_{50} , which can not be achieved using the Ozawa method.

For $E_c = 160$ kJ/mol the JIJ method is more accurate than the Ozawa method, when all values obtained for T_{90} , T_{80} and T_{50} have physical significance.

For both frequency factors

The proposed JIJ method requires at least two experimental runs for the determination of E_c , whereas the Ozawa method requires at least three experimental runs.

The reaction mechanism and the pre-exponential factor, as predicted, does not affect the results, when the temperatures T_{90} , T_{80} and T_{50} have physical significance and the mathematical problem is well conditioned.

When the integration step was reduced (1/10), errors between the calculated value of E_c and the predicted value of E are minimized. This demonstrates that the JIJ method can be refined.

Conclusions

This paper presents a new method - named *JIJ method*- for the calculation of the activation energy of non-isothermal thermogravimetric experiments, derived from the original equations presented by Ozawa/Flynn-Wall (1965/1966). The mathematical simulations have shown more accurate results when compared with Ozawa/Flynn-Wall methods. The

proposed *JJJ method* is free of temperature integrals modeling errors and can be used as an alternative for other methods that involve the approximation of the temperature integrals by polynomial series or equivalent functions for the calculation of the activation energy.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge to Dr. Joseph Henry Flynn, Dr. Eddy Segura Pino, Mr. Po Lam Chang and Dr. Karina Sorrentino Lopes for kindly heading the manuscript and helpful comments.

References

- 1 T. Ozawa, Bull Chem. Soc. Jpn., 38 (1965) 1881.
- 2 J. H. Flynn and L. A. Wall, J. Polym. Sci. Part B, 4 (1966) 323.
- 3 C. D. Doyle, Quantitative Calculations in Thermogravimetric Analysis, Marcel Dekker, New York, 1966.
- 4 J. Sestak, Integration of rate constants under nonisothermal conditions: Use of function $p(x)$. Thermophysical properties of solids - Their measurements and Theoretical thermal analysis in: Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, G. Svehla (Ed), Elsevier, Amsterdam, 1984.
- 5 T. Wanjun, J. Therm. Anal. Cal., 74 (2003) 309.
- 6 S. Vyazovkin and C. A. Wigh, Thermochim. Acta, 341 (1999) 53.
- 7 A. K. Galway, M. E. Brown, Thermochim. Acta, 386 (2002) 91.
- 8 A. K. Galway, Thermochim. Acta, 397 (2003) 249.
- 9 J. H. Flynn, Thermochim. Acta, 300 (1997) 83.
- 10 W. W. Wendlandt, Thermal Analysis, John Wiley & Sons, NY, 1986.
- 11 E. P. G. Box, N. R. Draper, Empirical Model-Building and Response Surfaces, John Wiley & Sons, NY, 1987.
- 12 E. N. Yeregin, The Foundations of Chemical Kinetics, Mir Publishers, USSR, 1976.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Thermal Endurance of Film-Insulated Round Magnet Wire*. 2001. (ASTM D2307-01).
- _____. *Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test*. 1997. (ASTM D3359-97).
- _____. *Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies*. 2004. (ASTM D149-97a(2004)).
- _____. *Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test*. 2000. (ASTM D3363-00).
- _____. *Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials*. 1999. (ASTM E 698-05).
- ASTLE, M. J. *Industrial Organic Nitrogen Compounds*. New York, NY: Reinhold, 1961, 8vo, cloth, 392pp. (Amer. Chem. Soc. Monograph).
- BASF, 2001- www.basf.com/corporate/news2001/bcnewsdynaseal.html.
- BLAZEJOWSKY, J. Remarks on the description of reaction kinetics under non-isothermal conditions. *Thermochim. Acta*, v.76, p. 359-372, 1984.
- BROWN, G.P.; HAARR, D. T.; METLAY, M. Thermal analysis methods for the estimation of thermal life of magnet wire. *Thermochim. Acta*, v. 01, p. 441-449, 1970.
- CHRISTMAS, B.; MENDOZA, G.; BUEHNER, R. The effects of relatively low UV dose and peak irradiance on tensile and thermal properties of UV-polymerized films. RadTech 2000, Baltimore, *Technical Proceeding*, p. 721-740, 2000.
- CLARK, F. M. *Insulating Materials for Design and Engineering Practice*. John Wiley and Sons, Inc., 1962.
- COLACIO-RODRIGUEZ, E.; SALAS-PEREGRIN, J.M.; ROMERO-MOLINA, M.A.; LOPEZ-GARZON, R. Thermal studies on purine complexes. VI. Thermal behaviour of some Ag(I) and Hg(I) complexes of xanthine derivatives. *Thermochim. Acta*, v. 76, p. 373-380, 1984.
- 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.
- DECKER, C.; ZAHOUILY, K.; DECKER, D.; VIET T.N.T. Performance of acylphosphine oxide photoinitiators in UV-curable systems. RadTech 2000, Baltimore, *Technical Proceeding*, p. 595-609, 2000.
- DELMONTE, J. *The technology of adhesives*. New York, NY: Hafner Publishing Company, 1965.
- DOBKOWSKI, Z.; RUDNIK, E. Lifetime prediction for polymers via the temperature of initial decomposition. *J. Thermal Anal.* v. 48, p. 1393-1400, 1997.

- DOLLIMORE, D. The application of thermal analysis in studying the thermal decomposition of solids. *Thermochim. Acta*, v. 203, p. 7-23, 1992.
- DOLLIMORE, D.; EVANS, T.A.; LEE, Y.F.; PEE G.P.; WILBURN, F.W. The significance of the onset and final temperatures in the kinetic analysis of TG curves. *Thermochim. Acta*. v. 196, p. 255-265, 1992.
- DOMBROW, B.A. *Polyurethanes*, New York, NY: Reinhold, 1963.
- DOYLE, C.D. *Quantitative Calculations in Thermogravimetric Analysis*. New York, NY: Marcel Dekker, 1966.
- 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.
- FAZENDA, J. M. R. *Tintas e vernizes – Ciência e tecnologia*. São Paulo, SP.: Textonovo, 1995, 2ª Ed.
- FISCHER, W.; WEIKARD, J.; MEIER-WESTHUES, U. Dual cure - combination of superior properties. *Radtech Report*, p.51-57, Nov/Dec 2001.
- FLYNN, J.H. Thermal analysis kinetics – past, present and future. *Thermochim. Acta*, v. 203, p. 519-526, 1992.
- FLYNN, J. H. A critique of lifetime prediction of polymers by thermal analysis. *J. Thermal Anal.*, v. 44, p. 499-512, 1995.
- FLYNN, J.H. The ‘Temperature Integral’ - its use and abuse. *Thermochim. Acta.*, v. 300, p. 83-92, 1997.
- FLYNN, J.H., WALL, L.A. A quick and direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polymer Letters*, v. 4, p. 323-328, 1966.
- FLORY, P. J. *Principles of polymer chemistry*. Ithaca – Cornell University Press, 1953.
- FOUASSIER, J.P., RABEK, J.F. (Comps). Radiation curing in polymer science and technology. v. 3. London: Elsevier, 1993, p177.
- FUSION UV System, Inc. – *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. *Porcesso UV: Vantagens e Equipamentos*. Material Didático.
- GALWEY, A.K., BROWN, M.E. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: Can this be justified? *Thermochim. Acta*, v.386, p. 91-98, 2002.
- GALWEY, A.K., Perennial problems and promising prospects in the kinetical analysis of nonisothermal rate data. *Thermochim. Acta*, v. 407, p. 93-103, 2003a.
- GALWEY, A.K., What is meant by the term ‘variable energy activation’ when applied in the kinetic analysis of solid state decompositions (crystolysis reactions)? *Thermochim. Acta*, v. 397, p. 249-268, 2003b.

- GAMDZIK, B.; MATYNIA, T; CHMILEWSKA, E. Modification of unsaturated polyester resin with bismaleimide, *J. Applied Polymer Science*. v. 28, p. 2003-2007, 2001.
- GAVEN, T. Choosing a UV system. RadTech 2000, Baltimore, *Technical Proceedings*, p. 944-959, 2000.
- 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.
- GUPTA, S. K., ANIL KUMAR. Fundamentals of Polymer Science and Engineering. New York – McGraw-Hill, 1978.
- Handbuch der Physik, Dielektrika**. v. XVII, 1956.
- HOUWINK, R.; SALOMON, G. *Adhesion and Adhesives*. New York, NY: Elsevier Publishing Company, 1965.
- HOWELL, B.A. The application of thermogravimetry for the study of polymer degradation. *Thermochim. Acta*, v. 148, p. 375-380, 1989.
- International Electrotechnical Commission. IEC60287-1-2. Ed180b. Geneva, 1993.
- JACONIS, S. B. *Poliéster Imida. Caracterização estrutural pelo método do discriminante*. 1996. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- JANSEN, J.U.; MACHADO, L.D.B. A new resin for photocurable electrical insulating varnishes. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, v. 236, p. 546-551, 2005.
- JORGENSEN, P. Tangent delta temperature curve and selfbond enamels, Ver 1.00, DANSK SYSTEM ELEKTRONIK A/S, 1992.
- KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* v. 29, p. 1702-1706, 1957.
- KRIZANOVSKY, L.; METLIK, V. The use of thermal analysis to predict the thermal life of organic electrical insulating materials. *J. Thermal Anal.*, v. 13, p. 571-580, 1978.
- KOLESKE, J.V. *Radiation curing of coatings*. Bridgeport, NJ: ASTM manual series; Stock No. MNL45, 2002.
- MACHADO, L.D.B.; MATOS, J.R. *Análise térmica diferencial e Calorimetria exploratória diferencial*. In: CANEVAROLO JUNIOR, S.V. (Coord.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo, SP.: Artliber Editora, 2004. p. 229-261.
- MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. *Análise térmica - Termogravimetria*. In: CANEVAROLO JUNIOR, S. (Ed). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo, SP.: Artliber Editora, 2004. p. 209-228.
- MARTENS, C. R. *Alkyd resins*, New York, NY: Reinhold, 1961
- MAYERS, R.R., LONG, J.S. *Treatise on Coatings*. V. 1. Film-forming compositions. Part 1. New York, NY: Marcel Dekker, Inc., 1967.

- MCCRUM, N.G.; READ, B.E.; WILLIAMS, G. Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. New York, NY: Dover Publications, Inc., 1967.
- MEHNERT, R. *Radiation chemistry*. In: Ulemann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VHC Publishers Inc, 1993, v. A22, p. 472-487.
- MILITKY, J.; SESTAK, J. Building and statistical interpretation of non-isothermal kinetic models", *Thermochim. Acta*, v. 203, p. 31, 1992.
- MUZEAU, E.; STEBUT, J. VON; MAGNY, B. The scratch resistance of radiation curable coatings. RadTech 2000, *Technical Proceedings*, 314-326, 2000.
- NGUYEN, C. K.; JOHNSON, A. T.; VISWANATHAN, K.; COLE, M. C.; CAVITT, T. B.; HOYLE, C. E.; JÖNSSON, S.; MILLER, C. W.; PAPPAS, S. P.; KOTTMAIR, E.; CHAO; L. Sensitized photopolymerization of multifunctional acrylates using substituted maleimides, RadTech Conference 2000, Tech. Proc., p.196-210.
- OLESEN, J. TD9000 User's manual; DANSK ELEKTRONIK A/S, 1990.
- OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J. Therm. Anal.*, v.2, p. 301-324, 1970.
- PAULIK, J.; PAULIK, F. Complex thermoanalytical method for the simultaneous recording of T, TG, DTG, DTA, TGT, DTGT, TD and DTD curves. *Thermochim. Acta*, v. 3, p. 13-15, 1971.
- PAYNE, H. F. *Organic coating technology*. New York – London: John Wiley & Sons INC, 1961, 2nd Ed.
- PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer system. *Eur. J. Oral Sci.*, v. 105, p. 97-116, 1997.
- PHILLIPS, L. N.; Parker, D. B. V. Polyurethanes. Iliffe Books LTD, London, 1963.
- PRIME, R. B. *Kinetic methods and models*. Chapter 6 *Thermoset*. In: TURI, E. (ed.). *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. San Diego, Calif.: Academic Press, 1997, 2nd Ed., p. 1598-1658.
- RAY, S.S.; KUNDU, A.K.; GHOSH, M.; MAITI, S. A new route to synthesize polyamideimide from rosin. *Eur. Polym. J.*, v. 21, No. 2, pp. 131-133, 1985.
- REICH, L.; STIVALA, S.S. Computer analysis of non-isothermal TG data for mechanism and activation energy. Part I., *Thermochim. Acta*, v. 73 p. 165-172, 1984.
- REICH, L.; STIVALA, S.S. Computer analysis of non-isothermal TG data for mechanism and activation energy. Part III., *Thermochim. Acta*, v. 76 p. 395-397, 1984.
- RUIZ, C.S.B.; MACHADO, L.D.B. VANIN, J.A.; VOLPONI, J.E. Cure degree estimation of photocurable coatings by DSC and differential photocalorimetry. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 67, p.335-341, 2002.
- SEEBERGER, R. Capacitance and dissipation factor measurements. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 2, No. 1, p. 27-35, 1986.

- SELIVANSKY, D. DSC studies of thermal events at the glass transition temperature region of partially oriented polyester fibers. *Thermochim. Acta*, v. 148, p. 381-386, 1989.
- SESTAK, J. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochim. Acta*, v. 03, p. 1-12, 1971.
- SIMMONS, E.L.; WENDLANDT, W.W. The solid-state thermal dissociation of *cis*- and *trans*-potassium bis(iminodiacetate)cobaltate(III) 2-hydrate. *Thermochim. Acta*, v. 03, p. 155-158, 1971.
- US Patent. Ultraviolet Curable Solvent Free Wire Enamel Blends. US Patent No. 4317858, March, 1982.
- VYASOVKIN, S., WIGHT, C.A. Model free and model fittings approaches to kinetic analysis of isothermal and non-isothermal data. *Thermochim. Acta*, v. 341, p. 53-68, 1999.
- VYAZOVKIN, S. Advanced isoconversional method. *J. Therm. Anal.*, v. 49, p. 1493-1499, 1997.
- VYAZOVKIN, S. Two types of uncertainty in the values of activation energy. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 64, p. 829-835, 2001.
- WALRATH; G. A. Determining the cure of film coated magnet wire. *IEEE*, CH2133-7/85/0000-0179, 1985.
- WANJUN, T. New temperature integral approximate for non-isothermal kinetic analysis. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 74, p. 309-315, 2003.
- WEISMANTEL, G. E. *Paint handbook*, New York, NY: Mc Grow-Hill Book Company, 1981.
- YOUSSEF, N.S. Cryoscopic behaviour of some complexes of Si, Cr, Al, V and Ti in molten potassium nitrate and potassium dichromate. *Thermochim. Acta*, v. 73, p. 173-179, 1984.
- ZSAKÓ, J. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Phys. Chem.*, v. 72, p. 2406-2411, 1968.