

INFLUÊNCIA DA TAXA DE DOSE E DA VELOCIDADE DE PROCESSO NA CURA DE REVESTIMENTOS POR RADIAÇÃO UV/EB

Carmen Silvia Bentivoglio Ruiz*, Luci Diva Brocardo Machado**

*Instituto de Química – Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Cidade Universitária –05508-000 São Paulo– Brazil

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP – Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária 05508-000 São Paulo– Brazil

cabentiv@quim.iq.usp.br e lmachado@net.ipen.br

RESUMO

No processo de cura de revestimentos, adesivos e compósitos por radiação ultravioleta (UV) ou por feixe de elétrons (EB), existem fatores relacionados à geração da radiação que podem afetar as propriedades do produto curado. Os mecanismos de cura UV envolvem reações onde o fóton é absorvido por um fotoiniciador, gerando radicais livres que iniciam a reação dos constituintes da formulação líquida, originando um produto sólido. A intensidade da radiação é muito importante no processo de cura. As reações induzidas por EB dispensam a presença de fotoiniciadores na formulação. O feixe de elétrons de alta energia ioniza os componentes da formulação, gerando radicais livres. A quantidade de radicais livres formados e a velocidade das reações vão depender da intensidade da radiação, que é dada pela corrente do feixe [1]. O presente trabalho tem o objetivo de estudar a influência da taxa de dose, da velocidade do processo, do número de passadas do material a ser curado sob o feixe de radiação UV ou EB nas propriedades do produto final, mantendo-se constante a dose total de radiação. Os experimentos permitiram avaliar a influência da interrupção e reinício do processo no grau de cura e nas propriedades de tração e alongamento do produto curado.

Keywords: UV/EB Curing, Radiation Curing and Photocurable Coatings

I. INTRODUÇÃO

A cura de revestimentos por radiação ultravioleta (UV) ou por feixe de elétrons (EB) é uma tecnologia estabelecida de alto valor, juntamente com sistemas base água, altos sólidos e pó. Uma das principais vantagens de sistemas curáveis por radiação é a redução das emissões de componentes orgânicos voláteis por serem sistemas com 100% de componentes reativos. A velocidade de conversão do sistema líquido em sólido é da ordem de fração de segundo permitindo taxas de produção maiores que dos processos tradicionais de cura como, por exemplo, em estufa. Outras importantes vantagens estão relacionadas à economia de energia, uma vez que a cura ocorre à temperatura ambiente, e à obtenção de melhores propriedades do produto final como dureza, resistência química e ao risco, brilho, etc.

O crescimento do uso da tecnologia de cura por radiação tem apresentado constante evolução desde o seu surgimento nos anos 50, na Europa. Atualmente, esta tecnologia é utilizada, praticamente, em todos os tipos de substratos - madeira, vidro, plástico, metal, papel - e

processos de aplicação. O avanço da tecnologia se deve à melhoria na reatividade e eficiência das resinas e fotoiniciadores, bem como ao constante aprimoramento dos equipamentos de cura, incluindo lâmpadas UV com comprimento de onda específico e aceleradores de elétrons mais compactos e de menor custo.

A penetração do uso desta tecnologia no nosso cotidiano pode ser exemplificada com as seguintes aplicações: compact discs, impressão gráfica, embalagens plásticas, móveis, placas de circuito impresso em diferentes equipamentos elétricos, papéis de parede, revestimentos para madeira ou PVC, refletores de lanternas de veículos, rótulos auto-adesivos, cartões de créditos, dentre outras [2].

O Processo de Cura por UV e EB. O processo de cura por radiação UV de alta intensidade ou por feixe de elétrons consiste de reações de polimerização com etapas de iniciação, propagação e terminação. As formulações utilizadas nestes sistemas são formadas essencialmente de oligômeros, monômeros e aditivos. O oligômero é responsável pelas propriedades do filme curado e sua

aparência. O monômero é utilizado como um diluente reativo para diminuir a viscosidade da formulação, aumentar a velocidade de cura e a densidade de ligações cruzadas permanecendo no produto final. No caso de cura por radiação UV é necessário o uso de um fotoiniciador, pois, apesar do oligômero e monômero serem capazes de absorver radiação UV através de suas insaturações, a taxa na qual isto ocorre é muito lenta, levando a um processo técnico e economicamente inviável. Os fotoiniciadores são moléculas capazes de absorver a radiação UV e formar radicais livres iniciando a reação de polimerização e de formação de ligações cruzadas. Os elétrons que compõem o feixe emitido por um acelerador possuem energia suficiente para romper qualquer tipo de ligação química presente em um composto orgânico, formando radicais livres. Assim, na formulação para cura por EB não é necessária a incorporação de fotoiniciadores [1]. Os aditivos são incorporados à formulação com a finalidade de conferir propriedades específicas de aplicação, como alastramento, nivelamento, aderência, molhabilidade, etc. e otimizar as características desejáveis no produto curado.

A Figura 1 representa as etapas do processo de cura por radiação UV e EB.

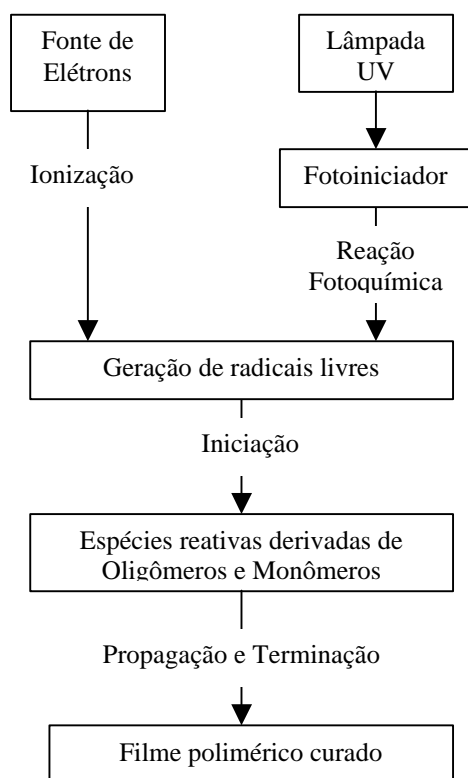


Figura 1. Etapas de Cura UV e EB.

Embora a etapa de iniciação seja diferente nos processos de cura por UV ou feixe de elétrons, as etapas de propagação e terminação são semelhantes. A característica comum do mecanismo de cura nos dois processos é a dupla ligação C=C necessária para a polimerização por radicais livres.

A etapa de iniciação na cura UV envolve o uso de fotoiniciadores que geram radicais livres através da luz UV incidente. A cura EB é iniciada por radicais livres provenientes de interações com elétrons. Uma alta eficiência de polimerização é obtida através do uso de oligômeros e monômeros com funcionalidade acrilato, metacrilato, compostos vinílicos e alílicos ou ligações C=C internas [3].

Parâmetros que influenciam o processo de cura por radiação. A velocidade de cura por radiação UV depende da formação de radicais livres, que por sua vez é função da velocidade de absorção dos fótons pelo fotoiniciador. Portanto, o tipo de lâmpada, sua potência, o sistema de refletores e a velocidade da esteira são fatores que podem alterar as propriedades do produto curado. A taxa de dose e irradiância são variáveis que devem ser monitoradas nestes sistemas.

A velocidade de cura por feixe de elétrons é maior que a do processo por UV, sendo da ordem de centésimos de segundo e décimos de segundo, respectivamente. Neste caso, a etapa de iniciação depende somente do número de radicais livres formados e vai depender da intensidade da radiação, que é dada pela corrente do feixe.

Na literatura existem estudos que avaliam alguns destes parâmetros, mas somente relacionados ao sistema UV. Um estudo da influência da intensidade de radiação absorvida na conversão de duplas ligações foi realizado Jönsson & Bao [4]. Os autores relacionaram a intensidade da radiação com a espessura da camada do revestimento e a concentração do fotoiniciador. Estes autores, em outro trabalho [5], avaliaram a distribuição de massa molar em função da intensidade da radiação. O efeito do uso de baixas doses de radiação UV na cura de materiais sobre as propriedades térmicas e mecânicas do produto curado foi avaliado por Christmas e colaboradores [6]. Os autores concluíram que a dose de radiação influencia propriedades como tração e temperatura de transição vítrea (Tg), mas não altera a % de alongamento do produto curado. Em outro trabalho, foram feitas investigações sobre a cinética da reação em função da concentração de fotoiniciador, da intensidade de radiação e da temperatura [7]. Estudos relacionando o tipo de lâmpada UV e a sua irradiância com a eficiência do sistema de cura também foram relatados para esclarecer a necessidade de uma boa escolha do tipo de lâmpada e do fotoiniciador, para que o espectro de emissão da lâmpada coincida com o espectro de absorção do fotoiniciador [8].

No presente trabalho, foram avaliadas variáveis de processo tanto na cura por radiação UV quanto na cura por EB. Na cura UV, foram variados o número de passadas da amostra sob a lâmpada e a potência ou intensidade da lâmpada - relacionada à emissão de fótons, à velocidade de formação de radicais livres e à taxa de dose. No sistema de cura por feixe de elétrons, variou-se a taxa de dose em função da corrente do feixe, da velocidade de processo e também do número de passadas sob o feixe. Nos dois sistemas, a dose total aplicada foi a mesma em todas as amostras, ou seja: 100 mJ.cm⁻² e 10 kGy para cura UV e EB, respectivamente.

As propriedades avaliadas nas amostras curadas foram o grau de cura, a tensão na ruptura e a % de alongamento na ruptura. Estas propriedades foram avaliadas anteriormente em vernizes curados por EB e UV em função de diferentes doses aplicadas na cura, relacionando as propriedades mecânicas dos filmes curados com o grau de cura [9].

II. MATERIAIS E MÉTODOS

Vernizes empregados. Os vernizes utilizados neste trabalho são constituídos basicamente de uma resina uretana alifática diacrilada comercial e monômero 1,6 hexanodiol diacrilado – respectivamente Ebecryl 270 e HDODA, fornecidos pela UCB do Brasil Ltda. Esta composição mais simples recebeu a denominação de *Verniz A*. No verniz formulado para cura UV foi adicionado o fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-2-fenilpropan-1-ona, Darocur 1173, fornecido pela Ciba Especialidades Químicas Ltda – dando origem ao *Verniz B*. A composição percentual, em massa, utilizada nas formulações dos vernizes para cura por radiação UV e por EB é apresentada na Tabela 1.

TABELA 1. Composição das Formulações - % em massa

Componentes da Formulação	Cura por EB	Cura por UV
	<i>Verniz A</i>	<i>Verniz B</i>
Resina	65	63
Monômero	35	34
Fotoiniciador	/	3

Preparação dos Filmes de Vernizes. Os filmes foram obtidos aplicando-se camada úmida de 50 μm (ou 2 mils) dos vernizes das formulações A e B sobre placas de vidro com dimensões de 12x20 cm^2 , utilizando-se mesa de aplicação automática e extensor em forma de espiral, ambos de fabricação RK Print-Coat Instruments Ltda.

Equipamento de cura UV e dosimetria. O equipamento utilizado no processo de cura por radiação ultravioleta foi o LABCURA, fabricado pela Germetec Ultraviolet and Infrared Technology Ltda, constituído de lâmpada de mercúrio de média pressão com potência variável e esteira rolante com velocidade variável. A radiação ultravioleta foi medida por meio de radiômetro modelo IL 390B Light Bug, da International Light Inc.

Equipamento de cura EB e dosimetria. A cura por feixe de elétrons foi realizada em acelerador Dynamitron, com energia de 1,5 MeV, da Radiation Dynamics, Inc. As medidas de dose de radiação foram feitas utilizando-se dosímetros de triacetato de celulose aditivado com trifenil fosfato. As doses foram determinadas por espectrofotometria de absorção UV/visível.

Procedimento de cura dos filmes por UV. Os filmes do *Verniz B* foram curados com dose de radiação UV de 100 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, empregando-se potências de lâmpada de 125, 200 e 300 $\text{w}\cdot\text{pol}^{-1}$, variando-se o número de passadas (p) sob a lâmpada e velocidade da esteira, totalizando cinco amostras. A Tabela 2 apresenta as condições de processo.

TABELA 2. Condições de Cura por UV

Amostra	Potência $\text{W}\cdot\text{pol}^{-1}$	Dose/ p $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}/p$	Número de passadas (p)
UV1	125	25	4
UV2	125	50	2
UV3	200	50	2
UV4	200	100	1
UV5	300	100	1

Procedimento de cura dos filmes por EB. As placas de vidro contendo os filmes líquidos não curados do *Verniz A* foram colocadas em recipiente de alumínio, que foi posteriormente fechado hermeticamente e purgado com nitrogênio por 30 minutos para eliminação de oxigênio da sua atmosfera interna. As amostras foram, então, irradiadas com feixe de elétrons e dose de 10 kGy, variando-se as condições de processo conforme descrito na Tabela 3. A energia empregada na obtenção do feixe foi de 0,786 MeV. A varredura do feixe no acelerador é de 100cm, e a esteira rolante perfaz um circuito de longa distância, sendo que cada volta da amostra na esteira equivale a duas passadas (p) imediatamente consecutivas sob o feixe.

TABELA 3. Condições de irradiação no acelerador de elétrons

Amostra	Corrente do feixe mA	Taxa de Dose $\text{kGy}\cdot\text{s}^{-1}$	Dose/ p kGy/p	Velocidade da esteira $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	Número voltas na esteira
EB1	1,0	5,83	5,2	1,68	1
EB2	1,0	5,83	2,6	3,36	2
EB3	1,0	5,83	1,3	6,72	4
EB4	0,5	2,92	1,3	3,36	4
EB5	0,5	2,92	5,2	0,84	1
EB6	2,0	11,67	5,2	3,36	1

Determinação do Grau de Cura por DSC. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite avaliar as variações de entalpia sofridas pela amostra enquanto a amostra e a referência (substância termicamente inerte) são submetidas a uma programação controlada de temperatura. As amostras de vernizes curadas por UV e EB foram submetidas a ensaios DSC em célula DSC-50 da Shimadzu, da temperatura ambiente até 250 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL.min⁻¹. Os resultados obtidos permitiram determinar a entalpia da reação residual de cura das amostras. O mesmo ensaio foi efetuado com a amostra líquida dos vernizes A e B para medir a entalpia de reação das amostras não curadas. O grau de cura ou conversão (α) é calculado a partir da equação:

$$\alpha = [1 - (\Delta H_{\text{(verniz curado)}} / \Delta H_{\text{(verniz não curado)}})] 100 \quad (1)$$

Os resultados de grau de cura obtidos para as amostras curadas por UV e EB estão relacionados, respectivamente, nas tabelas 4 e 5.

Ensaio de Tração. Parâmetros como tensão na ruptura e alongamento na ruptura foram monitorados em equipamento universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5567, como medida da resistência mecânica dos filmes em função das condições do processo de cura a que foram submetidas as amostras.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Filmes curados por radiação UV. A Tabela 4 apresenta os resultados de grau de cura obtido através da equação (1) e os dados de tensão e alongamento na ruptura.

TABELA 4. Resultados - filmes curados por UV.

Amostra	Grau de cura %	Resistência à ruptura MPa	Alongamento na ruptura %
UV1	87,7	8,1	11,1
UV2	84,9	10,3	16,7
UV3	90,9	13,6	16,7
UV4	92,0	14,0	20,9
UV5	92,3	14,7	21,9

Os resultados mostram a influência da potência da lâmpada no grau de cura e nas propriedades mecânicas dos filmes curados. A relação de fótons emitidos pela lâmpada operando com potência de 125 W.cm⁻¹ e a quantidade de radicais livres formados leva a produtos subcurados. A utilização de potências de 200 W.cm⁻¹ e 300 W.cm⁻¹ gera produtos com grau de cura maior devido à maior emissão

de fótons e, conseqüentemente, formação de um maior número de radicais livres. Deve-se ressaltar que a dose total aplicada em todos os casos foi a mesma, ou seja, 100 mJ.cm⁻².

Filmes curados por feixe de elétrons. A Tabela 5 apresenta os resultados de grau de cura obtidos através da equação (1) e de tensão e alongamento na ruptura para as amostras curadas por feixe de elétrons.

TABELA 5. Resultados - filmes curados por EB.

Amostra	Grau de cura %	Resistência à ruptura MPa	Alongamento na ruptura %
EB1	93,2	12,5	12,5
EB2	92,3	12,6	12,5
EB3	92,2	11,1	10,0
EB4	97,3	14,3	12,5
EB5	97,0	14,2	13,2
EB6	91,1	13,6	13,2

Os resultados observados na Tabela 5 para os filmes curados por EB mostram que as condições de processo descritas na Tabela 3 influenciam tanto o grau de cura quanto as propriedades mecânicas dos filmes curados, para a dose aplicada de 10kGy.

Entretanto, a comparação dos dados das Tabelas 4 e 5 permite observar que a influência das variáveis de processo é mais significativa nas amostras curadas por UV. Este fato pode ser atribuído à maior penetração do feixe de elétrons do que da radiação UV na amostra de verniz líquido a ser curado.

A interrupção no processo de irradiação afeta mais o produto final curado por UV, mesmo quando a dose total permanece invariável. Na irradiação com EB, a penetração e a energia da radiação são suficientes para reativar o processo de formação de radicais livres. Na cura UV, a descontinuidade no processo de irradiação influencia mais significativamente o produto final curado. Neste processo, a cura depende da formação de radicais livres à partir do fotoiniciador, cujas moléculas começam a perder sua mobilidade com o aumento da rede polimérica tridimensional formada nas etapas de propagação e terminação do processo de cura.

IV. CONCLUSÕES

Os dados obtidos para os filmes curados por radiação mostram que as condições de processo investigadas influenciam mais significativamente as características dos filmes curados por UV do que as dos curados por EB.

Estes resultados mostram a importância da escolha de parâmetros de processo de irradiação, tais como

corrente elétrica, taxa de dose, velocidade da esteira e número de passadas sob o feixe (interrupções do processo) na cura de revestimentos por radiação, tendo em vista as propriedades desejadas nos produtos acabados.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pelo auxílio financeiro; ao CNPq, pela concessão de bolsa de pós-graduação; à Enga. Elizabeth S.R. Somessari e ao Eng. Carlos Gaia da Silveira, pelas irradiações no acelerador de elétrons; ao Dr. Eddy Segura Pino (IPEN-CNEN/SP), pelo auxílio na interpretação dos resultados de ensaios mecânicos; à UCB do Brasil e à Ciba Especialidades Químicas Ltda., pelo fornecimento da matéria-prima.

REFERÊNCIAS

[1] Dufour, P.; Knight, R.E.; Pincus, A. Skelhorne, G.G. and Tanihata, T. Oldring, P.K.T (Ed). **Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints**, vol 1, SITA Technology, London, 1991.

[2] Rotta, A.C.; Machado, L.D.B.; Panico, A.; Mariotto, L., **Um Panorama das Novas Aplicações UV/EB para o Mercado Brasileiro**, IN: VII Congresso Internacional de Tintas, São Paulo – SP, 19-21, setembro/2001. Anais do VII Congresso Internacional de Tintas, Vol II, p. 659-666, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas – ABRAFATI, São Paulo, 2001.

[3] Allen, N.S.; Johnson, M.A.; Oldring, P.K.T. and Salim, M.S., Oldring, P.K.T (Ed). **Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints**, vol 2, capítulos 1 e 2, SITA Technology, London, 1991.

[4] Jönsson, S. and Bao, R., **Depth Profile of Double Bond Conversion as a Function of Absorbed Light Intensity (II)**, Radtech North America Proceedings, p. 461-466, 2000.

[5] Bao, R.; Jönsson, S.; Zhao, J.Z.; Li, Y., **Molecular Weight Distribution as a Function of Light Intensity**, Radtech 2000 Technical Proceedings, p. 707-720, 2000.

[6] 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 Technical Proceedings, p. 721-740, 2000.

[7] Scherzer, T.; Decker, U. - **Kinetic Investigations of the UV-Induced PhotoPolymerization of a Dyacrilate by Time-Resolved FTIR Spectroscopy: The influence of Photoinitiator Concentration, Light and**

Temperature, Radiation Physics and Chemistry, 55, p. 615-619, 1999.

[8] Schaeffer, B.; Jönsson, S.; Amim, M.R. – **The Criticality of Peak Irradiance (Light Intensity) as It Relates to Efficient UV Curing**, Radtech Technical Proceedings, p. 314-319, 1996.

[9] Ruiz, C.S.B.; Machado, L.D.B.; Pino, E.S.; and Sampa, M.H.O. **Characterization of a clear coating cured by UV/EB radiation**. Radiation Physics and Chemistry, 63 (3-6) p. 481-483, 2002.

ABSTRACT

The UV and EB curing processes of coatings, adhesives and composites can be affected by several parameters related to the generated radiation. The aim of this work is to investigate the effects of dose rate, irradiance or beam current, line speed, and the number of irradiation steps on the curing of two different clear coatings based on acrylated materials. Whilst the unsaturated oligomer and monomer components in UV curable system are capable of absorbing UV radiation through their ethenic unsaturation, the free radicals generation and subsequent photoinduced polymerization for the film formation are so slow as to make this process technically unacceptable. Thus, UV formulation requires a photoinitiator to generate the free radicals needed for the initiation step of the addition polymerization. In EB curing, a high-energy electron beam ionizes the components of the formulation leading to the generation of free radicals. Then, photoinitiator is not required [1]. The curing degree and tensile properties of the cured films were investigated and correlated to the process parameters. The results showed that the UV cured samples were more affected by the process parameter studied than the EB ones.