

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE DE OLIGÔMEROS ACRILATOS DE URETANA
E ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE RESINAS FOTOCURÁVEIS
POR ULTRAVIOLETA À BASE DESSES OLIGÔMEROS

Autora: MIRACY CARLOS SILVA BRÔLÉ

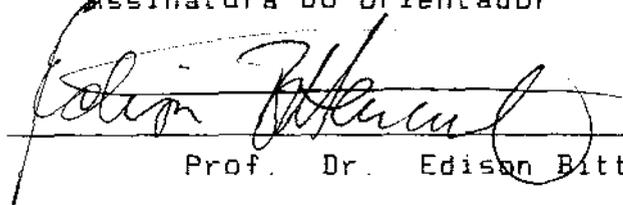
Agosto 1992
Campinas-SP-Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE DE OLIGÔMEROS ACRILATOS DE URETANA
E ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE RESINAS FOTOCURÁVEIS
POR ULTRAVIOLETA À BASE DESSES OLIGÔMEROS

Este exemplar corresponde à redação final da tese de
Mestrado defendida pela Engenheira Miracy Carlos Silva Brûlé,
aprovada pela Comissão Julgadora em 14/08/92.

Assinatura do Orientador



Prof. Dr. Edison Bittencourt

Agosto 1992

Campinas - SP - Brasil

BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA
UNICAMP

UNICAMP

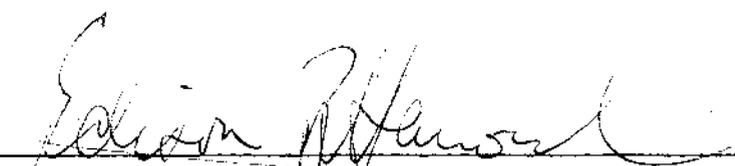
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

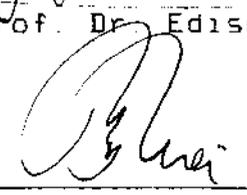
SÍNTESE DE OLIGÔMEROS ACRILATOS DE URETANA
E ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE RESINAS FOTOCURÁVEIS
POR ULTRAVIOLETA À BASE DESSES OLIGÔMEROS

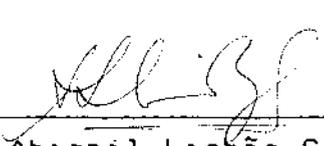
Autora: MIRACY CARLOS SILVA BRÔLÉ

Tese submetida a Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por


Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt


Prof. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei


Prof. Dra. Abigail Lisbão Simal

Agosto 1992
Campinas-SP-Brasil

*Quem nada conhece, nada ama.
Quem nada pode fazer, nada compreende
Quem nada compreende, nada vale. Mas
quem compreende também ama, observa,
vê... Quanto mais conhecimento houver
inerente numa coisa, tanto maior o
amor... Aquele que imagina que todos
os frutos amadurecem ao mesmo tempo,
como as cerejas, nada sabe a respeito
das uvas.*

Paracelso

Aos meus pais, que me permitiram a clareza do entender e de me fazer entendida, o poder da razão e da ausência do escuro envolvente da não-compreensão.

A Régis André Brûlé por todo o encorajamento e carinho. Que sua mente criadora e inteligência, sirvam-me sempre de estímulo e exemplo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Edison Bittencourt pela orientação dedicada a este trabalho.

À DOW CHEMICAL Co., pelos reagentes doados, em especial:

Ao Engenheiro Antonio Paulo Altoé

Ao Químico Vladimir Ap. Barroso

À TELEBRÁS, pelos reagentes e disponibilidade de equipamentos para realização de ensaios, em especial:

A Maria Fernanda Vilani

A Simone Maria Fernandes Silva Teles

A Manuel Mendes

Ao Instituto de Física GLEB WATAGHIN pela colaboração, em especial:

Ao técnico Paulo Eduardo Bonafé

Às técnicas Carla Raquel Mendes Sansana e Daniela Garbellini pelo auxílio na realização dos testes mecânicos e pela amizade.

A Elizabeth Scolin Mendes pelo auxílio na determinação das viscosidades das resinas, e a Ana Eleonora Almeida Paixão pelos esclarecimentos sobre reologia.

A Mara, secretária do DCTM/FEQ, pela paciência, carinho e cooperação.

À COMEXIN Matérias Primas Ind. e Com. Ltda., pela realização de testes e apoio técnico, na pessoa de Carlos Costa.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais, DEMA, da UFSCAR, na pessoa da Professora Abigail Lisboa Simal pela colaboração.

A Edson Tomaz pelos inúmeros auxílios, que vai desde empréstimos de equipamentos à montagem de alguns.

A Nazmy Rodrigo Reyes Velasquez, pela colaboração nos ensaios de infravermelho e valiosas discussões.

Aos professores e funcionários da FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, em especial ao DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS.

Ao CNPq pela bolsa de estudos oferecida.

A Régis André Brûlé e aos meus amigos pelo apoio, carinho e incentivo, sem os quais tudo teria sido mais difícil.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram de alguma maneira pela realização deste trabalho.

Mira Brûlé

RESUMO

Os oligômeros acrilatos de uretana são utilizados como componentes básicos em resinas fotocuráveis para revestimento de fibras ópticas.

Visando obter revestimentos com longo tempo de vida útil, neste trabalho foram sintetizados dois tipos de oligômeros acrilatos de uretana, e foram avaliados o processo de degradação térmica e os efeitos de estabilizantes sobre a degradação de filmes obtidos a partir de resinas fotocuráveis à base desses oligômeros.

As resinas são compostos curáveis por UV, constituídas basicamente de oligômeros, monômeros reativos multifuncionais, fotoiniciador e fotoinibidor.

A avaliação dos processos de degradação das resinas em condições de serviço foi realizada através de ensaios de envelhecimento térmico artificial acelerado em laboratório; simulado através de exposição isotérmica dos filmes a temperaturas elevadas.

A degradação dos materiais foi monitorada através de testes mecânicos e análises térmicas.

Os dados obtidos de filmes foram tratados segundo a modelagem de Arrhenius para a previsão do tempo de vida útil das resinas. O tempo de vida útil obtido para os filmes R-TD foi de 16 anos, para os filmes R-TDA de 25 anos, para os filmes R-MD de 14 anos e para os filmes R-MDA de 28 anos.

Os filmes estabilizados pela combinação de um fenol estericamente impedido, estabilizante térmico, com uma amina estericamente impedida estabilizante à luz, HALS, apresentaram tempos de vida útil mais longos, indicando que a combinação empregada é bastante promissora na estabilização de acrilatos de uretana.

Foram realizados também, testes para avaliar a adesão das resinas ao substrato vítreo. A adesão foi considerada razoável e foi verificado que a adesão está associada ao grau de cura da camada superficial em contato com o substrato; que por sua vez está relacionado com a funcionalidade e tipos de monômeros, fotoiniciador e oligômeros presentes na formulação da resina.

ABSTRACT

The urethane acrylate oligomers are utilized in the formulation of UV radiation curable coatings for optical fibers.

In this work were synthesized two types of the urethane acrylate oligomers with the purpose to develop coating with long "useful" lifetime and to evaluate the thermal degradation process of cured films based on this oligomers.

These resins are UV photocurable compounds constituted of oligomers, multifunctional monomers, photoinitiator and photoinhibitor.

The degradation process evaluation of the resins was realized for accelerated aging that it was simulated through isothermal exposures of the films in the elevated temperatures.

The degradation was monitored through mechanical and thermal analysis.

The collected data were utilized in determining lifetime predictions. Arrhenius plots derived from several sets of data yielded lifetime of the resins. The estimated lifetime were: 16 years for R-TD films, 25 years for R-TDA films, 14 years for R-MD films and 28 years for R-MDA films.

The hindered phenol and hindered amine (HALS) combination used in the stabilization of the films was promising in the stabilization of urethane acrylate resins, because the stabilized films presented lifetime longer than non-stabilized films.

It was also realized test for evaluating the adhesion in the vitreo-substrat.

The adhesion was considered reasonable and it was observed that the adhesion is associated to cure of the superficial layer that is in contact with substrat and it is related with functionality and types of monomers, photoinitiator and oligomers in the fomulations.

ÍNDICE

	pág.
NOMENCLATURA E ABREVIATURAS	I
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO	X
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - INTRODUÇÃO	4
2.2 - RESINA FOTOCURÁVEL	5
2.2.1 - Componentes de Uma Resina Fotocurável	6
2.2.2 - Polímero Reticulado	9
2.2.3 - Cura de Acrilato de Uretana: Influência da Estrutura do Oligômero	11
2.2.4 - Fotopolimerização por Reações em Cadeia de Radicais Livres	13
2.2.4.1 - Equação da Taxa de Fotopolimerização	14
2.3 - SÍNTESE DE OLIGÔMEROS ACRILATO DE URETANA	17
2.3.1 - Reações Envolvidas na Síntese do Oligômero Acrilato de Uretana	18
2.3.2 - Controle da Síntese do Oligômero	20
2.3.2.1 - Reações Laterais que Podem Ocorrer na Síntese do Oligômero	20
2.3.2.2 - Efeito de Vários Tipos de Catalisadores na Síntese	22
2.3.2.3 - Interação entre Grupos NCO e Catalisadores de Uretana	24
2.3.2.4 - Efeito dos Polióis na Reatividade	25
2.3.2.5 - Extensores de Cadeia	27
2.3.2.6 - Controle do pH do Meio Reacional	28
2.4 - DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS	28
2.4.1 - Termooxidação e Fotooxidação de Uretanas	29
2.4.2 - Degradação Termooxidativa e Fotooxidativa de	

Revestimentos Curados por UV	33
2.4.3 - Estabilizantes	35
2.4.3.1 - Absorvedores de Luz Ultravioleta	35
2.4.3.2 - Dissipadores de Estado Excitado	36
2.4.3.3 - Antioxidantes Primários e Estabilizantes à Luz	36
2.4.3.4 - Antioxidantes Secundários	39
2.4.4 - Envelhecimento Acelerado	39
2.4.5 - Avaliação dos Processos Degradativos	40
2.4.6 - Medida da Taxa de Degradação	40
2.5 - ADESÃO DE REVESTIMENTOS FOTOCURÁVEIS EM SUPERFÍCIES VÍTREAS	42
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 - MATERIAIS	44
3.1.1 - Reagentes	44
3.1.1.1 - Reagentes Utilizados na Síntese dos Oligômeros	44
3.1.1.2 - Reagentes Utilizados nas Formulações das Resinas	47
3.2 - EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTAÇÃO	50
3.3 - METODOLOGIA	51
3.3.1 - Síntese dos Oligômeros	51
3.3.1.1 - Síntese do Oligômero Acrilato de Uretana-TD	52
3.3.1.2 - Síntese do Oligômero Acrilato de Uretana-MD	53
3.3.2 - Preparo das Formulações Fotocuráveis	54
3.3.3 - Preparo dos Filmes	55
3.3.4 - Ensaio de Envelhecimento Térmico Acelerado	56
3.3.5 - Descrição dos Principais Métodos Utilizados na Caracterização dos Polímeros	56
3.3.5.1 - Cromatografia de Permeação em Gel	56
3.3.5.2 - Espectroscopia de Infravermelho	59
3.3.5.2.1 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	59
3.3.5.3 - Ressonância Magnética Nuclear	54
3.3.6 - Caracterização dos Oligômeros	63
3.3.6.1 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	63
3.3.6.2 - Ressonância Magnética Nuclear	64
3.3.6.3 - índice de Iodo	64
3.3.6.4 - Determinação das Viscosidades dos Oligômeros	64

3.3.6.5 - Determinação do Peso Molecular dos Oligômeros através de Cromatografia de Permeação em Gel	64
3.3.6.6 - Determinação da Porcentagem de NCO Livre no Oligômero através da Titulação	65
3.3.7 - Descrição das Técnicas Utilizadas na Análise da Degradação de Polímeros	65
3.3.7.1 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	65
3.3.7.2 - Análise Termogravimétrica	68
3.3.7.3 - Colorimetria	69
3.3.7.4 - Ensaio Mecânicos	71
3.3.7.4.1 - Ensaio de Tensão-Deformação	71
3.3.8 - Análise e Caracterização dos Filmes	73
3.3.8.1 - Ensaio do Grau de Cura	73
3.3.8.2 - Determinação das Viscosidades das Formulações	73
3.3.8.3 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos Filmes	74
3.3.8.4 - Ensaio Mecânico	74
3.3.8.5 - Análise Termogravimétrica	75
3.3.8.6 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	75
3.3.8.7 - Ensaio de Colorimetria	75
3.3.8.8 - Medida de Adesão a Placas de Vidro	76
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1 - INTRODUÇÃO	78
4.2 - AVALIAÇÃO DA SÍNTESE DOS OLIGÔMEROS	78
4.2.1 - Verificação da Conversão da Reação	80
4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS OLIGÔMEROS	83
4.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS	92
4.4.1 - Influência da Composição da Resina no Grau de Cura	93
4.5 - EFEITO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NAS RESINAS: ESTIMATIVA DO TEMPO DE VIDA ÚTIL	99
4.5.1 - Ensaio de Tração-Deformação	99
4.5.2 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	110
4.5.3 - Análise Termogravimétrica	115
4.5.4 - Análise Colorimétrica	120
4.5.5 - Medida da Adesão das Resinas ao Substrato Vítreo	121
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

NOMENCLATURA E ABREVIATURAS

A	Absorbância
A ₀	Fator Pré-exponencial
A'	Constante da Taxa de Degradação
A*	Diferença do Vermelho (+) Verde (-): Colorimetria
A	índice de Consistência
AU-MD	Oligômero Acrilato de Uretana - MD
AU-TD	Oligômero Acrilato de Uretana - TD
B	índice de Comportamento
B*	Diferença do Amarelo (+) Azul (-): Colorimetria
C	Concentração
C	Correcção para Taxa de Deformação
C*	Diferença de luminosidade
DABCO	Catalisador 1,4 Diazabicyclo [2,2,2] octano
DBTDL	Catalisador Dibutil Dilaurato de Estanho
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
DTA	Analizador Térmico Diferencial
E*	Módulo Dinâmico de Young
E'	Parte Real do Módulo de Young
E''	Parte Imaginária do Módulo E*
E ₀	Energia de Ativação
F	Força
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
G*	Módulo de Rigidez
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel
H	Calor Dissipado por Ciclo
h	Constante de Planck
HALS	Amina Estericamente Impedida que Atua como Estabilizante à Luz

HALS-1	Bis (1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) Sebacato
HD-1	Octadecil-3-(3,5-di-terc. butil-4-hidroxi-fenil) propionato
HD-2	Di-n-octadecil-3,5-di-terc. butil-4-hidroxi-benzil Fosfanato
HDDA	1,6 Hexanodiol Diacrilato
2HEA	2-Hidroxi-etil Acrilato
I	Espécie que Produz Radicais Livres sob Iluminação
I	Intensidade de Energia Transmitida
I _{abs}	Taxa de Fóton Absorvido
IR	Infravermelho
I _x	Intensidade de Luz que alcança uma Profundidade x
K	Constante da Taxa de Reação
K	Constante da Taxa de Reação não catalisada de Isocianato Substituído
k _i	Constante da Taxa de Iniciação
K _o	Constante da Taxa de Reação não catalisada de Isocianato não Substituído
k _p	Constante da Taxa de Propagação
k _t	Constante da Taxa de Terminação
k _t '	Constante da Taxa de Terminação por Mecanismo Unimolecular
L	Espessura da Amostra
M	Monômero
MBA	Monobutil Acrilato
M _c	Comprimento de Cadeias entre os Pontos de Reticulação
MDI	Difenil Diisocianato de Metila
MIUVBI	Máquina de Irradiação de UV de Baixa Intensidade
\bar{M}_n	Peso Molecular Numérico Médio
\bar{M}_w	Peso Molecular Ponderal Médio
N	Ordem de Reação
NCO	Grupo Isocianato
NMR	Ressonância Nuclear Magnética
P	Propriedade Física do Material
P _s	Concentração de Todas as Espécies RMn•
P _o	Propriedade Física em t = 0
PD-1	Níquel di-n-butil Tiodicarbamato
PD-2	Dilauriltiodipropionato
PD-3	Trioctadecil Fosfito
PD-4	Trifenil Fosfito Substituído

PET	Polietileno Tereftalato
PMF	Para-metóxi Fenol
PE+TA	Penta Eritritol Tetraacrilato
PVC	Policloreto de Vinila
R	Constante dos Gases
r	Ponto de Ruptura
R•	Radical Gerado pela Fotoreação
R _F	Taxa de Formação de Radicais Primários
R ^o	Grupo Substituente Eletrofílico ou Nucleofílico
R*	Resiliência
RMD	Resina obtida do Oligômero AU - MD
RMDA	Resina obtida do Oligômero AU - TD mais Estabilizante
RMn	Cadeia Radicalar
RTD	Resina obtida do Oligômero AU - TD
RTDA	Resina obtida do Oligômero AU - TD mais Estabilizante
R _x	Taxa de Polimerização num Filme com Profundidade x
S _o	Área Inicial da Seccão Transversal do Corpo de Prova
T	Temperatura
T	Transmitância
t	Tempo
t*	Tempo Crítico
TDI	2,4 Diisocianato de Tolueno
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
TG	Analizador Termogravimétrico
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
T _m	Temperatura de Fusão
TMPTA	1,1,1 Trimetilolpropano Triacrilato
T _x	Temperatura para uma dada Taxa de Perda de Peso
UR	Umidade Relativa
UV	Ultravioleta
UVA	Absorvedores de Luz Ultravioleta
x	Profundidade que a Luz alcança numa Amostra
y	Ponto de Escoamento
y _o	Máximo Valor no Alongamento durante um Ciclo

LETRAS GREGAS

δ	Ângulo que Reflete o intervalo de Tempo entre a Tensão Aplicada e o Alongamento
δ^*	Adimensional
$\tan \delta$	Fator de Dissipação, Tangente de Perda
Δ	Decremento Logaritmo
ΔL	Variação do Comprimento do Corpo de Prova durante o Ensaio de Tração-Deformação
ϵ	Coefficiente de Absorção Molar
ϵ'	$2,303 \times \epsilon$
E	Módulo de Elasticidade
ϕ	Quantidade de Radicais por Quantum de Luz Absorvido
$\dot{\gamma}$	Taxa de Deformação
λ	Comprimento de Onda
ψ	Capacidade específica de Relaxação
ν	Frequência
$\Delta\nu$	Diferença de Frequência
ν_0	Frequência de Entrada
ν_{00}	Frequência do Padrão
$\bar{\nu}$	Inverso do comprimento de onda
ρ	Medida da Polaridade de Ligações Químicas
σ	Medida da Intensidade do Grupo Substituente R^{\ominus} Extrínseco Elétrons
τ	Tensão de Cisalhamento
τ_0	Tensão Residual
τ^*	Adimensional
Y	Alongamento
Y'	Alongamento Percentual
Y_r	Alongamento Percentual no Ponto de Escoamento
Y_y	Alongamento Percentual no Ponto de Ruptura
ϑ	Tensão
ϑ_r	Tensão no Ponto de Ruptura
ϑ_y	Tensão no Ponto de Escoamento

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 2.1 - Mecanismo de Termooxidação da Uretana	30
FIGURA 2.2 - Mecanismo da Fotooxidação de Uretana. Esquema da Fotólise - I	31
FIGURA 2.3 - Esquema da Fotólise - IIA: Cisão da Uretana	32
FIGURA 2.4 - Esquema da Fotólise - IIB: Reações de Radicais	32
FIGURA 2.5 - Fotooxidação de Uretana Aromática	34
FIGURA 2.6 - Representação Esquemática do Mecanismo de Atuação de Antioxidantes Primários da Classe dos Fenóis Estericamente Impedidos	37
FIGURA 2.7 - Mecanismo de Atuação das HALS	38
FIGURA 2.8 - Mecanismo de Atuação Regenerativa das HALS	39
FIGURA 3.1 - Aparato Utilizado na Síntese dos Oligômeros	52
FIGURA 3.2 - Diagrama do Interferômetro de Michelson	60
FIGURA 3.3 - Estudo Espectroscópico FTIR da Formação de Espumas de Poliuretana	61
FIGURA 3.4 - Representação Gráfica do Sistema CIELAB	70
FIGURA 3.5 - Curva Tensão versus Alongamento e suas Terminologias	72
FIGURA 3.6 - Dimensões do Corpo de Prova Utilizado no Ensaio Mecânico de Filmes	74
FIGURA 3.7 - Curva de Força de Adesão versus Deslocamento	77
FIGURA 4.1 - Espectros de FTIR para os Oligômeros AU-TD e AU-MD	82
FIGURA 4.2 - Diagrama Reológico para Alguns Modelos	87
FIGURA 4.3 - Espectros de ^1H NMR e ^{13}C NMR do Oligômero AU-TD	88

FIGURA 4.4 - Espectros de ^1H NMR e ^{13}C NMR do Oligômero AU-MD	89
FIGURA 4.5 - Espectros de ^1H NMR e ^{13}C NMR do monômero MBA	90
FIGURA 4.6 - Espectros de ^1H NMR e ^{13}C NMR do monômero HDDA	91
FIGURA 4.7 - Espectros de FTIR para Filmes R-TD e R-TDA	97
FIGURA 4.8 - Espectros de FTIR para Filmes R-MD e R-MDA	98
FIGURA 4.9 - Propriedades Mecânicas de Filmes R-TD em Função do Tempo de Envelhecimento	101
FIGURA 4.10 - Propriedades Mecânicas de Filmes R-TDA em Função do Tempo de Envelhecimento	102
FIGURA 4.11 - Propriedades Mecânicas de Filmes R-MD em Função do Tempo de Envelhecimento	103
FIGURA 4.12 - Propriedades Mecânicas de Filmes R-MDA em Função do Tempo de Envelhecimento	104
FIGURA 4.13 - Tempo Crítico em Função da Temperatura, para Filmes R-TD	105
FIGURA 4.14 - Tempo Crítico em Função da Temperatura, para Filmes R-TDA	105
FIGURA 4.15 - Tempo Crítico em Função da Temperatura, para Filmes R-MD	106
FIGURA 4.16 - Tempo Crítico em Função da Temperatura, para Filmes R-MDA	106
FIGURA 4.17 - DMTA para Filme R-TD não Envelhecido	110
FIGURA 4.18 - DMTA para Filme R-TD Envelhecido à 100°C durante 35 dias	111
FIGURA 4.19 - DMTA para Filme R-TDA não Envelhecido	111
FIGURA 4.20 - DMTA para Filme R-TDA Envelhecido à 100°C durante 35 dias	112
FIGURA 4.21 - DMTA para Filme R-MD não Envelhecido	112
FIGURA 4.22 - DMTA para Filme R-MDA não Envelhecido	113

FIGURA 4.23 - DMTA para Filme R-MDA Envelhecido à 100°C durante 35 dias	113
FIGURA 4.24 - TGA do Filme R-TD não Envelhecido	115
FIGURA 4.25 - TGA do Filme R-TD Envelhecido à 100°C durante 35 dias	115
FIGURA 4.26 - TGA do Filme R-TDA não Envelhecido	116
FIGURA 4.27 - TGA do Filme R-TDA Envelhecido à 100°C durante 35 dias	116
FIGURA 4.28 - TGA do Filme R-MD não Envelhecido	117
FIGURA 4.29 - TGA do Filme R-MD Envelhecido à 100°C durante 35 dias	117
FIGURA 4.30 - TGA do Filme R-MDA não Envelhecido	118
FIGURA 4.31 - TGA do Filme R-MDA Envelhecido à 100°C durante 35 dias	118
FIGURA 4.32 - índice de Amarelecimento em Função do Tempo de Envelhecimento	120
Figura A.1 - Log do Módulo de Elasticidade em Função do Tempo de Envelhecimento, para Diferentes Temperaturas (R-TD)	146
Figura A.2 - Log do Módulo de Elasticidade em Função do Tempo de Envelhecimento, para Diferentes Temperaturas (R-TDA)	147
Figura A.3 - Log do Módulo de Elasticidade em Função do Tempo de Envelhecimento, para Diferentes Temperaturas (R-MD)	148
Figura A.4 - Log do Módulo de Elasticidade em Função do Tempo de Envelhecimento, para Diferentes Temperaturas (R-MDA)	149
Figura A.5 - Algumas Curvas Obtidas do Ensaio de Tração-Deformação para os Filmes R-TD e R-MD	150
Figura A.6 - Cromatogramas de Permeação em Gel dos Oligômeros AU-TD e AU-MD	151

LISTA DE TABELAS

	pág.
TABELA 2.1 - Propriedades Mecânicas de Revestimentos para Fibras ópticas	5
TABELA 3.1 - Propriedades Físico-Químicas do MDI-143L	45
TABELA 3.2 - Propriedades Físico-Químicas do Poliol Voranol 2110 ..	46
TABELA 3.3 - Propriedades Físico-Químicas do IRGACURE 651	49
TABELA 3.4 - Reagentes Utilizados na Síntese do Oligômero AU-TD ...	53
TABELA 3.5 - Reagentes Utilizados na Síntese do Oligômero AU-MD ..	54
TABELA 3.6 - Composição das Formulações	55
TABELA 3.7 - Tempos e Temperaturas Adotados no Envelhecimento Térmico	56
TABELA 3.8 - Condições de Armazenamento das Amostras para o Teste de Adesão	76
TABELA 4.1 - Propriedades Físico-Químicas dos Oligômeros	83
TABELA 4.2 - Valores de índice de Iodo	85
TABELA 4.3 - Viscosidades e Modelo Reológico das Resinas	92
TABELA 4.4 - Grau de Cura para Filmes R-TD	93
TABELA 4.5 - Grau de Cura para Filmes R-TDA	93
TABELA 4.6 - Grau de Cura para Filmes R-MD	94
TABELA 4.7 - Grau de Cura para Filmes R-MDA	94
TABELA 4.8 - Grau de Cura para os Filmes Estudados, sob a Exposição de 20 passagens na MIUVBI	94
TABELA 4.9 - Propriedades Mecânicas de Revestimentos Fotocuráveis do Presente Trabalho e Dados de Literatura	109

TABELA 4.10 - Previsão do Tempo de Vida Útil de Revestimentos Fotocuráveis do Presente Trabalho e Dados de Literatura	139
TABELA 4.11 - Valores de Força de Adesão para as Resinas do Presente Trabalho e Valor de Literatura	139
TABELA A.1 - Resultados dos Ensaios Mecânicos em Filmes R-TD	141
TABELA A.2 - Resultados dos Ensaios Mecânicos em Filmes R-TDA	142
TABELA A.3 - Resultados dos Ensaios Mecânicos em Filmes R-MD	143
TABELA A.4 - Resultados dos Ensaios Mecânicos em Filmes R-MDA	144
TABELA A.5 - Resultados da Análise de Colorimetria	145

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Oligômeros de uretana são empregados atualmente para várias aplicações industriais, tais como: adesivos, matéria-prima básica para composição de resinas utilizadas em revestimento de madeira, papel, couro, tecido e outros substratos termolábeis, revestimentos de circuitos impressos, tintas com excelente resistência química e tinta litográfica, em particular como revestimentos para proteger materiais flexíveis que exigem uma boa resistência abrasiva.

Tais revestimentos são redes poliméricas com alto teor de ligações cruzadas, obtidos por polimerização sob radiação UV.

Com o avanço da tecnologia de comunicações ópticas e conseqüentemente com o surgimento da fibra óptica, um novo campo de aplicação de revestimento foi criado pela necessidade de se recobrir fibras. Assim, paralelamente foram desenvolvidos novos materiais para revestimento.

O sistema de cabos ópticos para telecomunicação apresenta qualidades superiores aos cabos convencionais de cobre, em termos de transmissão: não sofre interferência de campos eletromagnéticos externos, alta capacidade de transmissão - os cabos podem ser mais finos e mais leves; além de apresentarem baixo custo potencial. Aumentando assim, o seu interesse na área de telecomunicações.^[1]

No entanto, as fibras apresentam uma tendência ao enfraquecimento, devido às condições ambientais a que estão expostas, sobretudo à ação corrosiva da água nas trinças superficiais, levando a perdas das qualidades ópticas e mecânicas iniciais de fabricação; ao longo do tempo.

A manutenção das qualidades iniciais de fabricação é conseguida pela aplicação de um revestimento protetor.

Com esta finalidade, já foram estudados vários materiais. Os primeiros revestimentos de fibras foram líquidos lubrificantes e vernizes de baixo conteúdo de sólidos, posteriormente utilizaram-se resinas siliconadas.

Há uma tendência atual de se utilizar acrilatos curados por UV com alto teor de ligações cruzadas.

Segundo HUEMMER⁽²⁾, a grande utilização destes revestimentos à base de acrilatos, é devido às suas propriedades globais de durabilidade, preservação da tensão das fibras, evitando perdas por microarqueamento, e cura rápida.

Eles são aplicados enquanto a fibra é estirada e são selecionados por sua característica de processamento e sua capacidade de proteger as propriedades desejadas da fibra.

Acrilatos de uretana e epóxi têm sido utilizados, mas recentemente os polímeros de acrilato de butadieno vêm sendo considerados adequados devido às suas propriedades físicas.

As resinas à base de oligômeros acrilatados curados com UV, apresentam alta flexibilidade, boa resistência à abrasão e ao rasgamento, baixa fricção, facilitam o processo de recobrimento da fibra; por isso esta tecnologia ganhou grande aceitação e reconhecimento pela indústria de revestimentos.

Com a finalidade de desenvolver revestimentos para fibras ópticas, foi iniciado em 1984 um projeto entre o CPQD/Telebrás e a UNICAMP.

A pesquisa na área de materiais poliméricos foi desenvolvida no DCTM/FEQ, iniciando-se com a síntese de oligômeros básicos para a produção de resinas curáveis por radiação UV, a partir de matérias-primas preferencialmente disponíveis no mercado nacional, realizada por MALDONADO⁽³⁾. Em seguida foi feita por SANCHES⁽⁴⁾ a avaliação e o controle da estabilidade de armazenamento de compostos fotocuráveis. Posteriormente, LOPES⁽⁵⁾ dando continuidade à pesquisa realizou um estudo dos processos de degradação e foi estabelecida uma metodologia para determinar o tempo de vida útil do material polimérico desenvolvido nos trabalhos anteriores. Nestes trabalhos foram desenvolvidas resinas que curadas com UV forneceram filmes transparentes e flexíveis, com propriedades mecânicas dentro dos padrões utilizados em fibras ópticas. Estes filmes foram submetidos ao envelhecimento térmico acelerado e, através do monitoramento do envelhecimento por ensaios mecânicos foi estabelecido o tempo de vida útil do polímero.

O presente trabalho, dando continuidade à pesquisa até aqui desenvolvida, teve por objetivo: sintetizar outros tipos de oligômeros acrilatos de uretana e avaliar os processos de degradação das formulações fotocuradas obtidas a partir desses

oligômeros, apresentando as estimativas do tempo de vida útil das resinas.

Os cabos de telecomunicações são projetados para uso durante longo tempo, assim esses revestimentos utilizados em fibras ópticas precisam ser estáveis ambientalmente. A investigação dos processos de degradação desses revestimentos, envolve entre outros, o estudo da síntese, morfologia e estrutura molecular do componente básico das resinas; o estudo da fotoestabilidade, de estabilidades termo-oxidativas; e das propriedades físicas das resinas fotocuráveis.

Desde que o oligômero é a matéria-prima básica na composição da resina, correspondendo de 60% a 90% da resina, as propriedades físicas das resinas são profundamente influenciadas pela morfologia e estrutura molecular do oligômero. Neste trabalho foram realizados estudos para explorar as relações entre estrutura molecular e propriedades físicas do oligômero e resinas, através de análises mecânicas, térmicas e espectroscópicas. Foram estudados também, os efeitos da degradação sobre as resinas.

Para estudar os processos degradativos dos polímeros em condições de serviço, o material pode ser submetido ao envelhecimento natural, que exige uma investigação durante um longo período; ou ao envelhecimento artificial acelerado que é um processo de curto período.

Como os cabos de fibras são isolados da radiação solar; a degradação do material foi estudada simulando um envelhecimento térmico acelerado, através de exposições isotérmicas do material a diferentes temperaturas. O efeito degradativo pôde ser acompanhado através de análises térmicas e de propriedades físicas.

Os polímeros são susceptíveis ao ataque pela molécula de oxigênio. Esta reação é chamada de oxidação e provoca a degradação oxidativa desses materiais.

Atualmente vêm sendo utilizados os antioxidantes amins e fenóis impedidos em resinas de uretana.

Vários tipos de estabilizantes tais como antioxidantes, HALS, UVA, decompositores de peróxidos, desativadores de metais, e sinérgicos têm sido testados a fim de inibir a degradação oxidativa. Neste trabalho foi investigado o efeito da combinação de uma HALS com antioxidante primário sobre as resinas obtidas.

A estabilidade dessas resinas pôde ser verificada também, através da realização de ensaios térmicos e mecânicos das resinas contendo esses estabilizantes.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

Na fabricação da fibra óptica o revestimento visa preservá-la mecânica e opticamente de agressões ambientais e condições adversas.

A fibra óptica no seu estado ideal apresenta baixo sinal de atenuação e alta resistência mecânica. Entretanto não é fácil manter estas características. Desde o puxamento a fibra está sujeita a muitos efeitos que combinados degradam sua resistência e reduzem sua capacidade de transmissão de sinal luminoso.

Assim a fibra óptica precisa de uma camada de proteção, em forma de um revestimento aplicado antes do encabeamento.

Para um revestimento ser adequado, deve apresentar algumas características de proteção à fibra e facilidade de processamento. São desejáveis^[6,7] altas taxas de cura e aplicação rápida, aplicação uniforme e concentricidade, proteção a microarqueamento, resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito, ausência de adesividade superficial, impermeabilidade, flexibilidade e adesão à superfície vítrea.

Resinas curáveis por UV do tipo acrilato^[8] têm apresentado o melhor conjunto de características para recobrimento de fibras ópticas.

Os revestimentos são classificados comercialmente, de acordo com suas propriedades mecânicas, em macios, intermediários e rígidos.

A tabela 2.1 apresenta os valores típicos das propriedades mais importantes.^[8]

Tabela 2.1: Propriedades mecânicas de revestimento para fibras ópticas

PROPRIEDADES	CAMADA SIMPLES	CAMADA DUPLA	
REVESTIMENTO	INTERMEDIÁRIO	MACIO	RÍGIDO
tensão de ruptura (MPa)	4,82 - 10,3	1,10 - 2,76	18,6 - 34,5
% de alongamento na ruptura	40 - 60	100 - 170	12 - 24
módulo a 2,5% de alongamento (MPa)	9,65 - 53,7	1,72 - 3,45	345 - 689

O revestimento da fibra pode ser feito em camada simples ou dupla. Devido às ótimas propriedades desses revestimentos, tais como flexibilidade, resistência à abrasão e ao rasgamento e baixa fricção, o processo durante o encabeamento é rápido, utilizando técnicas normais do processo, com poucas modificações.

2.2 - RESINA FOTOCURÁVEL

O uso do processo de cura de resinas por UV vem aumentando bastante. É utilizado em revestimento para metais, couro, papel, pisos e de outros polímeros e em fibras ópticas.^(9,10) Sua aplicação mais recente vem ocorrendo na microeletrônica.

As principais vantagens do uso de radiação UV como processo de cura, são:

- Não utiliza solvente;
- Baixo consumo de energia;
- Processo automatizado;
- Não é função direta da temperatura;
- Pequeno espaço de trabalho a nível industrial;
- Cura rápida à temperatura ambiente.

As principais desvantagens são:

- Equipamento de alto custo de instalação;
- Dificuldade de obter baixa viscosidade sem recorrer a monômeros tóxicos;
- Problemas de manuseio;
- É melhor utilizado em superfícies planas.

2.2.1 - COMPONENTES DE UMA RESINA FOTOCURÁVEL

Uma resina curável por UV é composta basicamente, de oligômero, monômeros reativos, fotoiniciadores e vários aditivos para estabilidade, adesão, reologia e outros.

OLIGÔMEROS: são compostos poliinsaturados, com pelo menos duas insaturações por molécula e peso molecular entre 500 e 10000 g/mol, representando de 60 a 90% em peso da resina. Têm grande influência na maioria das propriedades físicas do produto curado, como resistência mecânica, deformação na ruptura, dureza, permeabilidade a gases e outras.^[11]

No caso de fibras ópticas, sua aplicação é vantajosa, pois permite, a partir de diferentes oligômeros básicos produzir vários materiais com amplas faixas de propriedades mecânicas.

Os oligômeros mais utilizados em composições de resinas fotocuráveis são os de natureza acrílica, devido à sua alta reatividade. Como mais importantes, temos os acrilatos de uretana, os acrilatos de epóxi, acrilatos de poliéster e poliéter e acrilato de silicone.

MONÔMEROS REATIVOS: são compostos insaturados, mono ou multifuncionais, que têm a função de reduzir a viscosidade do oligômero, fornecer pontos reativos extras para a formação do polímero termofixo, aumentar a taxa de cura, prover resistência a solventes e ao impacto, em uma variedade grande de resinas.^[12-16]

Comercialmente disponíveis os monômeros acrilatos não são componentes puros. São misturas altamente complexas, devido à presença de subprodutos decorrentes de reações de adição. Embora, para os processos de cura, não sejam necessários produtos puros, a presença de subprodutos pode aumentar as viscosidades de acrilatos, afetando suas propriedades diluentes e abaixando a quantidade de insaturações desses monômeros. Contudo, todos os subprodutos mais importantes em monômeros acrilatos são ésteres acrilatos e todos tomam parte no processo de cura por radiação.^[16]

Vários autores têm estudado o efeito da estrutura dos monômeros sobre as propriedades das resinas curáveis.^[17-20]

As análises da relação da estrutura dos monômeros com as propriedades físicas podem ser feitas sobre o aspecto da taxa de cura, viscosidade, reatividade e adesão.^[19,18,21-26]

A propriedade mais importante para se considerar na seleção de um monômero monofuncional é seu poder de diluição e capacidade de reduzir a viscosidade. Como os monômeros monofuncionais não aumentam a reatividade e nem a densidade de ligações cruzadas da formulação, a quantidade deles na formulação deve ser minimizada. Em geral gira em torno de 30%. Normalmente esses monômeros não aumentam a taxa de cura; mas, existem alguns desses monômeros mais reativos do que outros; que é o caso dos acrilatos, que são mais reativos do que os metacrilatos.⁽²¹⁾ Outra consideração muito importante para a seleção dos monômeros monofuncionais é o efeito do monômero na adesão ao substrato. Em termos gerais, as formulações com monômeros monofuncionais, apresentam adesão maior ao substrato do que as formulações com monômeros multifuncionais. Isto se deve ao fato de que durante a cura por UV, o encolhimento nos filmes à base de monômeros monofuncionais é significativamente menor do que o que ocorre nos multifuncionais. Embora muitas outras propriedades dos monômeros como tensão superficial, polaridade, terão efeito significativo na adesão.

Conforme CHRISTMAS e ZEY^(24,27) a viscosidade, a taxa de cura e adesão são as três propriedades mais importantes a ser consideradas na seleção de monômeros monofuncionais para formulações de revestimento. Assim, são escolhidos monômeros monofuncionais acrilatos como 2HEA e MBA para fornecer flexibilidade e aumentar a adesão.⁽²⁸⁾

Quanto à adesão, os monômeros difuncionais, por produzirem maior densidade de ligações cruzadas do que os monofuncionais, apresentam maior encolhimento durante a cura, que resultará numa diminuição das propriedades de adesão, e a taxa de cura também é afetada. Monômeros com alta funcionalidade resultam em alta reatividade. E aqueles que têm hidrogênios que podem ser extraídos, tipo ligação éter, têm a reatividade aumentada.

A temperatura de transição vítrea, Tg, reflete muito a densidade de ligações cruzadas. As Tg's mais baixas podem ser encontradas em monômeros monofuncionais ou aqueles que têm um alto peso equivalente.⁽⁴⁹⁾

Para obter um balanço desejado entre a viscosidade da formulação e as propriedades de filmes curados, frequentemente usa-se uma mistura de monômeros acrilatos monofuncionais e multifuncionais.⁽²⁸⁾ Neste trabalho foi utilizada uma combinação de

monômeros monofuncionais: 2HEA e MBA e o multifuncional: HDDA.

Segundo KERR^[20] o monômero acrílico difuncional HDDA, é bastante eficiente como diluente, mas não é tão eficiente como os monômeros da série éter-glicol em reduzir a tensão superficial de uma formulação. É um monômero hidrofóbico. Fornece às formulações menor encolhimento e amarelecimento quando submetidas à radiação UV; além do fato de ser pouco volátil, o que garante sua permanência na formulação. Entre os diacrilatos o HDDA é o mais reativo.^[22]

Dos estudos de vários monômeros multifuncionais em formulações fotocuráveis feitos por SHAHIDI et al.^[30] foi observado que o HDDA exibe maior flexibilidade e adesão, com um mínimo de perda na resistência química, superiores às dos monômeros trifuncionais PE4TA e TMPTA. Os autores sugerem a combinação de monômeros multifuncionais com monofuncionais para se obter um conjunto maior de propriedades físicas desejadas numa mesma resina fotocurável.

Segundo GISMONDI^[31] os monômeros acrilatos têm efeito significativo sobre o amarelecimento e enrijecimento de revestimentos curáveis por UV. Uma escolha ruim de diluentes pode diminuir a resistência ao envelhecimento desses revestimentos.

A relação quantidade de oligômero/monômeros afeta bastante as propriedades físicas dos revestimentos, uma quantidade alta de monômeros causa uma alteração drástica das propriedades físicas da resina que são ditadas pelo oligômero.^[15]

Viscosidade: A viscosidade é um problema crítico em formulações de revestimentos curáveis por UV. Os monômeros fornecem a vantagem da redução da viscosidade para adequar a formulação ao equipamento de revestimento.^[32]

Para revestimento de fibras ópticas as formulações devem apresentar viscosidade baixa ou moderada, em torno de 5 a 50 Poise, para não danificar a superfície vítrea da fibra. Revestimentos de baixa viscosidade facilitam a aplicação ao vidro e também permitem a filtração para remover partículas com dimensões acima de 0,5 μm que podem danificar a superfície do vidro.

FOTOINICIADORES: são substâncias que ao absorver radiação UV, sofrem cisão molecular, produzindo radicais livres que iniciam o processo de polimerização. As cetonas aromáticas são comumente usadas para essa finalidade.^[33] Em alguns trabalhos aparecem a combinação de cetonas aromáticas com aminas, que apresentam efeito

sinérgico.^[34-36]

Na seleção do fotoiniciador devem ser relevantes a máxima taxa de cura, levando em consideração os componentes da formulação, e as propriedades físicas desejadas dos filmes.

Estudando um sistema composto de monômeros acrilatos multifuncionais mais fotoiniciadores, LIEBERMAN,^[26] observou que a combinação benzofenona/amina é superior ao 2,2-Dimetóxi-1,2-difenilacetofenona, IRGACURE 651^(*), em reduzir a inibição causada pelo oxigênio na taxa de cura. Porém, em atmosfera de N₂, o IRGACURE 651 promove taxa de cura mais rápida e mais completa.

Uma propriedade intimamente relacionada à taxa de cura é o encolhimento de filmes de homopolímeros durante o processo. A tensão resultante da formação de filme atua contra as forças de adesão ao substrato. Para o IRGACURE 651 os valores de encolhimento de filmes foram menores para monômeros acrilatos trifuncionais de poliéter do que para os acrilatos de dióis. Quanto à adesão e % de alongamento foi observado, para o IRGACURE 651, um grande aumento da tensão, sugerindo uma cura mais completa e originando filmes mais flexíveis do que os curados por benzofenona/amina.

Estudando alguns diluentes reativos em termos da extensão de sua cura por UV; THANAWALLA e VICTOR^[28] observaram que a fotopolimerização de alguns diluentes mostram efeito TROMMSDORFF. Isto é, há uma aceleração da taxa de polimerização depois que 20 a 30% do monômero é polimerizado. O efeito TROMMSDORFF é um fenômeno comum, especialmente em polimerização em massa e é atribuído à disparidade entre as mobilidades de moléculas de monômeros e seu radical polimérico.

As reatividades e a extensão de fotopolimerização de diluentes reativos dependem de sua estrutura molecular e não apenas de sua viscosidade. Entre os diacrilatos foi observado que aumentando o comprimento da cadeia entre as duas metades acrilato, de três a seis carbonos a extensão da polimerização e a reatividade aumentam.

2.2.2 - POLÍMERO RETICULADO

É um material que não funde e é insolúvel em consequência das ligações cruzadas devido ao processo de cura.

A cura inicia pela formação e crescimento linear da cadeia, formando ramificações. Várias cadeias se ligam formando uma rede

(*) MARCA REGISTRADA DA CIBA-GEIGY CORP.

tridimensional infinita. O peso molecular aumenta rapidamente e há a transformação de líquido viscoso à gel elástico, indicando o aparecimento do ponto gel.

A formação de ligações cruzadas ocorre quando um ou mais monômeros têm funcionalidade maior do que dois, possibilitando o crescimento da cadeia em três ou mais sítios.

No caso de resina para recobrimento de fibras ópticas, são necessárias, basicamente flexibilidades em todas as faixas de temperatura de aplicação.

Com o aumento da densidade de ligações cruzadas, o alongamento diminui e a temperatura de transição vítrea e rigidez aumentam. A densidade de ligações cruzadas é em geral determinada pelo peso molecular entre os pontos de reticulação, $M_c^{[97]}$, quanto menor o valor de M_c maior será o módulo do material, o que pode ser explicado pela maior densidade de ligações cruzadas.

Quando um polímero linear é reticulado, há uma redução do volume, devido à criação de uma rede que leva a mudanças no empacotamento molecular, conseqüentemente à diminuição e ocupação do volume livre, aumentando a pressão interna. Estas mudanças refletem no aumento de T_g .

As propriedades de um polímero alteram significativamente, estando ele acima ou abaixo de T_g , apresentando-se como um material flexível ou rígido, respectivamente.

Portanto, torna-se necessário conhecer os fatores estruturais que influenciam a temperatura de transição vítrea. Os principais fatores, além do já mencionado, são:

-Forças de atração entre as moléculas: maiores forças reduzem o movimento dos segmentos de cadeias, aumentando T_g .

-Mobilidade interna das cadeias: a rotação dos segmentos da cadeia é reduzido pela presença de grupos volumosos, aumentando T_g .

-Comprimento de cadeias: cadeias menores apresentam mais extremidades por unidade de massa, aumentando o volume livre, e por conseqüência, diminuindo T_g .

Os aspectos acima citados servem como orientação na previsão das propriedades das resinas curadas. As características mais importantes são influenciadas pelos oligômeros, através da natureza da cadeia e peso molecular, e pelos monômeros acrílicos em função do volume livre, introduzido na estrutura termofixa pela parte parafínica de sua molécula e pela sua ação plastificante.

Para se fazer uso do polímero reticulado é também preciso

conhecer certos parâmetros associados à teoria, tais como:

-Manuseio, processamento e cura da resina, ponto gel, Tg, taxa e cinética da reação;

-Capacidade de medir as propriedades do produto final, no ponto de cura;

-Capacidade de determinar o efeito de ramificações pendentas, catalisadores e outros constituintes, inclusive umidade atmosférica na cura e propriedades físicas;

-Capacidade de medir a degradação e decomposição, incluindo a natureza dos produtos de decomposição e análise das partes falhas;

-Capacidade de identificar e/ou quantificar a resina polimérica, carga e outros constituintes, especialmente para propostas de controle de qualidade.

2.2.3 - CURA DE ACRILATO DE URETANA: INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO OLIGÔMERO

O controle sobre as propriedades de sistemas curados por UV pode ser exercido via a estrutura do esqueleto do oligômero, incluindo fatores tais como: grau de ramificação de cadeia, tipos de grupos funcionais, número e tipos de ligações insaturadas, peso molecular; natureza e nível de diluentes reativos; tipo e nível de fotoiniciador, entre outros.

Uma deficiência típica de todas as composições curáveis por radiação, que cura via um mecanismo de adição de radical livre, é uma sensibilidade à inibição por oxigênio durante o processo de cura. Oxigênio no estado primário ou excitado é por si só um radical, e é altamente reativo com outros radicais. Assim, o crescimento da cadeia pode ser terminado por radical oxigênio, resultando em superfícies não curadas ou pegajosas.

O efeito adverso da inibição por oxigênio pode ser reduzido pela cura num ambiente inerte. No entanto, o uso de gás inerte é economicamente pouco atrativo.

Outros métodos que são sugeridos para reduzir o efeito da inibição em composições curáveis por energias actínicas, incluem o aumento do nível de fotoiniciador e o uso de sistemas diluentes mais reativos.

Certos sistemas fotocatalíticos são efetivos em reduzir a inibição por oxigênio da fotopolimerização de resinas acrilatadas. Tais sistemas fotocatalíticos contêm uma cetona aromática ou

aldeído aromático que promove a polimerização através de reações fotoquímicas bimoleculares de tipo doador de energia e uma cetona aromática que gera um par de radical por meio de uma homólise unimolecular resultante da fotoexcitação. Todavia muitos destes sistemas apresentam uma deficiência: o tempo requerido para a cura em oxigênio é mais longo do que o tempo requerido para curar a mesma formulação numa atmosfera inerte.

Há composições que podem ser curadas em presença de oxigênio, e com taxas de cura aproximadas às de cura em atmosfera inerte.

Frequentemente, as concentrações de doadores de hidrogênio, tais aminas aromáticas, álcoois, ou éteres que precisam estar presentes na formulação prejudicam as propriedades físicas dos revestimentos, causando odor, volatilidade, flamabilidade, ou problemas de cor. Todavia, se tais doadores de hidrogênio fossem por qualquer razão uma parte do esqueleto do oligômero, eles poderiam assim, minimizar a inibição de oxigênio, durante a cura sem afetar as propriedades físicas.

Em sínteses de oligômeros de uretana insaturados, são empregados frequentemente polióis que contêm ligações éter da abertura do anel de óxido etileno, óxido propileno, ou tetrahidrofurano.

Estas ligações éter são assim, normalmente parte do esqueleto do oligômero. E exercem grande influência na capacidade de tais sistemas curar no ar sem inibição, quando utilizados.

HEINZE e HOWARD⁽²⁹⁾ verificaram que uretanas à base de poliéter curam mais rápido do que as uretanas à base de poliéster.

A taxa de cura mais rápida de formulações contendo ligações éter é evidenciada somente quando o grupo éter é uma unidade repetitiva como num poliálcool poliéter, ou quando a estrutura éter está incorporada num poliálcool poliéster.

GAMBLE⁽³⁰⁾, estudou a capacidade do grupo éter acelerar a cura e observou que isto ocorre, porque o fotoiniciador, no caso, benzofenona, extrai um hidrogênio do carbono α , do grupo éter, formando um radical livre no carbono adjacente ao oxigênio da cadeia polimérica. A situação pode ser análoga a um sistema fotocatalítico: benzofenona mais amina terciária, que é muito efetivo no ar atmosférico. Esta combinação pode consumir oxigênio via processo em cadeia de radical livre. O processo é tão eficiente que o oxigênio dissolvido no revestimento é consumido permitindo o prosseguimento da etapa de propagação na polimerização do monômero.

O grupo éter pode consumir oxigênio de modo similar, e o esqueleto do polímero não sofre tanta degradação oxidativa. Um método para obter alta taxa de cura, no ar atmosférico, foi descrito por TING^[40,41], que sugere a utilização de oligômeros com alta funcionalidade, entre 4 e 10.

ORABY e WALSH^[42] descreveram a rápida taxa de reação de formulações contendo alta concentração de ligações duplas. Segundo MARTIN^[43] na cura de uma formulação deste tipo o ponto gel é alcançado depois da polimerização de poucas unidades monoméricas, e então o efeito de TROMMSDORF rapidamente completa a cura.

2.2.4 - FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR REAÇÕES EM CADEIA DE RADICAIS LIVRES

Os interesses industriais nos processos de fotocura têm estimulado várias pesquisas sobre os fenômenos básicos da fotopolimerização, incluindo a cinética de reações.^[24,34,36,44-51]

A utilização de energia UV requer disponibilidade de fontes de radiação UV. As fontes de UV mais comuns são lâmpadas de mercúrio de alta e baixa pressão. Fornecem alta intensidade de energia UV e são de baixo custo e de vida útil longa.

O espectro eletromagnético pode ser dividido em vários subníveis de energia radiante. A energia originada da radiação UV se encontra entre a região do raio X e a região da luz visível, tendo a intensidade suficiente para quebrar ligações químicas com forças de ligação entre 30 à 200 Kcal/mol. Assim para a energia emitida pela fonte ser eficiente e reproduzível deve ser controlada a densidade de energia (quantidade de energia absorvida por unidade de massa do material), e a taxa de dose (dose por unidade de tempo).^[48]

O processo de fotopolimerização pode ser dividido em três etapas básicas:^[39,48,52]

1 - INICIAÇÃO: formação de espécies reativas que iniciam o crescimento da cadeia polimérica.

Os radicais livres são formados pela exposição do fotoiniciador à radiação UV em bandas de comprimento de onda de 200-400 nm.

Há dois mecanismos para a formação de radicais:

a) O fotoiniciador sofre cisão homolítica da ligação, produzindo dois radicais;

b) O fotoiniciador abstrai um hidrogênio de uma outra molécula da formulação, gerando radicais.

O grupo acrilato absorve luz à um comprimento de onda menor que 260 nm, podendo ser polimerizado apenas por radiação UV

2 - PROPAGAÇÃO: adição de unidades monoméricas para o crescimento da cadeia. Os radicais livres reagem com as duplas ligações formando espécies de propagação da cadeia. Caso as moléculas contenham vários pontos de insaturação, forma-se uma rede de ligações cruzadas.

3 - TERMINAÇÃO: a reação de crescimento é terminada de modo a evitar adição posterior de unidades monoméricas. A terminação ocorre por combinação que resulta num aumento do peso molecular, ou por transferência de cadeia, que causa um decréscimo.

O oxigênio pode inibir a polimerização reagindo com a cadeia em crescimento, formando radicais peróxidos de baixa reatividade.

2.2.4.1 - EQUAÇÃO DA TAXA DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO

TRYSON e SHULTZ⁽⁴⁰⁾ estudaram a cinética da fotopolimerização de monômeros acrilatos multifuncionais, entre eles o HDDA, utilizando um DSC. Foi observado um fenômeno de autoaceleração na reação dos monômeros multifuncionais. A dependência da taxa de reação de parâmetros tais como: intensidade da luz incidente, concentração de iniciador, e temperatura, variou com a conversão dos monômeros.

Os acrilatos multifuncionais mostraram um aumento de energia de ativação com a conversão do monômero. Tanto k_p quanto k_t diminuíram substancialmente com a conversão dos monômeros, indicando uma variação significativa na taxa de propagação e terminação quando a polimerização avança. Estas observações são explicadas em termos de um fenômeno de isolamento de radical e controle da difusão na etapa de propagação.

Será mostrado a seguir, o desenvolvimento de equações que descrevem a cinética das reações ocorridas.

Como a taxa de polimerização depende da concentração de iniciador; a taxa de variação na concentração com o avanço da reação, para um sistema com apenas um iniciador de concentração C e

coeficiente de absorção molar ϵ , é dada por:

$$-dC/dt = \phi I_0 L^{-1} [1 - \exp(-\epsilon' C L)] \quad (1)$$

Onde: ϕ = quantidade de radicais por quantum de luz absorvido

I_0 = intensidade de luz incidente

$\epsilon' = 2,303 \times \epsilon$

L = espessura da amostra

A intensidade de luz que alcança uma profundidade x é dada por:

$$I_x = I_0 \exp(-\epsilon' C x) \quad (2)$$

Sabendo que a taxa de polimerização depende da raiz quadrada da intensidade de luz absorvida, a taxa média teórica para várias espessuras pode ser calculada. A variação da intensidade com a profundidade através de um filme com espessura x é $-dI_x/dx$ que dá a absorção de luz nesse filme:

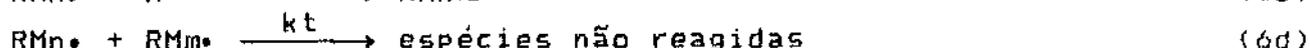
$$R_x = -dI_x/dx = I_0 \epsilon' C \exp(-\epsilon' C x) \quad (3)$$

Se a taxa de polimerização é proporcional à raiz quadrada da intensidade de luz, a taxa num filme de profundidade x é proporcional à $(R_x)^{1/2}$. A taxa observada é proporcional a uma quantidade média sobre a profundidade total L .

$$\langle R^{1/2} \rangle_m = L^{-1} \int_0^L R_x^{1/2} dx \quad (4)$$

$$\langle R^{1/2} \rangle_m = (4 I_0 / L^2 \epsilon' C)^{1/2} [1 - \exp(-\epsilon' C L/2)] \quad (5)$$

Se a transferência de cadeia é ignorada, a fotopolimerização por radical livre pode ser considerada em termos de quatro etapas elementares. Este mecanismo pode ser representado por:



Onde: I = espécie que produz radicais livres sob iluminação
 R• = radical gerado pela fotoreação
 M = monômero
 RMn• = cadeia radicalar

A taxa de formação de radicais primários é $R_f = \phi I_{abs}$, sendo I_{abs} , taxa de fóton absorvido. Supondo que a taxa de reação de um radical com uma molécula monomérica é independente do tipo de radical, então $k_i = k_p$ e as equações (6b) e (6c) podem ser tratadas como uma única etapa. Chamando de $[P•]$ a soma de concentração de todas as espécies $RMn•$, incluindo $R•$; e supondo uma concentração desses radicais no estado estacionário, obtém-se:

$$d[P•] / dt = 0 = \phi I_{abs} - kt [P•]^2 \quad (7)$$

Rearranjando (7) obtém-se a equação:

$$[P•] = (\phi I_{abs}/kt)^{1/2} \quad (8)$$

A taxa de desaparecimento de monômero, é então:

$$-d[M] / dt = k_p [P•] [M] \quad (9)$$

Que sob a hipótese de concentração de espécies radicais no estado estacionário, esta fica:

$$-d[M] / dt = k_p (\phi I_{abs}/kt)^{1/2} [M] \quad (10)$$

Por estas considerações teóricas poderia-se esperar que a taxa dependesse da primeira potência da concentração de monômeros e da raiz quadrada da intensidade de luz, todavia, a taxa depende da raiz quadrada da intensidade de luz incidente e de um modo complexo da concentração de fotoiniciador (eq.5).

Foi verificado para a fotopolimerização de monômeros acrilatos multifuncionais que a taxa depende da intensidade de luz por um expoente maior do que 1/2. Uma explicação é que a terminação ocorre por um mecanismo unimolecular, e também pela reação cadeia radicalar mais cadeia radicalar (eq. 6d). Se a terminação ocorresse somente por reação unimolecular, com constante da taxa kt' e concentração de radicais no estado estacionário, a taxa da reação seria:

$$-d [M] / dt = (k_p \phi I_{abs} / k_t') [M] \quad (11)$$

Esta taxa depende da taxa de absorção de fóton e portanto, da intensidade de luz incidente por uma potência de 1.

Assim, a variação do expoente maior que 1/2, para a fotopolimerização do HDDA e outros monômeros multifuncionais indica que a importância de um mecanismo de terminação unimolecular aumenta com o decorrer da reação.

A equação (10) é a expressão geral para a taxa de fotopolimerização.⁽⁵⁸⁾ Uma análise da equação permite concluir que para maximizar a taxa de fotopolimerização, podem ser usadas altas concentrações de fotoiniciador com elevada absorvidade molar e eficiência. Também podem ser empregadas fontes de radiação de alta intensidade cujo espectro de emissão abranja a faixa particular de frequências absorvidas pelo fotoiniciador.

2.3 - SÍNTESE DE OLIGÔMEROS ACRILATOS DE URETANA

Prepolímeros de uretanas são produtos de reações de polióis de diversas composições com grupo isocianato em excesso. O grupo isocianato reage com a hidroxila do poliol dando uma ligação uretana: o resultado é um prepolímero de baixo peso molecular com grupos isocianatos nas extremidades.

Por causa da alta reatividade dos grupos terminais isocianatos, os prepolímeros formam adutos, rapidamente com hidroxil-etil acrilato ou metacrilato, e assim as extremidades ficam com grupos funcionais acrilato ou metacrilato.

2-Hidroxi-etil acrilato, 2-hidroxi-propil acrilato e 2-hidroxi-etil metacrilato são usados efetivamente para introduzir insaturações acrílicas nas extremidades das cadeias dos oligômeros. 2-Hidroxi-etil acrilato é preferido por causa da alta reatividade do grupo hidroxil com isocianato na síntese de oligômero e a alta reatividade da dupla ligação acrilato no processo de cura.⁽⁴⁹⁾ É, todavia o mais tóxico dos três.

Existem na literatura várias referências a sínteses de oligômero de acrilato de uretana.⁽⁵⁴⁻⁵⁷⁾

Basicamente consistem na formação do prepolímero de uretana na primeira etapa da reação, e posteriormente, adição de hidroxil-acrilatos aos grupos residuais de NCO na segunda etapa da reação.

Alguns autores utilizaram na produção do prepolímero diferentes reagentes com grupos isocianatos: diisocianato de isofoforona foi utilizado por MILLER^[58], diisocianato de tolueno (TDI) por MALDONADO^[3] e difenil diisocianato de metila (MDI), por HOWARD e HEINZE.^[39] E diferentes dióis como: polióis polioxipropileno, etileno glicol, 1,2-propanediol, butanediol e diversos outros.

MILLER^[58] e MALDONADO^[3] prepararam oligômeros de acrilato de uretana, reagindo um diisocianato com um polioliol, e posteriormente adicionando hidroxil-acrilatos aos grupos NCO residuais.

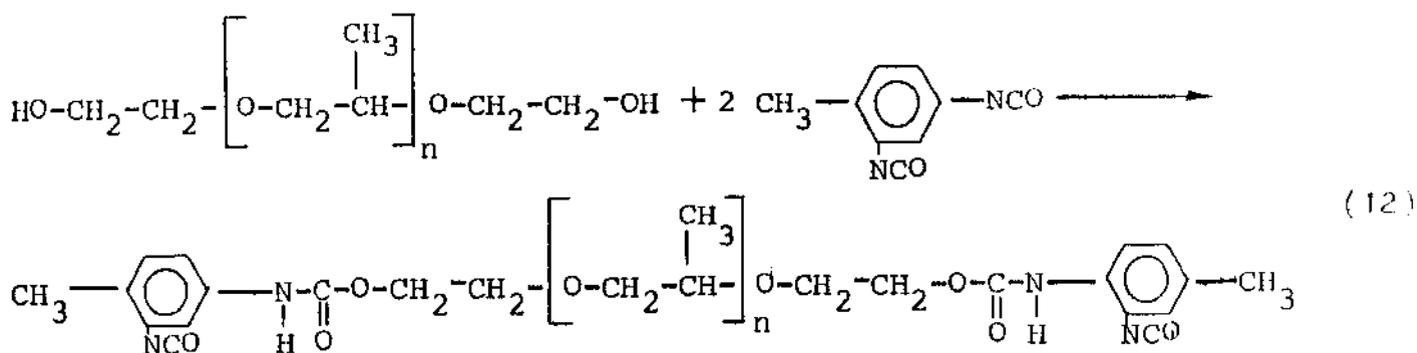
RYBNY et al.^[59] prepararam oligômeros de acrilato de uretana, reagindo primeiro diisocianato de tolueno com 2-hidroxietil acrilato e depois adicionando o polioliol poliéster.

Uma significativa diferença encontrada na literatura na metodologia da síntese é com relação à ordem de adição dos reagentes. No processo FORD,^[54] o isocianato e o polioliol são reagidos primeiro, e somente quando esta reação é completada é que o hidroxietil acrilato é acrescentado. Este processo minimiza a exposição do hidroxietil ao calor, pois mais da metade da exotermicidade total da reação ocorre antes da adição do monômero. Outra patente aplica o oposto da adição,^[60] o isocianato e o hidroxialquil acrilato reagem primeiro, seguido pelo polioliol. A principal vantagem deste processo é que o hidroxialquil acrilato e o isocianato reagem quase que completamente, em muitos casos o hidroxialquil é substituído por hidroxietil que é relativamente tóxico e indesejável no revestimento formulado. WATSON^[61] empregou esta ordem de adição, e produziu oligômeros com viscosidade mais baixa.

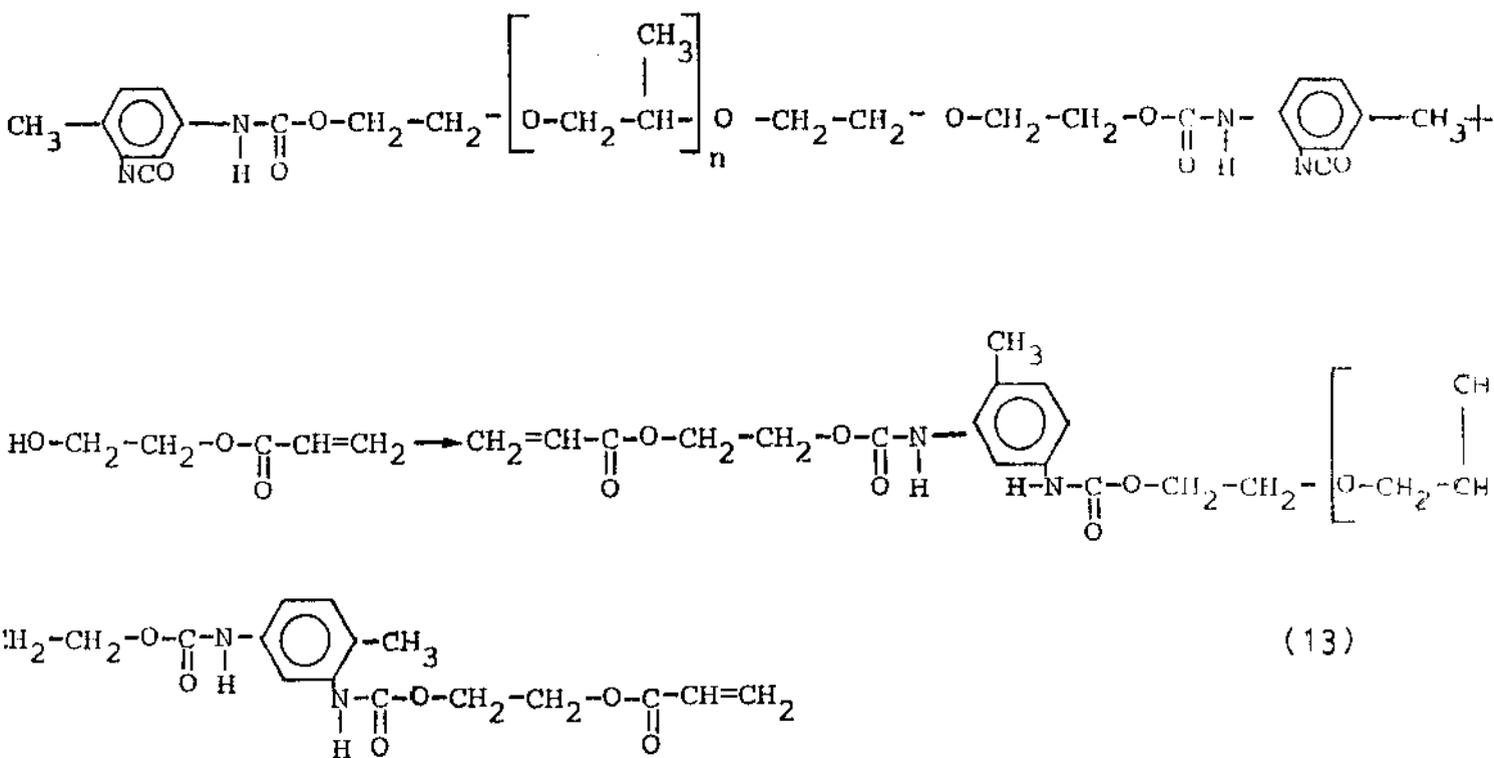
2.3.1 - REAÇÕES ENVOLVIDAS NA SÍNTESE DO OLIGÔMERO ACRILATO DE URETANA

A reação de formação do acrilato de uretana ocorre em duas etapas distintas: formação do prepolímero com terminações isocianato, e posterior formação do oligômero insaturado, pela acrilização.

A reação na primeira etapa é a da hidroxila do polioliol com o isocianato da posição para, que é o mais reativo, segundo a equação 12 (para o caso em que se utiliza o 2,4 diisocianato de tolueno):

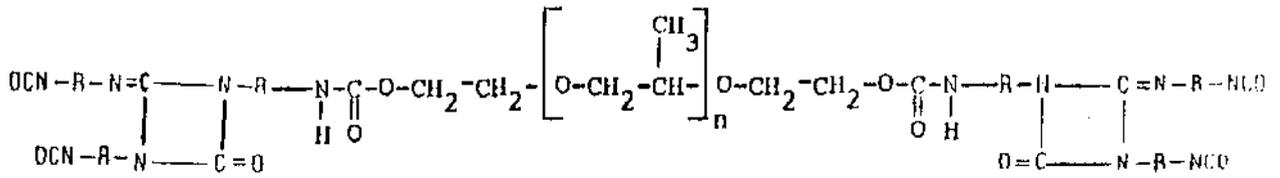
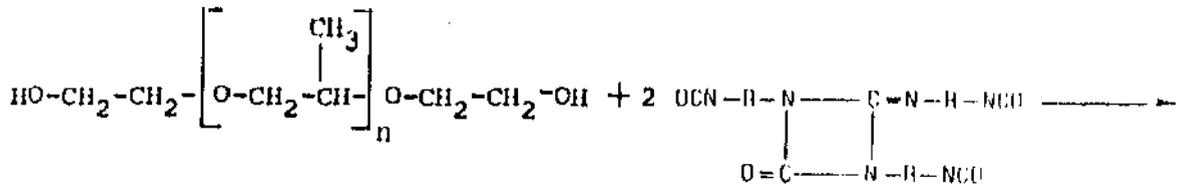


Na segunda etapa a acrilacão prossegue de acordo com a equação 13:



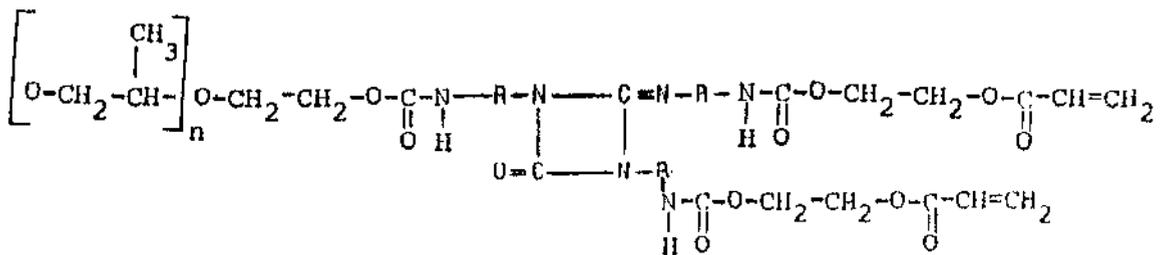
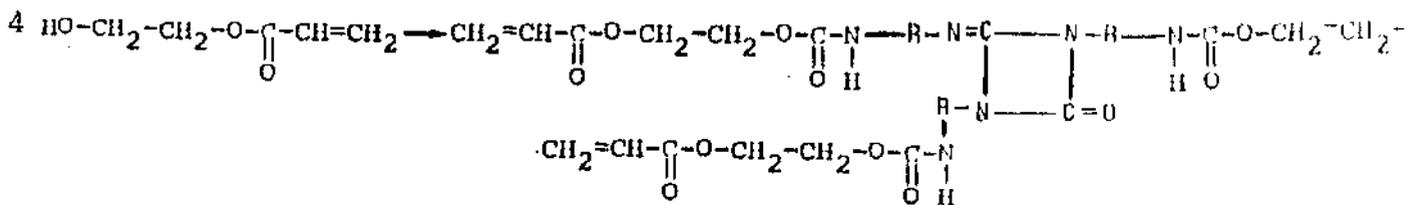
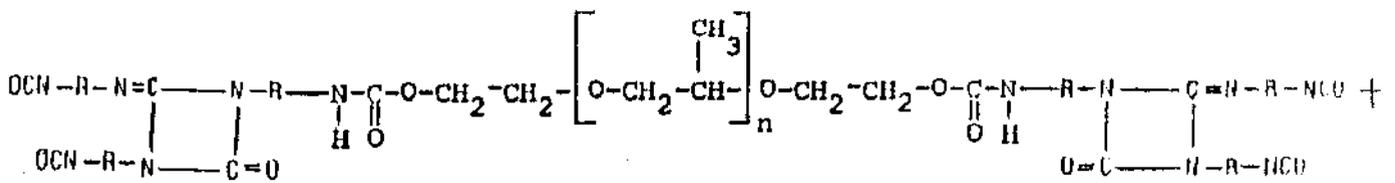
Utilizando como extensor de cadeia o difenil diisocianato de metila - ISONATE 143L,^(*) a primeira etapa da reação, é de acordo com a equação 14:

(*) MARCA REGISTRADA DA DOW CHEMICAL Co.



(14)

Na segunda etapa a reação ocorre segundo a equação 15:



(15)

Onde:



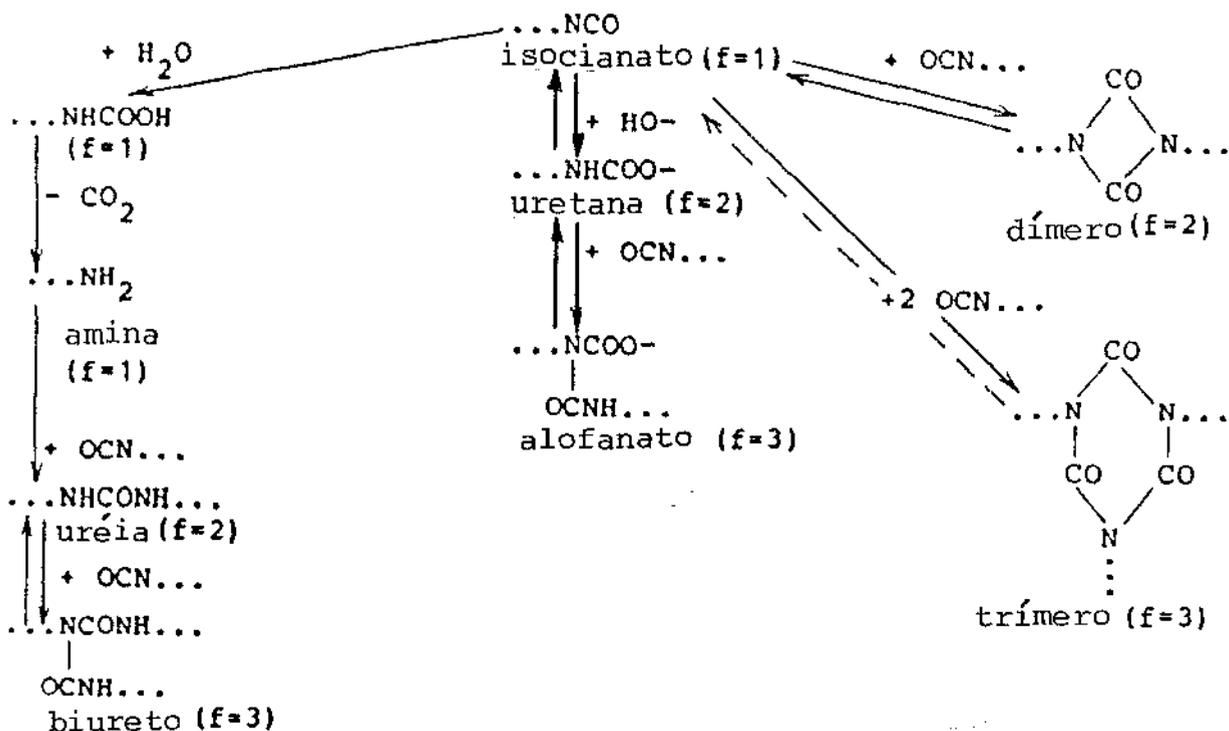
2.3.2 - CONTROLE DA SÍNTESE DO OLIGÔMERO

2.3.2.1 - REAÇÕES LATERAIS QUE PODEM OCORRER NA SÍNTESE DO OLIGÔMERO

A formação de produtos por reações laterais depende

predominantemente da temperatura, do tipo de catalisador utilizado e da razão molar dos grupos funcionais.

A alta reatividade do grupo isocianato é a razão principal de ocorrer com frequência, reações laterais durante ou depois da síntese de uretanas. Estas reações laterais também incluem reações com água e seus produtos de reação. De acordo com SPÍRKOVÁ et al.^[62] e DUSEK et al.^[63], as reações mais importantes que podem ocorrer em sistemas hidroxila-isocianato são mostradas a seguir:



Um exemplo do efeito do catalisador no curso da reação pode ser visto na forma de alofanato de difenil diisocianato de metila e uretana, produto principal da reação. Mesmo em temperatura ambiente, alofanato, um grupo trifuncional, é observado quando carboxilatos metálicos estão presentes como catalisadores, sem o catalisador, alofanatos são somente formados em temperaturas acima de 100°C.

A formação de grupos trifuncionais promove a gelificação e aumenta a densidade de ligações cruzadas no polímero.^[64]

Traços de água são frequentemente presentes em polióis, particularmente em produtos comerciais. Apesar do peso molecular da água ser baixo comparado com o do poliál, traços em termos de peso não são desprezíveis em escala molar. A amina formada pela quebra

em dióxido de carbono, reage rapidamente com isocianato para dar grupos de uréia bifuncionais. A formação de grupos de uréia, significa uma extensão da cadeia. A formação de biureto trifuncional de uréia e isocianato provoca formação de ligações cruzadas e gelificação.

Estas reações laterais que ocorrem com grupos isocianatos em excesso são geralmente indesejáveis, particularmente em sínteses de uretana de duas etapas; pois tais reações abaixam a estabilidade do sistema depois da primeira etapa, em que produtos com extremidades isocianato são formados. As reações laterais quando há presença de água, ocorrem sempre quando o isocianato está em excesso, mesmo na presença de catalisadores seletivos. Condições anidras de reação são indispensáveis para evitar tais reações.

2.3.2.2 - EFEITO DE VÁRIOS TIPOS DE CATALISADORES NA SÍNTESE

Os catalisadores não somente afetam as características de cura, mas também a morfologia e as propriedades dos elastômeros de uretana resultantes.

Na tecnologia de uretana, os catalisadores mais utilizados são os compostos organometálicos.

Muitos pesquisadores vêm estudando os mecanismos de catálise da reação de uretana. Geralmente é aceito que a catálise da reação de uretana está associada com a formação de complexos entre catalisadores organo-estanhos e reagentes.

Em geral as adições de dióis com diisocianatos são catalisadas por alquilaminas, tais como DABCO e sais organometálicos, como o DBTDL ou octoato de estanho, e a combinação de tais aminas, e catalisadores de estanho apresenta um efeito sinérgico.⁽⁶⁵⁾

É importante determinar a especificidade relativa destes catalisadores, considerando a formação de produtos que têm considerável influência nas propriedades físicas dos polímeros resultantes.

A cinética e o mecanismo de reações de isocianato têm sido estudados por vários grupos de pesquisa, e já foram desenvolvidas várias técnicas de análises.^[66-69]

Não só é importante conhecer a extensão das reações de isocianato como função do tempo, mas também, determinar o tipo de produto formado e a sequência de reações competitivas possíveis, que podem ocorrer na presença do catalisador, principalmente na etapa inicial da formação do produto.

WONG e FRISCH⁽⁷⁰⁾ investigaram reações entre MDI e n-butanol em acetonitrila a 50°C, na presença de catalisadores amínicos e organo-estanho.

Os resultados indicaram que as reações catalisadas por DBTDL e DABCO se comportam como reações de segunda ordem com 80% de conversão e com a formação de carbamato que age como catalisador da reação de uretana e que ocorre outros tipos de reações laterais.

Nas reações catalisadas por DBTDL há a formação de um único produto, butil n-fenilcarbamato, da reação principal, e uma pequena quantidade de alofanato presente cerca de 2% do produto final. Já o DABCO catalisa a reação de alofanato, porém a taxa de reação é muito lenta.

Contudo, isocianatos aromáticos reagem com polióis muito mais rapidamente do que os isocianatos alifáticos.^(71,72)

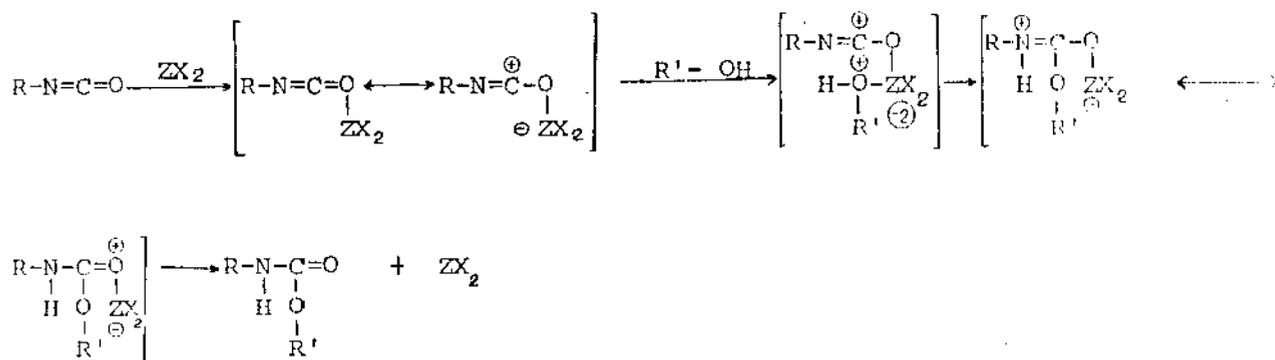
THIELE⁽⁷³⁾ e CARROL e ZIV⁽⁷⁴⁾ estudaram a atividade catalítica de catalisadores DABCO na formação de uretana e observaram a alta eficiência do DABCO em poliuretanas à base de TDI.

Foram apresentados por WEBB⁽⁷⁵⁾ valores de medida da reatividade de diferentes catalisadores em diferentes sistemas de uretana combinada com catalisador. Os catalisadores do tipo T-12 e DABCO se mostraram altamente eficientes nestes sistemas e o sinergismo da combinação amina/estanho produziu reações mais rápidas.

Foi realizado por FRISCH⁽⁷⁶⁾ um estudo comparativo entre vários tipos de catalisador para reações isocianato-hidroxila, em função de sua ordem de atividade.

PIGOTT⁽⁷⁷⁾ propôs o seguinte mecanismo de catálise utilizando o complexo metálico octoato de estanho.

Onde Z é o estanho e X, o radical octoato:



O efeito de coordenação, que propõe a entrada do grupo hidroxila na parte metálica do complexo próxima ao nitrogênio do grupo isocianato, pode explicar a eficiência da ação catalítica do metal. Obviamente, a ordem de formação do complexo metálico coordenado pode ser contrária, ou seja, formarse primeiro o complexo com a hidroxila e, posteriormente com o isocianato.

2.3.2.3 - INTERAÇÃO ENTRE GRUPOS NCO E CATALISADORES DE URETANA

A natureza e o mecanismo de reações de isocianato são principalmente determinadas pela estrutura e distribuição da densidade eletrônica na molécula de isocianato. Os isocianatos possuem momentos grandes; o nitrogênio e oxigênio carregam cargas fracionais negativas e o carbono carga fracional positiva. Portanto, em muitos casos uma reação isocianato típica é uma adição nucleofílica. A grandeza das cargas fracionais e a reatividade dos grupos isocianatos são basicamente determinadas pela estrutura do grupo substituinte R° na molécula isocianato. Os substituintes eletrofílicos ligados ao grupo NCO, aumentam a polarização do grupo NCO, a carga positiva no átomo carbono e a reatividade dos isocianatos.

Grupos doadores de elétrons, no entanto, diminuem a polarização, a carga positiva no átomo de carbono e a reatividade do isocianato. Segundo WONGKAMOLSESH e KRESTA^[78] estes fatores explicam as diferenças em reatividades de isocianatos alifáticos e aromáticos na reação de formação de uretana.

Para reações de uretana não catalisadas, SAUNDERS e FRISCH^[79] FRISCH e RUMAO^[80] e KAPLAN^[81] observaram que as reatividades relativas de isocianatos aromáticos substituídos (razão das constantes da taxa) correlacionam com o parâmetro σ do grupo substituinte R° , medida da intensidade do substituinte R° de extrair elétron; de acordo com a equação de Hammett:

$$\log K/K_0 = \rho\sigma \quad (16)$$

Onde: K = constante da taxa da reação não-catalisada de isocianatos substituídos.

K_0 = constante da taxa da reação não-catalisada de isocianatos não-substituídos.

O valor positivo para ρ , determinado por vários autores, indica que os grupos eletrofílicos ligados ao nitrogênio aumentam a polarização dos grupos isocianatos.

O catalisador acelera a reação de uretana pela polarização induzida de reagentes no complexo de transição.

A formação de complexos catalisador/NCO polarizados, pode ser estabelecida através de estudos de catálises de sistemas contendo isocianatos aromáticos substituídos e álcoois. No caso, em que o catalisador polariza o grupo NCO a contribuição do substituinte R^o à polarização do grupo NCO diminuirá, resultando na diminuição do valor ρ . Assim, WONGKAMOLSESH e KRESTA,^[82] obtiveram pela análise de sistemas n-butanol e isocianatos aromáticos que o catalisador DABCO não participa da polarização induzida de isocianatos. Isto está de acordo com a estrutura proposta por KRESTA et al.^[83] para o complexo de transição na catálise por aminas de reações de uretana.

No caso de catalisador DBTDL, um significativo decréscimo no valor de ρ foi observado, indicando que o catalisador participa na polarização induzida de isocianato, provavelmente através da interação do átomo de estanho com carga positiva. Isto explica a atividade catalítica mais alta para os catalisadores à base de estanho em relação aos amínicos, nos sistemas de uretana alifática.

2.3.2.4 - EFEITO DOS POLIÓIS NA REATIVIDADE

AKO e KENNEDY^[84] estudaram reatividades de seis diferentes polióis em reações de MDI e polióis, em solução de clorobenzeno.

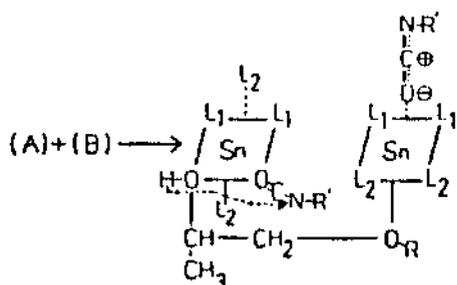
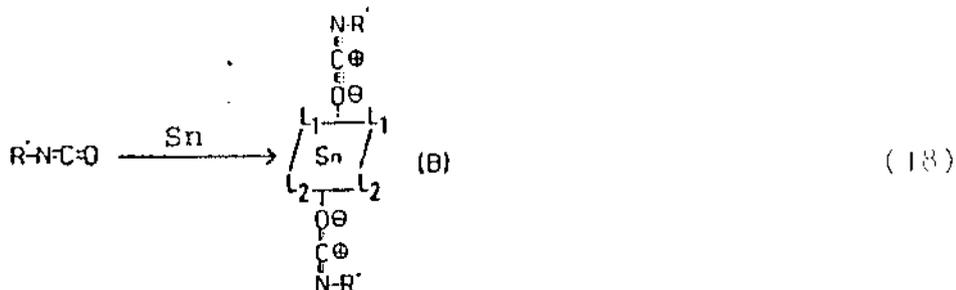
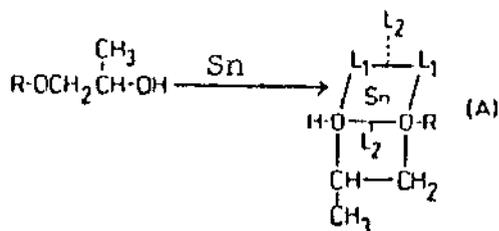
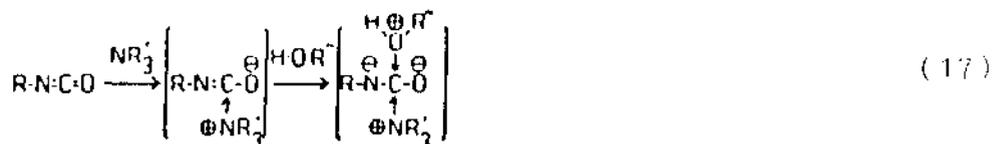
De acordo com os resultados, ambos os grupos isocianatos do MDI são igualmente reativos. As constantes das taxas para reações catalisadas com amina e estanho são muito diferentes para os seis polióis.

Na presença de trietilamina diamina, os polióis com grupos OH primários são muito mais reativos do que aqueles que têm grupos OH secundários, tais como triol poliéter.

Com octoato de estanho, os polióis poliéter são muito mais reativos do que outros polióis, mesmo se o poliol poliéter contém grupos OH secundários. Estas observações podem ser explicadas supondo que as rotas empregadas pelo catalisador amínico seguem passos diferentes.

BAKER et al.^[85] e BAKER e HOLDSWORTH^[86] sugeriram que a reação NCO/OH catalisada por amina terciária ocorre segundo a eq 17

e SMITH^[187] e FRISCH^[176] propuseram o mecanismo para o octoato de estanho, de acordo com a equação 18:



Ponte do Complexo
 L₁, L₂: Ligantes

Assim, como sugerido pela equação 17, o catalisador não está em contato direto com o grupo final OH. A amina e o grupo final OH aproximam do centro do carbono reativo pelos lados opostos.

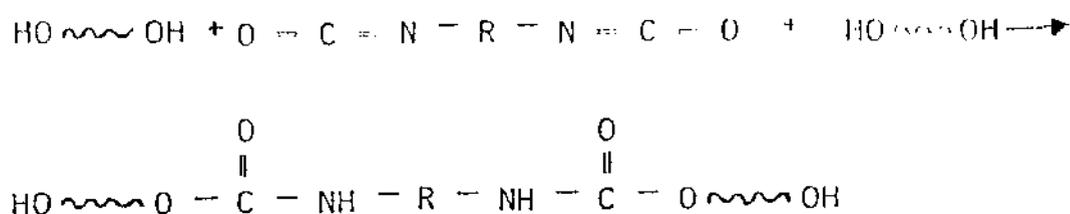
Sob este aspecto o triol polioxipropileno é menos reativo do que o poliálcool com grupo final OH primário.

Ao contrário, no caso de catálise por octoato de estanho, equação 16, os grupos OH podem interagir diretamente com o sítio catalítico. Com polióis poliéter, o penúltimo oxigênio éter pode exibir também afinidade ao sítio do metal, ilustrado pelo complexo (A) da equação 18.

Esta interação pode alcançar a reatividade comparada às dos álcoois hidrocarbônicos que contêm somente grupos finais OH.

2.3.2.5 - EXTENSORES DE CADEIA

Devido à baixa reatividade das extremidades das cadeias de compostos macromoleculares, são utilizados grupos reativos que aumentam a reatividade dessas extremidades. Dióis de baixo peso molecular e aminas podem ser usados como extensores de cadeia na formação de uretana, eles são utilizados para produzir segmentos rígidos. Compostos de baixo peso molecular e altamente reativos, como: isocianatos e epóxidos são empregados também como extensores de cadeia. Os isocianatos reagem com as extremidades da cadeia desses compostos macromoleculares aumentando a reatividade dos grupos terminais nestes compostos, possibilitando assim o aumento da cadeia polimérica. Especialmente os diisocianatos são utilizados para aumentar o comprimento da cadeia de polímeros com terminações OH ou COOH, como poliésteres e poliéteres, conforme a reação:



Onde \sim representa a cadeia do poliéter ou poliéster.

Assim, pode-se utilizando este princípio preparar compostos elastoméricos a partir de polímeros de peso molecular relativamente baixo. A taxa dessas reações é fortemente dependente do peso molecular do polímero, em uma faixa determinada. Segundo SAUNDERS e FRISCH^[79], poliadições de polióis com diisocianatos seguem a grosso modo a cinética de segunda ordem em relação à concentração de cada grupo funcional.

Cadeias poliméricas acima de um determinado comprimento, correspondendo a pesos moleculares entre 10000 e 20000 g/mol são arranjadas como molas randômicas. A impossibilidade de interpenetração dessas moléculas causa diminuição da reatividade com o aumento do peso molecular. A viscosidade do meio reacional é aumentada com o decorrer da polimerização, diminuindo a taxa da reação, conforme VOLMERT.^[80]

2.3.2.6 - CONTROLE DO PH DO MEIO REACIONAL

Problemas potenciais que podem ocorrer durante a reação do prepolímero: (89)

- a viscosidade pode variar muito, alterando a taxa de fluxo, e a taxa de cura;
- amarelecimento do prepolímero;
- gelificação da massa reacional, solidificando o prepolímero.

Estes problemas podem ser evitados controlando a acidez e a basicidade do meio reacional.

Os diisocianatos contêm traços de ácido, devido ao ácido clorídrico ser um produto lateral de sua síntese. Polióis têm traços de base, que depende do caráter da base utilizada em sua síntese. Assim quando o poliols e diisocianato são misturados, o pH do sistema resultante deve ser verificado.

Se o pH resultar em básico, a taxa da reação pode disparar correspondendo à um acréscimo da exotérmica e o prepolímero pode gelificar. Isto ocorre porque um excesso de base catalisa a reação de uretana. Excesso de base também provoca reações laterais, como o alofanato e trimerização que podem levar à gelificação incontrolada.

Estes problemas são mais comuns quando se produz prepolímeros de baixa %NCO, pois para isto, são utilizadas quantidades grandes de poliols e pequenas de isocianato; resultando num pH básico.

Neste caso, o poliols deve ter pH = 7.0 ou abaixo. Se o poliols apresentar caráter básico, seu pH deve ser reduzido, tratando-o com 25 ppm de ácido fosfórico antes da reação.

A adição de ácido cloreto de benzoíla ao isocianato ou ao prepolímero pode evitar a gelificação e assegurar a estabilidade de estocagem.

2.4 - DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os polímeros estão sujeitos à degradação durante toda a sua vida, ou seja, síntese, processamento e uso. A degradação é uma reação química que causa modificações irreversíveis nas propriedades físicas ou perdas específicas de função. É provocada por agentes químicos e/ou físicos. A degradação de polímeros é manifestada por sua perda de resistência, transparência, deformação, quebra, erosão, que podem ocorrer devido à exposição à

energia na forma de calor, ação mecânica, energia sônica e ultrassônica, radiação eletromagnética, ação elétrica na forma de efeitos elétricos, e por efeitos químicos como: oxidação, ataque de ozônio, hidrólise, ataque de solventes e detergentes.^[90]

Em geral são utilizados estabilizantes para proteger sítios fracos ou para substituir grupos lábeis da cadeia polimérica. A incorporação de estabilizantes pode minimizar ou até mesmo eliminar os efeitos degradativos a que estes estão sujeitos, desde que sua escolha preencha os requisitos básicos à sua atuação. Os estabilizantes devem possuir adequada capacidade de mistura e boa compatibilidade com o polímero, com elevada permanência; devem ter boa estabilidade térmica e à luz, não devendo deteriorar-se facilmente em presença de oxigênio, umidade e microorganismos. Devem ter baixa volatilidade pois aqueles que volatilizam com facilidade nas condições de processamento ou de utilização vão apresentar baixo desempenho; devem ser atóxicos para poderem ser utilizados em embalagens de alimento e material da área médica e não devem provocar alterações nas propriedades físicas do polímero de modo a prejudicá-lo, devendo ter baixo custo e boa eficiência.

No caso de resinas fotocuráveis, os estabilizantes devem ter suficiente estabilidade para sobreviver aos processos de cura, não devem afetar adversamente a eficiência do fotoiniciador e devem ser solúveis nos componentes da resina não curada.

Existem vários modos em que uma uretana curável por UV pode degradar, entre eles estão: a termooxidação e a fotooxidação. Os processos de degradação oxidativa ocorrem tipicamente através de reações em cadeia, via radicais livres. A fase de iniciação deste processo oxidativo deve resultar principalmente do ataque direto do oxigênio nos pontos mais vulneráveis das estruturas químicas poliméricas, como as vizinhanças dos pontos de insaturação e os carbonos terciários.

2.4.1 - TERMOOXIDAÇÃO E FOTOOXIDAÇÃO DE URETANAS

GAJEWSKI^[91] descreveu vários mecanismos de degradação de uretana, o efeito de estabilizantes na prevenção de alguns modos de degradação e a relação sinérgica entre antioxidantes e estabilizantes de UV.

Na degradação termooxidativa de uretanas, a ligação éter é a

ligação mais fraca.

Na figura 2.1 está mostrado o mecanismo de termooxidação da uretana, que ocorre via um radical livre. O calor causa a extração do hidrogênio no carbono α da ligação éter. Este radical é sujeito à adição de oxigênio e forma um radical peróxi. O radical peróxi extrai um outro hidrogênio ao longo da cadeia para formar um hidroperóxi. O hidroperóxi se decompõe para formar um radical oxil e o radical livre hidroxil. O radical oxil clivará em dois lugares. Ele pode clivar a ligação do carbono adjacente a este radical, gerando formatos, e a ligação carbono-oxigênio gerando aldeído.

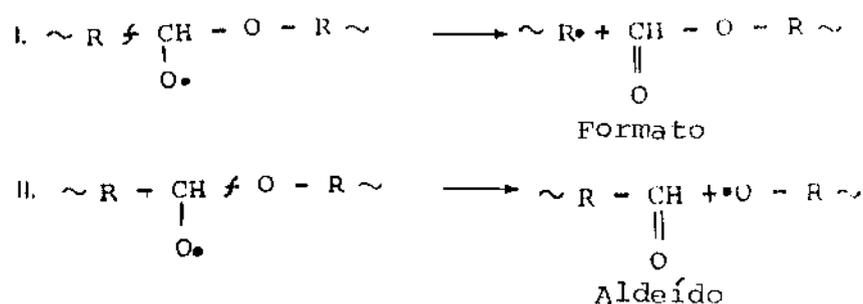
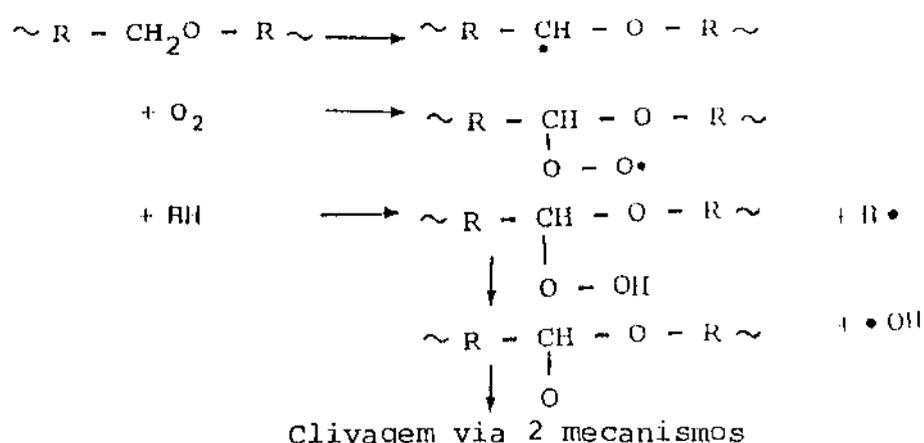


Figura 2.1: Mecanismo de termooxidação da uretana.

O mecanismo exato das degradações fotolíticas é ainda incerto. Acredita-se que a fotooxidação, ocorra no MDI ou TDI em uretanas aromáticas, via uma rota quinóide. O grupo uretana oxida para uma estrutura monoquinona-imida como mostrado na figura 2.2. Esta estrutura é um forte cromóforo resultando no amarelecimento de uretanas. A oxidação posterior produz a estrutura de diquinona-imida que é de cor âmbar e é responsável pela cor castanha de uretanas. Para evitar o descoloramento, devem ser usadas estruturas anti-quinóides.

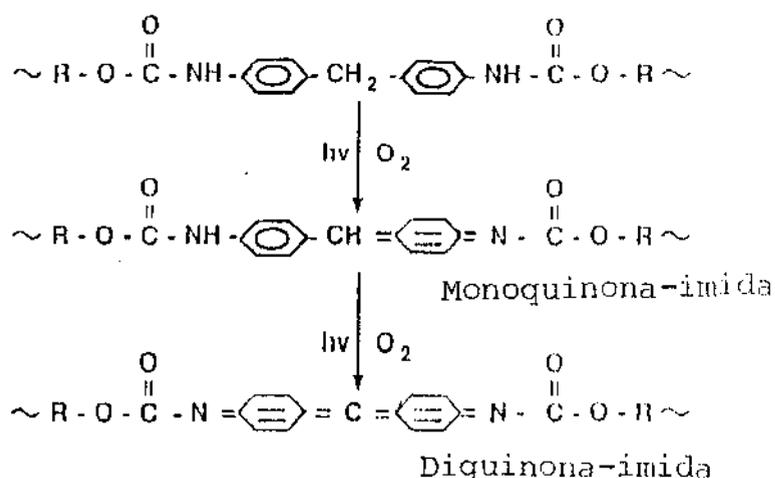


Figura 2.2: Mecanismo da fotooxidação de uretana. Esquema da fotólise - I.

Como mostrado na figura 2.3 a ligação uretana pode sofrer cisões. A ligação nitrogênio-carbono pode clivar e resultar num radical aminil e um radical formato. O radical formato liberará CO₂ e resultará num radical alquil. Da clivagem da ligação oxigênio-carbono serão formados os radicais alcóxi e carbamil. O radical carbamil decompõe e gera o radical aminil e CO. Assim, as reações de cisão de uretana geram 3 radicais (aminil, alquil e alcóxi) que sofrem reações posteriores. Estas reações são vistas na figura 2.4. Na equação (I) dois radicais aminil reagem para formar um intermediário que reage com um radical alcóxi para formar produtos diazo, que são cromóforos e provocam amarelecimento de uretanas à luz solar. A segunda reação mostra como as olefinas são formadas nestes processos. A terceira reação é um processo de oxidação onde são formados aldeídos. Na equação (IV) o radical alcóxi sofre cisão para produzir formaldeído e um radical alquil pode sofrer reações de acordo com as equações (II) ou (III).

2.4.2 - DEGRADAÇÃO TERMOOXIDATIVA E FOTOOXIDATIVA DE REVESTIMENTOS CURADOS POR UV

Vários trabalhos na literatura tratam da degradação de revestimentos de acrilatos de uretana. Os trabalhos iniciais foram sobre revestimentos de acrilato de epóxi e polibutadieno e indicaram os fenóis estericamente impedidos (IRGANOX 1076^(*)) e as aminas HALS (TINUVIN 770 DF^(*)) como sendo estabilizantes efetivos para estas resinas.

CHAN et al.⁽³³⁾ estudaram o comportamento de estabilizantes em filmes de acrilato de uretana de poliéter, submetidos à degradação térmica; e concluíram que os fenóis estericamente impedidos retardam inicialmente a oxidação do revestimento, mas depois de um período de indução, a oxidação ocorre em taxas similares às observadas em revestimentos não-estabilizados. As HALS, por outro lado, retardam severamente a taxa de oxidação. O fenol atua como um terminador de cadeia durante a oxidação e é consumido totalmente, permitindo ocorrer a auto-catálise. E a amina secundária age como um aprisionador de radicais e complexa com hidroperóxidos formados durante a oxidação. Os aprisionadores de radicais são os nitroxis que são regenerados no decorrer da oxidação; permitindo a estabilização. As combinações desses dois tipos de estabilizantes foram também efetivas.

DECKER e MOUSSA⁽³⁴⁾ investigaram a eficiência de UVA e HALS na fotoestabilização à luz UV de acrilatos de uretana e sugeriram um mecanismo para a fotodegradação. Encontraram que entre os UVA's, os hidroxibenzotriazóis foram os mais eficientes e que os antioxidantes fenólicos não são efetivos em evitar a fotooxidação e que os estabilizantes mais efetivos foram as HALS.

No caso de uretanas aromáticas, a radiação UV é absorvida predominantemente pelos grupos fenílicos que sofrem fotoclivagem e reações de oxidação, levando a uma variedade de produtos, em particular, à estrutura quinóide colorida, provocando o amarelecimento das uretanas, mostrado na figura 2.5. O efeito de HALS também foi bastante significativo em uretanas aromáticas.

(*) MARCA REGISTRADA DA CIBA-GEIGY CORP.

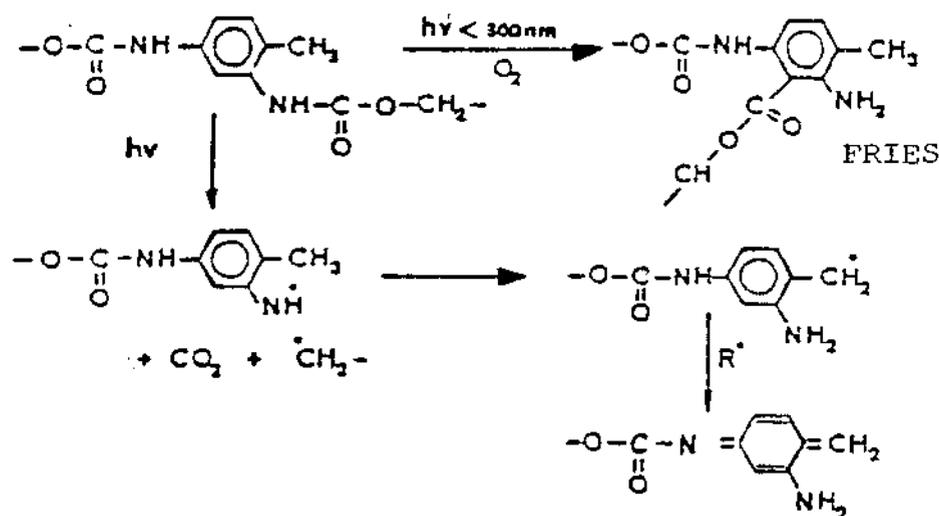


Figura 2.5: Fotooxidação de uretana aromática.

De acordo com o observado, a descoloração não é resultante da fotólise de hidroperóxidos. A descoloração tem que ser considerada como um fenômeno independente que no entanto, segue a mesma cinética.

A solubilidade de aditivos em um revestimento é de extrema importância; pois os revestimentos de fibras ópticas devem ser livres de partículas que podem danificar a superfície do vidro.⁽⁹⁵⁾

HEYWARD et al.⁽⁹⁶⁾ fizeram um estudo dos antioxidantes primários e HALS envolvendo a solubilidade desses aditivos na resina fotocurável diacrilato de epóxi, o efeito sobre o fotoiniciador e na estabilidade térmica dessas resinas. Eles observaram que os antioxidantes mais solúveis são os com longas cadeias alquílicas e os que são monoméricos e o fotoiniciador 2,2-dimetóxi-1,2-difenilacetofenona, acelerou a decomposição do fenol estericamente impedido primário HD-1; isto foi observado em um sistema contendo estes dois reagentes e submetido à fotólise. Foi avaliado também, o efeito de estabilizantes na eficiência do fotoiniciador durante a cura. Na ausência de antioxidante, 47% do fotoiniciador é convertido a fotoprodutos. Vários estabilizantes fenóis estericamente impedidos como HD-2, PD-2 e PD-3 diminuem a quantidade do fotoiniciador convertido e enquanto três outros, HD-1, PD-1 e PD-4 aumentam a quantidade de fotoiniciador decomposto. Em todos os casos permanecem quantidades de fotoiniciador capazes de catalisar as ligações cruzadas. A distribuição de fotoprodutos é também afetada pelos estabilizantes; há um decréscimo acentuado de radicais de fotoiniciador na presença de todos os aditivos, com exceção para o HD-2. Indican-

do que o HD-2 não participa nas reações de formação de produtos, e que tem efeito mínimo sobre o processo de cura. A adição de HD-2 ou HALS-1 promove a estabilidade de um sistema acrilato de epóxi curado com um mínimo de mudanças nas propriedades físicas da resina.

Estudando a termoestabilidade de revestimentos de polibutadieno curáveis por UV, CHAN et al.^[97] verificaram que os revestimentos de polibutadieno são facilmente oxidados e que estabilizantes como HD-1 e HALS-1 são eficientes na estabilização da resina, mas quando combinados a eficiência aumenta substancialmente.

2.4.3 - ESTABILIZANTES

2.4.3.1 - ABSORVEDORES DE LUZ ULTRAVIOLETA (UVA)

Uretanas alifáticas curadas por UV exibem boa resistência à degradação ambiental, porém em contrapartida são, segundo DECFER e MOUSSA,^[98] muito sensíveis à radiação UV, levando à descoloração, quebra ou rigidez durante o envelhecimento. A durabilidade destes polímeros com ligações cruzadas pode ser substancialmente aumentada pela adição de UVA e HALS.

Os absorvedores de UV quando presentes em pequena concentração em polímeros (0,1 a 1,5%) absorvem preferencialmente as radiações UV, nas faixas UV-A e UV-B, que tenham penetrado no interior da massa polimérica, dissipando a energia absorvida de forma não prejudicial. Assim, o processo fotodegradativo pode ser reduzido ou eliminado, não permitindo a absorção de luz UV pelos cromóforos presentes nas cadeias de polímero.

Segundo AGNELLI^[99] levando em consideração a lei de Lambert-Beer, a eficiência dos absorvedores de UV está associada a uma espessura determinada de material polimérico. Logo, para serem completamente eficientes a espessura mínima da massa polimérica deve estar entre 100 a 150 μm . Assim, os UVA's em concentrações tecnicamente viáveis fornecem uma proteção limitada a filmes e às fibras.

As duas classes de compostos UVA mais importantes são as benzofenonas (derivados da 2-hidroxi-benzofenona) e benzotriazóis derivados do 2(2'-hidroxi-fenil-benzotriazol).

Os absorvedores de UV devem apresentar máxima absorção de luz UV nas regiões de maior sensibilidade do polímero a ser

estabilizado e a menor absorção possível para as radiações de luz visível, conforme exposto por WEINBERG^[100]

O mecanismo de atuação dos UVA's ocorre por tautomeria, havendo um rearranjo intramolecular sob o efeito da energia absorvida. O absorvedor de UV retorna à sua estrutura original liberando esta energia em forma de calor, fosforescência ou fluorescência^[100]

A benzofenona ao absorver energia UV passa de sua forma enólica inicial para a forma quinônica intermediária e liberando calor volta ao estado inicial, podendo novamente absorver energia das radiações UV. Este mecanismo é predominante na atuação das benzofenonas e benzotriazóis, mas estes estabilizantes podem agir como dissipadores de estados excitados, aumentando sua eficiência.

2.4.3.2 - DISSIPADORES DE ESTADO EXCITADO

Os estabilizantes dissipadores de estado excitado são capazes de desativar os estados excitados apresentados pelos grupos cromóforos ao longo das cadeias de um polímero e pelo oxigênio singlete quando o polímero é submetido à fotooxidação. O mecanismo de atuação desses estabilizantes se dá principalmente por processos de transferência de energia da molécula excitada pela luz para o fotoestabilizante. Isto pode ocorrer através da colisão direta ou por transferência de energia a longa distância (5 - 10 nm) do fotoestabilizante depois de excitado perde seu excesso de energia voltando ao seu estado inicial.

Os principais dissipadores de estado excitado são os quelatos metálicos à base de níquel e alguns benzotriazóis e benzofenonas capazes de quelação.

2.4.3.3 - ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS E ESTABILIZANTES À LUZ

Os antioxidantes primários interceptam radicais livres que propagam a cadeia cinética nos processos de degradação. Estes antioxidantes primários podem reagir com os radicais livres por adição, transferência de elétrons, ou mais frequentemente, por transferência de hidrogênio.

Os aditivos primários mais utilizados são os fenóis estericamente impedidos, que são antioxidantes primários doadores de hidrogênio, conhecidos como estabilizantes térmicos e as aminas secundárias, aminas estericamente impedidas denominadas

comercialmente por HALS. No mercado brasileiro existe uma grande variedade de fenóis estericamente impedidos, sendo que os mais largamente utilizados são os IRGANOX (*). Neste trabalho foi utilizado o IRGANOX 1076.

O mecanismo de atuação pela transferência de hidrogênio do fenol estericamente impedido está ilustrado na figura 2.6.

Representação geral:

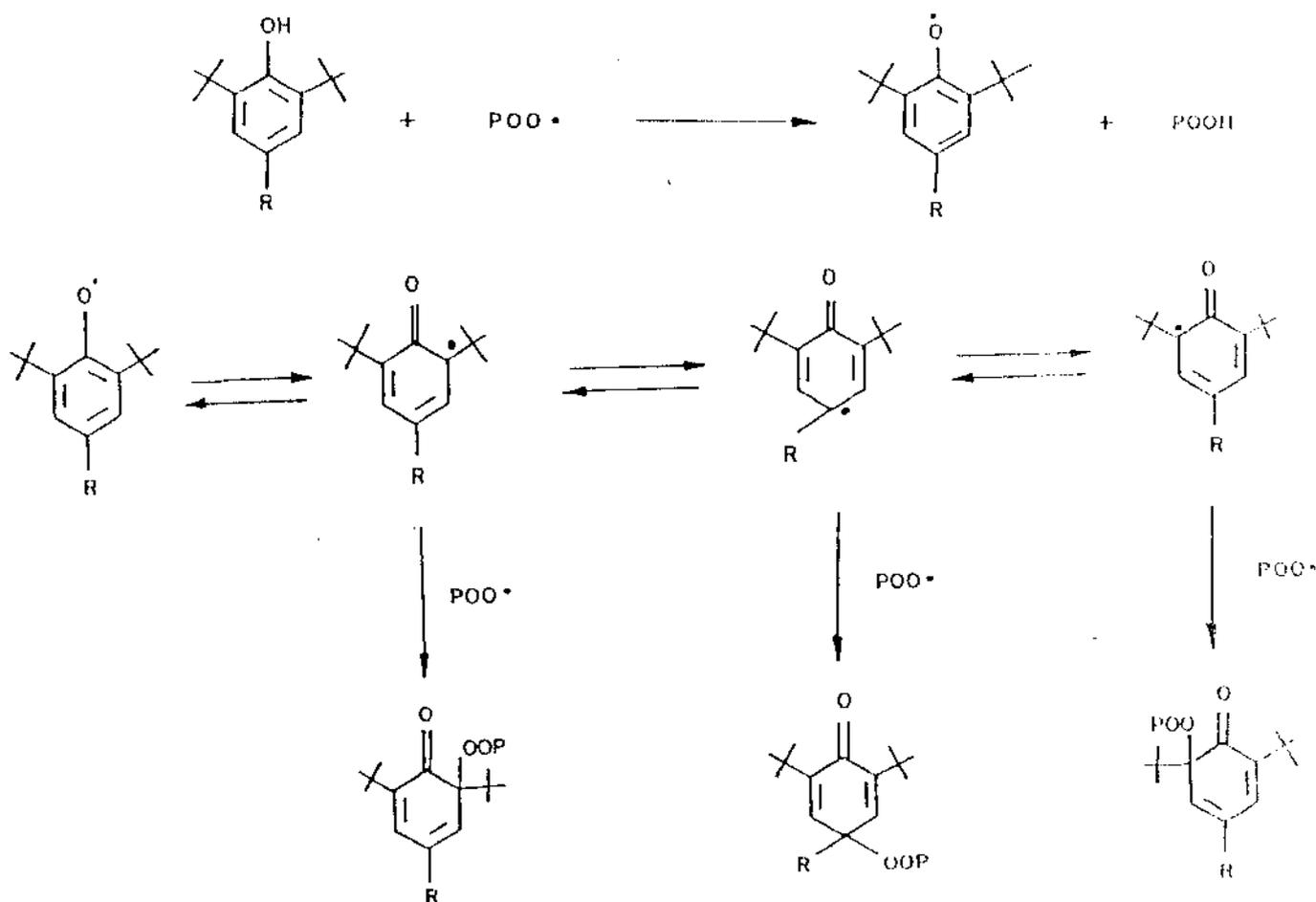


Figura 2.6: Representação esquemática do mecanismo de atuação de antioxidantes primários da classe dos fenóis estericamente impedidos.

As HALS são empregadas para proteger polímeros como as poliolefinas, poliuretanas e resinas estirênicas contra os efeitos destrutivos da radiação solar.⁽¹⁰²⁾

Muitas dessas aminas são baseadas em aminas derivadas de 2,2,6,6 tetrametil piperidina que atuam como antioxidantes aprisionadores de radicais livres, mas também tem outros tipos de efeitos protetivos de estabilização à luz. Nesta categoria está

(*) MARCA REGISTRADA DA CIBA-GEIGY CORP.

incluído o estabilizante TINUVIN 770 DF, utilizado neste trabalho.

Um dos mecanismos mais geralmente aceito para a estabilização por aminas está mostrado na figura 2.7.

O mecanismo envolve oxidação da amina secundária estericamente impedida à nitroxil, via um radical aminil intermediário. O nitroxil então captura um radical alquil dando um produto N-alcóxi. O derivado N-alcóxi sofre reação de deslocamento com o radical peróxi para formar o nitroxil e um peróxi diaquil. Esta última sequência é conhecida como ciclo de DENISOV.

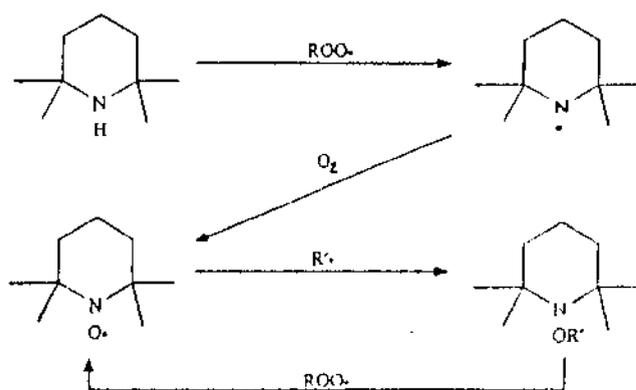


Figura 2.7: Mecanismo de atuação das HALS.

GANDE et al.^[103] estudaram a natureza regenerativa das aminas secundárias, através de uma investigação de reações de derivados de aminas estericamente impedidas, N-alcóxi, como modelos para intermediários de ligações amina impedida-polímero. E sugeriu uma alteração no mecanismo de modo a explicar a reatividade de vários adutos ligados a polímeros, como está mostrado na figura 2.8. Foi apresentado um modelo para comparar a estabilidade térmica e atividade de captura de radicais de diversos estabilizantes em solução.

CARLSSON et al.^[104] estudaram a fotoestabilização de aminas com antioxidantes em polímeros expostos à UV. Segundo os autores, as HALS atuam como aprisionadores de radical e decompositores de hidroperóxidos, e são mais estáveis à UV do que os fenóis estericamente impedidos.

Os sistemas de estabilizantes formados por antioxidantes primários do tipo fenol impedido e antioxidante decompositores de radicais apresentam frequentemente efeitos de sinergia na estabilização térmica de vários polímeros.^[90,92]

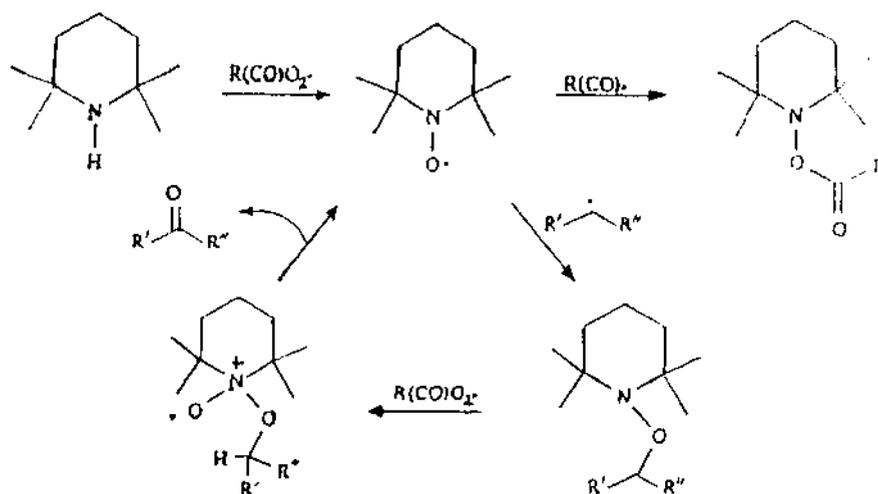


Figura 2.8: Mecanismo da atuação regenerativa das HALS.

2.4.3.4 - ANTIOXIDANTES SECUNDÁRIOS

Estes antioxidantes são aditivos que decompõem peróxidos em produtos estáveis, atuando na etapa de iniciação dos processos termooxidativo e fotooxidativo.

Os antioxidantes secundários, decompositores de peróxidos, mais utilizados são os seguintes compostos: fosfitos orgânicos aromáticos, tioésteres e o dibutilditioicarbamato de zinco.

Segundo CAPOLUPO e CHUCTA⁽¹⁰⁵⁾ os antioxidantes secundários devem ser considerados em termos de viabilidade de custos pois eles podem substituir uma variedade de antioxidantes primários de custos mais elevados e podem apresentar um desempenho equivalente.

Uma das limitações reconhecidas dos tioésteres é o desenvolvimento de odor e interações antagônicas com as aminas HALS. No entanto, BRAKSMAYER⁽¹⁰⁶⁾ apresentou um trabalho em que há a combinação de antioxidante secundário, um tioéster, com estabilizantes UV e apresentou um efeito sinérgico em promover a estabilidade de cor e térmica, possibilitando o processamento do polímero em temperaturas elevadas sem criar os odores indesejáveis.

2.4.4 - ENVELHECIMENTO ACELERADO

O estudo de envelhecimento de um material polimérico em condições reais de serviço envolve testes durante toda a vida do material. Para abreviar o tempo de evidência dos processos degradativos utiliza-se ensaios de envelhecimento acelerado simulados em laboratório.⁽¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾

Métodos térmicos são muito utilizados para avaliar a estabilidade do polímero. Métodos isotérmicos são utilizados para estudo do mecanismo e cinética do processo de degradação.^[108-110]

2.4.5 - AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DEGRADATIVOS

A forma de avaliar a degradação depende do objetivo e da profundidade do estudo que está sendo realizado; sendo relevante:

- verificar as alterações indesejáveis do aspecto e quantificar perdas de propriedades do material.
- analisar as possíveis alterações estruturais do polímero
- esclarecer sobre os mecanismos pelos quais o polímero está permitindo a degradação.

Os ensaios de envelhecimento acelerado em laboratório normalmente empregam exposição à radiação UV, atmosferas particulares e umidades relativas, além de simular chuvas e orvalhos, estando estes fatores adequadamente escolhidos dentro de ciclos com intensidade e duração programada.^[111]

Após os ensaios de envelhecimento, as consequências dos processos degradativos são analisados pelo acompanhamento de diversas propriedades e características estruturais, abrangendo: aspecto superficial ao nível macro e microscópico; propriedades ópticas incluindo cor, índice de amarelecimento, brilho e transmitância; propriedades mecânicas, observando a variação destas propriedades após um dado tempo e para uma condição definida de exposição.^[109]

2.4.6 - MEDIDA DA TAXA DE DEGRADAÇÃO

Uma variedade de métodos têm sido desenvolvida para investigar a estabilidade térmica dos revestimentos de poliuretana

Métodos especiais têm sido introduzidos para a medida da taxa de degradação em função da temperatura ou do tempo à temperatura constante.^[112-114]

Vários autores^[112,113] têm tratado os processos degradativos sob o aspecto de taxa de reação química. E dessa forma, os métodos de estimativa de vida são abordados sob o ponto de vista de taxa de reação química.

Para uma determinada concentração C de reagentes, em um dado tempo t e a constante da taxa de reação \mathcal{K} , a equação da taxa para uma reação genérica de ordem N é:

$$dC/dt = -\mathcal{K} C^N \quad (19)$$

Assumindo que uma certa propriedade física P do material, como tensão de ruptura ou alongamento, satisfaça a equação acima, esta ficaria:

$$f(P) = -\mathcal{K} t + f(P_0) \quad (20)$$

Onde: $f(P_0)$ = função de P em $t = 0$, ou seja, antes da reação iniciar.

Para um caso de reação de 1.^a ordem em que o mecanismo da degradação para a reação não variará quando o tempo e a temperatura são aumentados:

$$\ln P = -\mathcal{K} t + \ln P_0 \quad (21)$$

$$\mathcal{K} = A_0 \exp(-E_a/RT) \quad (22)$$

Onde: A_0 = fator pré-exponencial

R = constante dos gases, [1,987 cal/gmol K]

E_a = energia de ativação, [kcal/gmol K]

T = temperatura absoluta, [K]

Inserindo a equação (20) na equação (19), aplicando o logaritmo neperiano e isolando $\ln t$:

$$\ln t = \ln [1/A_0 \ln (P_0/P)] + E_a/RT \quad (23)$$

Fazendo t^* o tempo crítico em que P cai para um valor constante P' , tem-se:

$$\ln t^* = A' + E_a/RT \quad (24)$$

Onde: A' = constante

Assim, através da relação linear $\ln t^*$ versus $1/T$ os resultados de testes acelerados utilizando altas temperaturas, permite a previsão da vida útil em temperaturas de serviço.^[109]

A energia de ativação pode ser interpretada pela equação de Arrhenius como uma barreira energética que deve ser superada para atingir o equilíbrio.

Em geral os materiais devem manter o estado de não-equilíbrio por muito tempo, isto é, apresentam uma taxa de reação muito lenta. Essa taxa de reação é controlada pela resistência e natureza de alguma barreira que impede de chegar ao equilíbrio. Todos os processos em maior ou menor grau são afetados pela presença de tal barreira. Embora considerações termodinâmicas apresentem a possibilidade da reação ocorrer, a taxa desta reação é governada por princípios cinéticos.

Um parâmetro que pode ser utilizado para determinar o tempo de vida útil de um polímero é o tempo em que uma propriedade particular alcança um nível predeterminado. Uma revisão da literatura e procedimentos recomendados para envelhecimento acelerado de materiais de revestimento, indica que quando são feitas medidas de testes físicos, um "end point" frequentemente usado é o dobro do valor original de uma propriedade física. Muitas estimativas de vida útil utilizam este "end point" específico.^[109]

Assim, neste trabalho, foi estabelecido arbitrariamente como critério de "end point" o valor do módulo no ponto crítico, como sendo duas vezes o valor inicial.^[5]

2.5 - ADESÃO DE REVESTIMENTOS FOTOCURÁVEIS EM SUPERFÍCIES VÍTREAS

A adesão entre duas camadas está intimamente ligada ao contato entre elas. Assim, é necessário que o revestimento de fibras ópticas apresente uma molhabilidade alta em relação ao substrato, para que possa haver uma melhor interação física ou química entre substrato-revestimento.

A taxa de molhabilidade é influenciada por fatores, tais como:

viscosidade e tensão superficial do revestimento (líquido), rugosidade e energia de superfície do substrato (sólido).

A adesão é decorrente de forças de atração intermoleculares entre as duas camadas.

Segundo REGGIANI^[115] as alternativas para aumentar a adesão na interface vidro-revestimento são:

1. aumento do contato entre o composto fotocurável (líquido) e a superfície vítrea;
2. uso na formulação de composto fotocurável de grupos com afinidade química e física com a estrutura química superficial do vidro;
3. uso de agentes de acoplagem silano como ponte entre o revestimento e a superfície vítrea.

Conforme BRETAS e RODAS^[116] as resinas acrilato de uretana e epóxi possuem uma excelente adesão a substratos polares; e a adesão desses polímeros ao substrato vítreo é função da existência de grupos polares nas cadeias poliméricas, e do grau de cura da camada superficial em contato com este substrato.

No desenvolvimento de revestimentos para fibras ópticas, há a necessidade de incorporar aos oligômeros, que possuem moléculas apolares, constituintes químicos compatíveis com a química da fibra e que promovam a interação revestimento-substrato. Como já foi dito anteriormente, a incorporação de monômeros reativos nas formulações, pode afetar marcadamente a adesão desses compostos

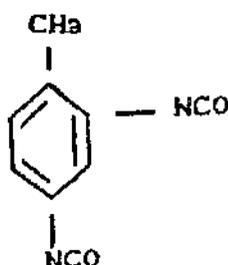
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - REAGENTES

3.1.1.1 - REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS OLIGÔMEROS

2,4 Diisocianato de tolueno (TDI) - (80%): reagente de grau analítico, com ponto de ebulição à 1 atm de 250°C e densidade de $1,225\text{ g/cm}^3$ à 25°C . É fabricado pela Aldrich Chemical Company, com fórmula estrutural:

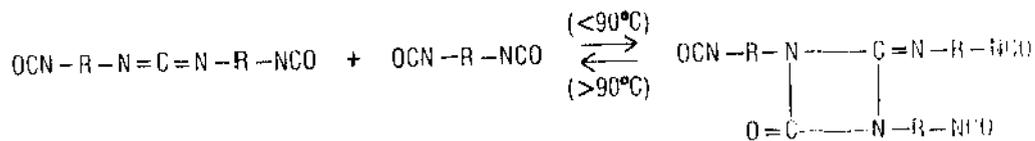


Difenil diisocianato de metila (MDI) - ISONATE 143L - MDI modificado: reagente de grau analítico comercializado pela DOW Chemical Co. é uma policarbodiimida. é líquido à temperatura ambiente, e apresenta as seguintes características físico-químicas, segundo especificações do fabricante: ⁽¹¹⁷⁾

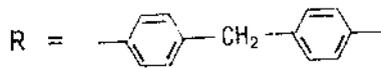
Tabela 3.1: Propriedades físico-químicas do MDI - 143L.

DIFENIL DIISOCIANATO DE METILA - MDI - 143L	
PROPRIEDADES	VALORES
PESO EQUIVALENTE DO ISOCIANATO	144,5
CONTEÚDO DE NCO POR PESO (%)	29,2
VISCOSIDADE λ 25°C (cP)	33,0
DENSIDADE λ 25°C (g/ml)	1,214
ACIDEZ (%)	0,002

Sua fórmula estrutural é:



Onde:

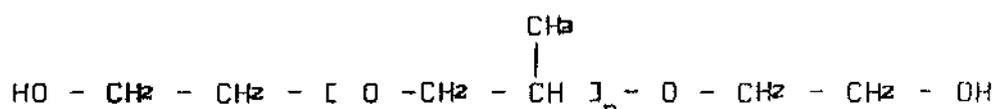


VORANOL 2110: especificação comercial do poliálcool poliéter, comercializado pela DOW Chemical Co. é um diol de peso molecular médio igual a 1000, que segundo as especificações do fabricante possui as seguintes características físico-químicas:

Tabela 3.2: Propriedades físico-químicas do polioli VORANOL 2110.⁽¹¹⁰⁾

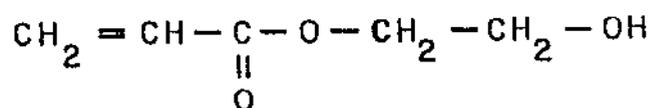
POLIOL VORANOL 2110	
PROPRIEDADES	VALORES
PESO MOLECULAR MÉDIO (g/gmol)	1000
CONTEÚDO MÁXIMO DE ÁGUA (%)	0,1
VISCOSIDADE À 25°C (cP)	172,0
DENSIDADE À 25°C (g/ml)	1,004
ACIDEZ (%)	101 - 115

Com fórmula estrutural mais provável, expressa por



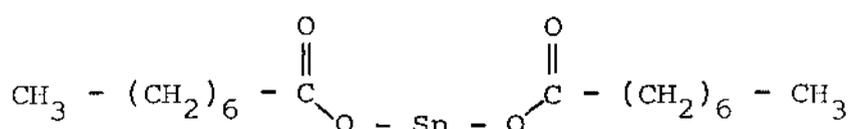
Sendo n uma média de aproximadamente 34.

2-Hidroxi-etil acrilato (2HEA): monômero monoacrilato de cadeia linear, com peso molecular 116, viscosidade à 15,5°C de 5,7 centipoises e densidade de 1,106 g/cm³. Reagente de grau analítico fabricado pela Polyscience, com fórmula estrutural:



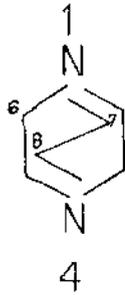
Octoato de estanho (OE): catalisador para espumas de poliuretanas. É fabricado pela Plasteng Indústria e Comércio do Brasil, com o nome comercial de Interstan B.

Sua fórmula química é:

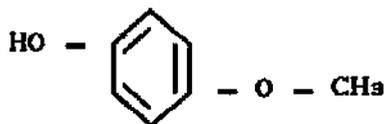


DABCO T-12: 2,4 diazabicyclo [2,2,2] octano, catalisador amínico fabricado pela Air Products & Chemicals.

Fórmula estrutural mais provável:



Para-metóxi fenol (PMF): inibidor de polimerização. Cristais levemente marrons, sem odor pronunciado. É usado como estabilizante do oligômero. Reagente de grau analítico fabricado pela Aldrich Chemical Company, com a fórmula estrutural:



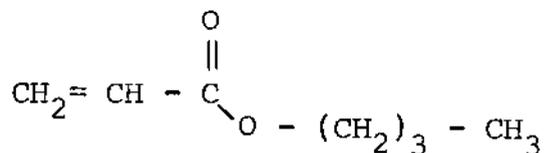
3.1.1.2 - REAGENTES UTILIZADOS NAS FORMULAÇÕES DAS RESINAS

MONÔMEROS ACRILATOS MULTIFUNCIONAIS

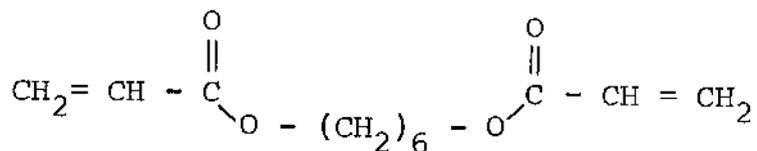
Os monômeros reativos acrilatados têm a dupla função de reduzir a viscosidade e fornecer pontos reativos extras de tal forma que iniciado o processo de fotopolimerização ocorra reticulação, e não apenas a formação de polímeros lineares. Os monômeros utilizados foram:

Mono-butil acrilato (MBA): monômero monofuncional, líquido incolor com densidade de $0,894 \text{ g/cm}^3$, massa molecular de $128,17 \text{ g/gmol}$ e ponto de ebulição entre 43 e 44°C , o que causa

certa dificuldade de manipulação; é pouco viscoso. é fornecido pela Aldrich. Sua fórmula estrutural é:

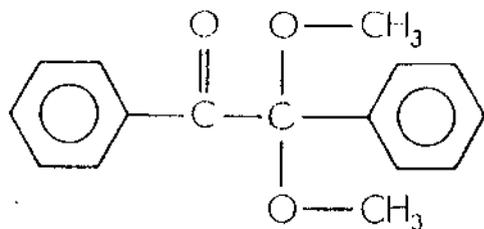


1,6 Hexanodiol diacrilato (HDDA): monômero difuncional, líquido incolor, de baixa viscosidade, entre 5 - 8 cP à 25°C, com densidade de 1,0 g/cm³. Seu peso molar é 226,17 g/gmol. Sua estrutura química é:



2HEA: já descrito anteriormente.

Fotoiniciador: o fotoiniciador 2,2 Dimetóxi - 1,2 - difenilacetofenona, foi o agente de cura utilizado dada a sua eficiência em iniciar a fotopolimerização de sistemas quimicamente insaturados, tais como os acrilatos e poliésteres insaturados. Reagente formado de cristais em pó, cuja coloração vai do branco ao amarelo claro. é fabricado e comercializado pela Ciba-Geigy Corp com o nome comercial de **IRGACURE 651**, com a fórmula estrutural:

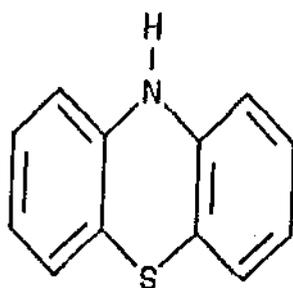


Apresenta as seguintes características, segundo o fabricante:

Tabela 3.3: Propriedades físico-químicas do IRGACURE 651^[110]

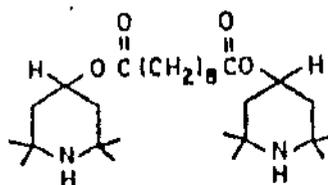
IRGACURE 651	
PROPRIEDADES	VALORES
PESO MOLECULAR (g/gmol)	256
DENSIDADE à 20°C (g/ml)	1,21
PONTO DE FUSÃO (°C)	64 - 67

Fenotiazina (FTZ): inibidor de polimerização térmica. Reagente de grau analítico fabricado pela Aldrich Chemical Company. Possui peso molecular de 199 e temperatura de fusão entre 180-185°C.^[120] Sua fórmula estrutural é:



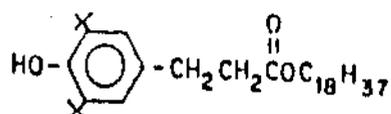
ESTABILIZANTES

TINUVIN 770 DF: amina estericamente impedida. Atua como estabilizante à luz UV, derivada do Bis (1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidínil) Sebacato. Comercializado pela Ciba-Geigy Corp. Apresenta a seguinte fórmula estrutural:



IRGANOX 1076: fenol estericamente impedido, com peso molecular de 531. Antioxidante primário doador de hidrogênio,

derivado do octadecil-3-((3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato. Fabricado pela Ciba-Geigy Corp. Com fórmula estrutural



3.2 - EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTAÇÃO

- Espectrofotômetro de infravermelho NICOLET, modelo 520 FT.
- Espectrofotômetro modelo MS 1500 Plus, marca COMCOR, fabricado pela empresa Macbeth.
- Balança analítica, fabricada pela empresa Oha Balança, modelo Júpiter SDP - 160.
- Cromatógrafo de permeação por gel, marca TOYO SODA, modelo HLC - 803A, com colunas do tipo ULTRASTYRAGEL.
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, modelo GEMINI 300, marca VARIAN.
- Reômetro de marca RHEOTEST 2.1, do tipo cilindros concêntricos.
- Equipamento para ensaio térmico dinâmico-mecânico, PL DM10, fabricado pelo PL 14 Laboratory.
- Aparelho 951 Thermogravimetric Analyzer fabricado pela Du Pont Instruments.
- Máquina de ensaio de tração do tipo universal MTS 810
- Aparato para a síntese dos oligômeros (fig. 3.1).

-Máquina de irradiação de ultravioleta de baixa intensidade (MIUVBI).

-Sistema de espaçador de resina e placa de vidro, para a preparação dos filmes.

-Eslufa de secagem e esterilização, de marca Olidef CZ-TH7000 THERMA, utilizada no envelhecimento térmico acelerado.

-Máquina de ensaio de tração universal INSTRON modelo 1130 com acessório para movimentação do substrato, placa de vidro, durante o ensaio de adesão a placa plana de vidro. O acessório é constituído de seis roletes, quatro na parte inferior que servem como esteira para a placa e dois na parte superior que servem como guia para o filme que está sendo descolado.

-Planímetro KOIZUMI KP - 27

3.3 - METODOLOGIA

3.3.1 - SÍNTESE DOS OLIGÔMEROS

Os oligômeros utilizados nas formulações foram preparados em laboratório tendo por base a metodologia apresentada por MALDONADO.⁽²⁾

A figura 3.1 apresenta o aparato de síntese utilizado

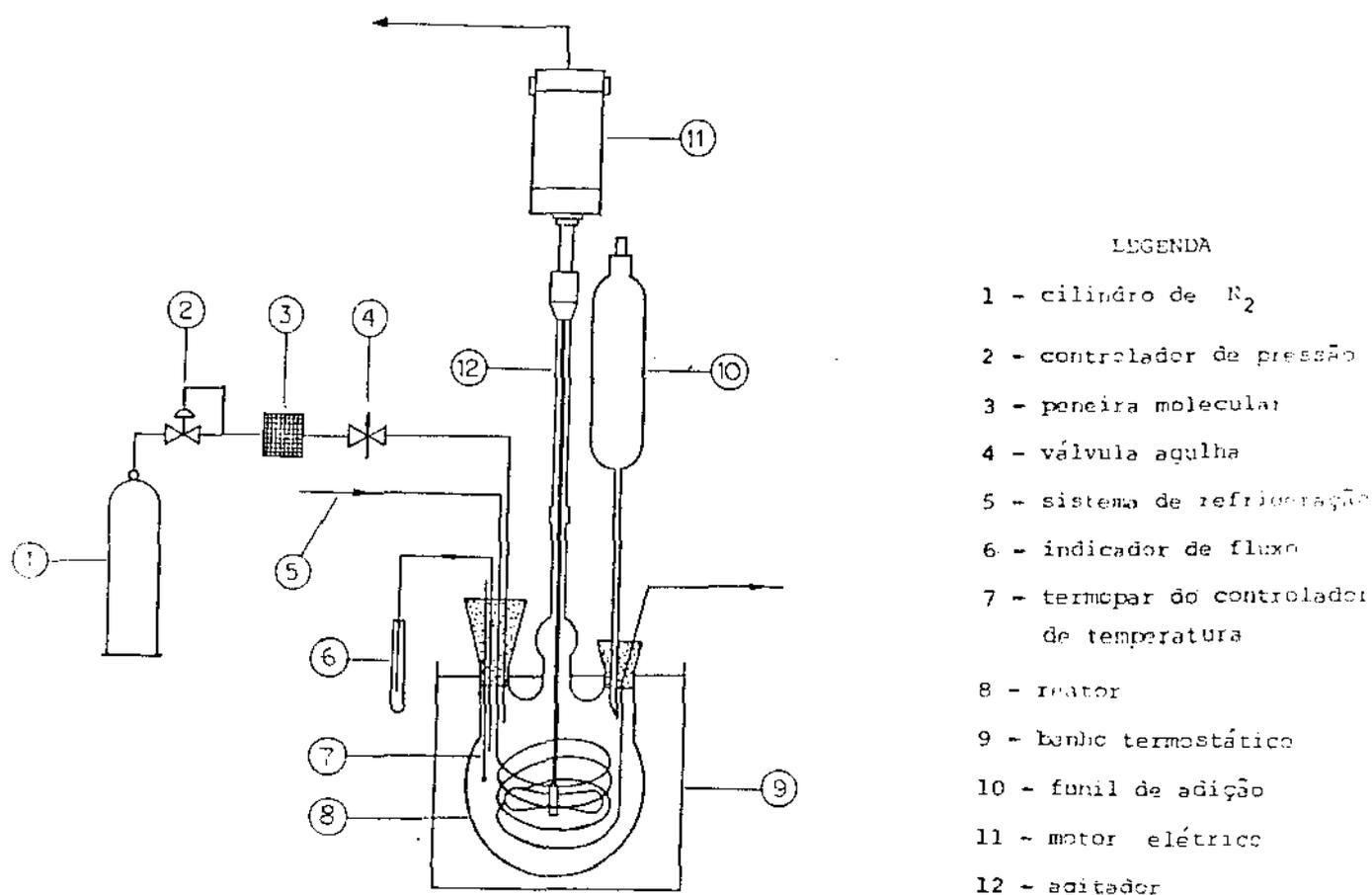


Figura 3.1: Aparato utilizado na síntese dos oligômeros.

Os oligômeros são obtidos através de duas etapas: da reação de um diisocianato com um poliol de elevada massa molecular forma um prepolímero com terminações isocianato e em seguida ocorre a acrilização das terminações que fornecerá as insaturações para a polimerização formando uma uretana.

Foram sintetizados dois tipos de oligômeros, variando o tipo de isocianato utilizado.

3.3.1.1 - SÍNTESE DO OLIGÔMERO ACRILATO DE URETANA - TD

Num reator com atmosfera de N_2 super seco e com agitação mecânica foi acrescentado TDI.

O sistema foi aquecido à $60^\circ C$ através de um banho termostático com controlador de temperatura.

Quando a temperatura atingiu o "set-point", começou-se a adicionar lentamente, de gota em gota, o poliol Voranol 2110, de forma a manter a temperatura constante.

Terminada a adição do poliol verificou-se o pH do meio.

Após três horas, adicionou-se lentamente 2-hidróxi - etil acrilato - 2HEA. Depois de adicionado o 2HEA esperou-se mais duas horas e então, foram acrescentadas 4 gotas de catalisador DABCO T-12. O meio permaneceu por mais 5 horas sob agitação, atmosfera desumidificada e temperatura constante de 60°C.

No final, retirou-se o aquecimento e adicionou-se o PMF, para estabilização da resina.

Após sua síntese, o oligômero foi acondicionado em recipientes plásticos e guardados à 25°C.

O controle de qualidade da resina é feito através da titulação de NCO livre, norma ASTM D 2572-70 reprovada em 1974, e por espectroscopia de infravermelho, para detectar a presença de grupos NCO e verificar o rendimento da reação.

Os reagentes utilizados, bem como suas proporções são apresentados na tabela 3.4 a seguir; para a síntese do oligômero resultante de um prepolímero com 5% de isocianato livre

Tabela 3.4: Reagentes utilizados na síntese do oligômero AU-TD.

OLIGÔMERO ACRILATO DE URETANA - TD (AU-TD)		
COMPONENTES	MASSA (g)	No. DE MOLES
VORANOL 2110	190,85	0,191
TDI	59,16	0,679
2HEA	17,61	0,152
DABCO T-12	0,054	—
PMF	0,1	—

3.3.1.2 - SÍNTESE DO OLIGÔMERO ACRILATO DE URETANA - MD

A síntese do acrilato de uretana - MD obedece a mesma sistemática da síntese anterior.

Durante a adição do catalisador DABCO T-12 a reação foi altamente exotérmica e foi necessário acionar o sistema de refrigeração do meio reacional.

Foi realizada uma outra síntese, utilizando 8 gotas de octoato de estanho como catalisador e a exotermicidade da reação foi mais baixa.

Foram realizadas várias sínteses variando a porcentagem de NCO livre do prepolímero. A síntese utilizada neste trabalho foi obtida a partir do prepolímero com 10% de NCO livre e catalisada por octoato de estanho, por apresentar viscosidade mais baixa.

Os reagentes e as suas proporções empregadas nesta síntese estão apresentados na tabela 3.5:

Tabela 3.5: Reagentes utilizados na síntese do oligômero AU-MD.

OLIGÔMERO ACRILATO DE URETANA - MD (AU-MD)		
COMPONENTES	MASSA (g)	No. DE MOLES
VORANOL 2110	126,67	0,127
MDI - 143L	129,34	0,427
2HEA	82,86	0,714
OCTOATO DE ESTANHO	8 gotas	—
PMF	0,1	—

3.3.2 - PREPARO DAS FORMULAÇÕES FOTOCURÁVEIS

A resina curável por ultravioleta é composta basicamente de oligômeros, monômeros reativos, fotoiniciador e fotoinibidor. Os oligômeros são compostos insaturados representando de 60% a 90% em peso da resina.

Foram preparadas quatro formulações: duas utilizando o oligômero AU-TD e duas com oligômero AU-MD.

As formulações foram feitas segundo o procedimento:

Foram dissolvidos o fotoiniciador, o fotoinibidor e os estabilizantes; quando a formulação continha estabilizantes, nos

monômeros, num béquer.

Em seguida foi adicionado o oligômero à esta mistura.

O conteúdo do béquer foi agitado vigorosamente durante no mínimo 20 minutos. Tomou-se o cuidado de só se processar a formulação à luz de lâmpadas incandescentes, na ausência de luz solar.

O produto da formulação permaneceu durante 24 horas à temperatura ambiente, no escuro absoluto, para serem liberadas as bolhas, e após este período foi guardado numa temperatura em torno de 0°C.

A composição das formulações é dada na tabela a seguir:

Tabela 3.6: Composição das formulações

COMPONENTES	% DOS COMPONENTES NAS FORMULAÇÕES			
	R-MD	R-MDA	R-TD	R-IDA
AU-TD	—	—	60%	60%
AU-MD	60%	60%	—	—
HDDA	22%	22%	22%	22%
MBA	11%	11%	11%	11%
2HEA	3%	3%	3%	3%
FENDIAZINA	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
IRGANOX 1076	—	0,1%	—	0,1%
TINUVIN 770 DF	—	0,1%	—	0,1%
IRGACURE 651	4%	4%	4%	4%

AU-TD: ACRILATO DE URETANA À BASE DE 2,4 DIISOCIANATO DE TOLUENO

AU-MD: ACRILATO DE URETANA À BASE DE DIFENIL DIISOCIANATO DE METILA

3.3.3 - PREPARO DOS FILMES

Os filmes foram preparados num sistema placa de vidro e espaçador de resina. A resina é colocada sobre a placa de vidro, tendo o cuidado de não deixar formar bolhas. O espaçador, com altura pré-calibrada para 250 µm, é passado sobre a resina, com uma velocidade de passagem dependente da viscosidade de cada formulação. Forma-se um filme sobre a placa que é levada à máquina de fotocura, onde é curado dando um filme de polímero termofixo, transparente e flexível.

3.3.4 - ENSAIO DE ENVELHECIMENTO TÉRMICO ACELERADO

Este método foi aplicado para avaliar a estabilidade térmica do polímero, abreviando o tempo de evidência dos processos degradativos.

Os filmes obtidos das quatro diferentes formulações, depois de condicionados por 4 horas em umidade relativa de 50% eram colocados em uma estufa a uma temperatura pré-estabelecida. Ficavam expostos isotermicamente à esta temperatura e eram feitas retiradas de amostras em quatro diferentes tempos de exposição.

Obteve-se assim, a uma mesma temperatura, materiais a cinco tempos de envelhecimento diferentes.

Foram determinados quatro ambientes diferentes de testes mostrados no quadro abaixo:

Tabela 3.7: Tempos e temperaturas adotados no envelhecimento térmico.

ENVELHECIMENTO TÉRMICO ACELERADO				
T (°C)	TEMPO DE EXPOSIÇÃO DOS FILMES (DIAS)			
50	7	14	28	35
100	7	14	28	35
125	4	6	8	14
150	2	4	6	8

Cada retirada correspondia a um conjunto de quatro amostras diferentes. Estas amostras eram mantidas à uma umidade relativa de 50%, durante no mínimo quatro horas para corte posterior dos corpos de prova para o ensaio mecânico.

3.3.5 - DESCRIÇÃO DOS PRINCIPAIS MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

3.3.5.1 - CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL (GPC)

Este método de separação é baseado em condições puramente físicas, pois é determinado pelo tamanho molecular da amostra e não por qualquer interação com o recheio da coluna. A coluna

cromatográfica é recheada com um material poroso inerte. O recheio da coluna que é o meio de separação, é constituído por géis duros e incompressíveis permitindo o uso de altas pressões no transporte do sistema líquido. O processo de separação se baseia em duas fases líquidas formadas pelo mesmo solvente: uma estacionária, o solvente puro nos poros do gel da coluna e uma móvel, a solução polimérica que flui ao longo da coluna. E o princípio de separação é a difusão das moléculas da solução polimérica para o solvente puro presente nos poros. Os géis são colocados dentro de colunas com diâmetro em torno de 9 mm e comprimento de 0,9 a 1,2 m.^[121] Os poros permitem fácil acesso às moléculas pequenas da amostra, mas restringe o acesso das moléculas grandes. Portanto, as moléculas menores terão um tempo maior para eluírem. Assim, as moléculas de soluto difundirão nos poros que têm um diâmetro maior do que o diâmetro dessas moléculas. Para duas moléculas tendo o mesmo peso molecular, a que for mais esférica será menor, preenchendo uma grande quantidade dos poros, sendo retida ao longo da coluna, e portanto elui por último.^[122] Um conjunto de colunas com recheios de diâmetros diferentes é conectado em série para obter melhor separação da amostra, especialmente se existe uma faixa de peso molecular ampla na amostra. O GPC é normalmente calibrado com uma série de polímeros lineares. Num cromatograma a área sob a curva reflete a quantidade de um componente, a posição no gráfico reflete o tamanho molecular. Um dos principais usos da cromatografia de permeação em gel é na análise de polímeros. O GPC é utilizado rotineiramente na determinação da distribuição de peso molecular, e para determinar qualquer variação na distribuição de peso molecular. É possível com a calibração, determinar a distribuição de peso molecular real e os pesos moleculares de componentes individuais do polímero. Assim, o GPC pode também ser utilizado como um instrumento de controle de qualidade da resina através da separação dos componentes da resina, segundo KALLENDORF et al.^[123]

3.3.5.2 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR)

Um espectro de infravermelho é um gráfico da razão de energia transmitida pela incidente à amostra versus a frequência. O espectro é característico da molécula e portanto uma correlação de pico a pico entre dois espectros é uma evidência excelente para

identificação do composto. Duas substâncias que produzem espectros de infravermelho idênticos são idênticas em muitas propriedades físicas. Embora o espectro seja característico do componente como um todo, muitos grupos funcionais dão bandas que dentro de certas faixas de frequências desconsideram as outras moléculas. Esta propriedade fornece assim, informação estrutural sobre o composto desconhecido.

A interpretação de um espectro requer habilidade, pois as bandas podem ser mascaradas por superposição com outras bandas e a posição pode ser levemente mudada por outros grupos funcionais. A principal desvantagem da espectroscopia de infravermelho é que é difícil obter informações quantitativas precisas.

Espectroscopia de infravermelho é muito útil para a química de revestimentos como instrumento de controle de qualidade.^[123]

O espectro eletromagnético pode ser medido através de sua frequência, ν , ou do comprimento de onda, λ . O comprimento de onda varia entre 2,5 a 50 μm e o número de onda, $\bar{\nu}$, que é definido como o inverso do comprimento de onda, varia entre 4000 a 200 cm^{-1} para a região do infravermelho.

De acordo com o exposto por ALPERT et al.^[124], PARIKH et al.^[125] e SILVERSTEIN et al.^[126] quando a energia do infravermelho é absorvida pela molécula, os átomos, que estão unidos por ligações químicas, irão vibrar ao longo destas; enquanto que a molécula como um todo entrará em movimento rotacional. A possibilidade de os dois eventos ocorrerem dependerá do nível de energia de radiação e das energias vibracional e rotacional da molécula em questão.

Cada grupo funcional tem sua frequência de vibração característica. Portanto, quando uma radiação de frequência determinada e característica é absorvida por um grupo que vibra na mesma frequência, este fenômeno é quantizado.

Quando a absorção é quantizada, é possível observar no espectro vibracional a presença de bandas bastante características de cada vibração.

As medidas espectrométricas são comumente expressas em termos da lei de absorção de Lambert-Beer:

$$I / I_0 = e^{-\epsilon CL}$$

(15)

Onde: I = intensidade de energia transmitida
 I_0 = intensidade de energia incidente
 ϵ = coeficiente de absorção molar
 C = concentração de espécies absorvedoras [mol/l]
 L = espessura da amostra [cm]

Uma forma mais usual da equação (29) para medir a intensidade das bandas, é expressa em termos de Absorbância (A) e Transmitância (T). A Transmitância é dada por:

$$T = I/I_0 \quad \text{ou} \quad T(\%) = (I/I_0) \times 100 \quad (27)$$

A Absorbância é definida por:

$$A = \text{Log}_{10} (1/T) = \text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon CL \quad (28)$$

3.3.5.2.1 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Análises vibracionais de polímeros fornecem informações de três características estruturais: composição química, estrutura configuracional e conformacional e forças interatômicas associadas ou com a valência de ligação ou com interações intermoleculares. Há cerca de 10 anos, espectroscopia de infravermelho era realizada principalmente com instrumentos dispersivos e a sensibilidade limitada era uma importante restrição desta técnica na análise de pequenas variações em sistemas poliméricos. Com o advento da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, numerosos problemas no campo de caracterização polimérica ficaram bastante acessíveis, levando em conta um aumento na razão sinal/ruído, passagem de energia mais alta, capacidade de processamento de dados e rapidez de varredura: um espectro inteiro pode ser obtido em poucos segundos. A possibilidade de obter um espectro de alta qualidade em poucos segundos abre toda uma área nova de investigação que não seria possível sem a ajuda de um sistema interferômetro. O instrumento básico da espectroscopia (FTIR) é o interferômetro de Michelson, apresentado na figura 3.3.

Ele consiste de dois espelhos, um estacionário e o outro móvel, em ângulos retos um em relação ao outro, e um decompositor de raio biseccionando o ângulo entre os dois espelhos. A radiação incidente é parcialmente transmitida ao espelho móvel. Depois da reflexão destes espelhos, os dois raios retornam ao decompositor, de raios onde eles recombinaem e interferem. De fato, 50% do raio que entra, retorna ao longo do mesmo percurso e não pode ser observado.

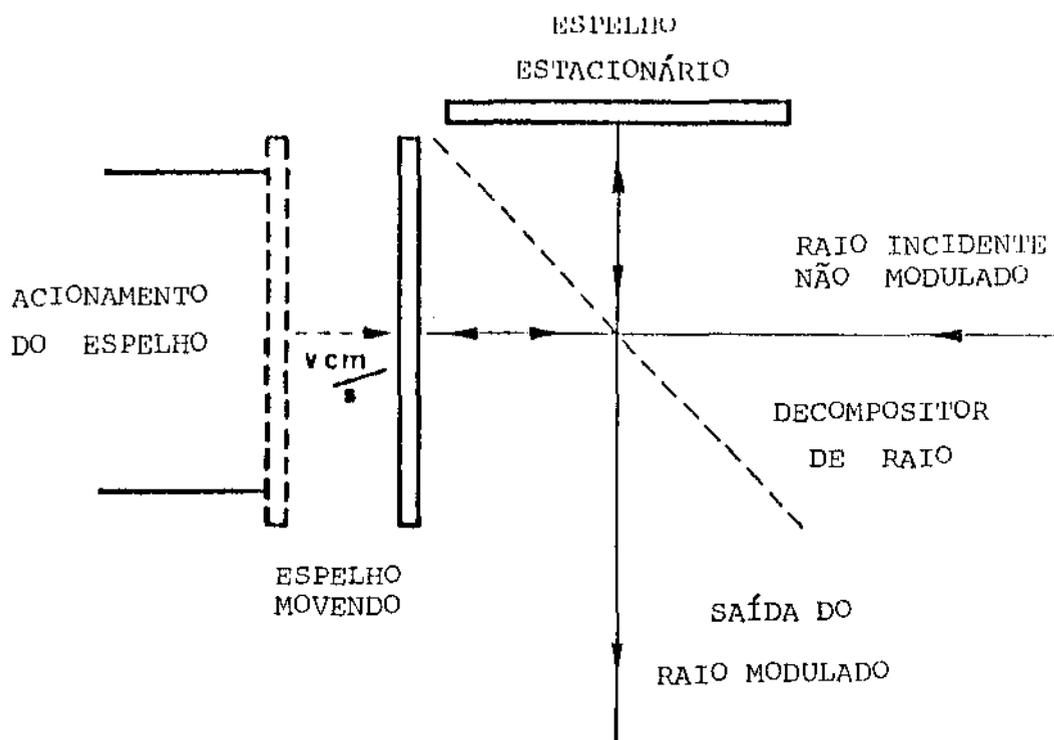


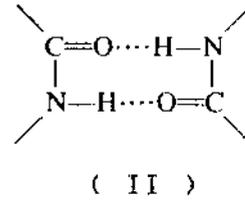
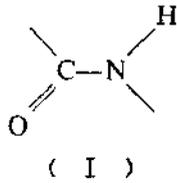
Figura 3.2: Diagrama do Interferômetro de Michelson.

JASSE^[127] apresenta algumas aplicações do FTIR a sistemas poliméricos, tais como: estudos de variações nas estruturas conformacionais em polímeros cristalinos,^[128] investigação da compatibilidade de vários polímeros para produzir blends, verificação da transformação química e degradação de polímeros; a técnica de subtração da absorbância permite a determinação do espectro para cada espécie pura.

Na figura 3.3 está mostrado um estudo espectroscópico da formação de espumas de poliuretano. Os isocianatos ($-N=C=O$) apresentam uma banda de absorção em 2280 cm^{-1} e a formação de uretano acusa o aparecimento da ν de $C=O$ através do aparecimento

da banda de absorção em 1725 cm^{-1} e das bandas amida I e amida II entre 1500 e 1600 cm^{-1} .

O aparecimento de duas bandas de absorção das amidas é atribuído às formas (I) e (II) mostradas abaixo.^[129]



A região carbonila de muitas amidas também mostra duas bandas.

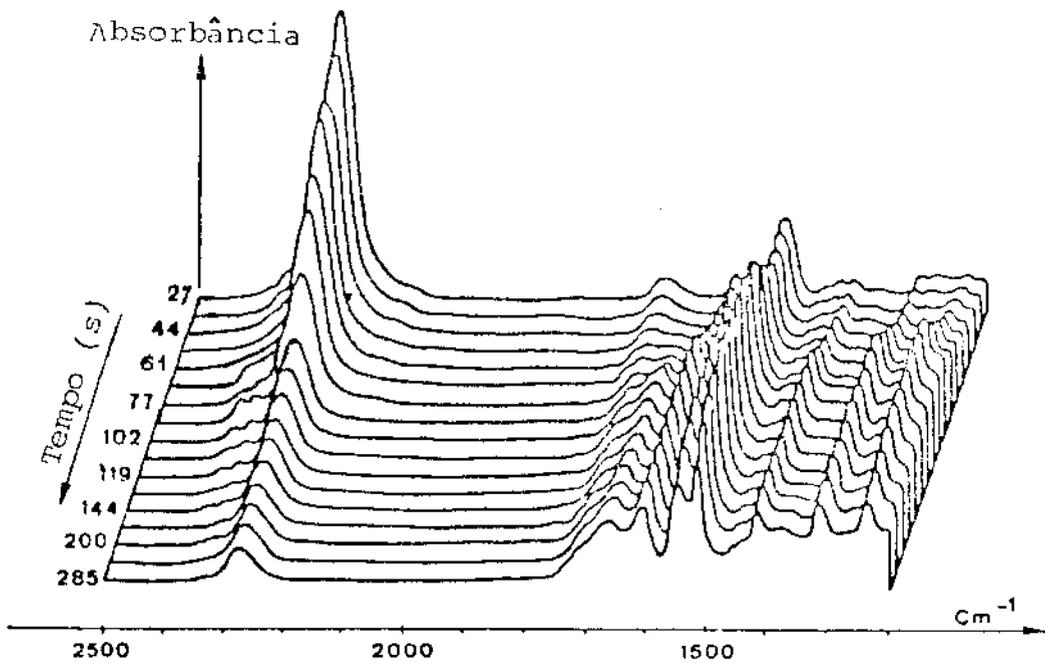


Figura 3.3: Estudo espectroscópico FTIR da formação de espumas de poliuretano.^[130]

3.3.5.3 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR)

O fenômeno de NMR é observável porque certos núcleos comportam como diminutas barras magnéticas. Os mais importantes são os ^{12}C , ^1H e ^{31}P e eles todos ressonam em regiões diferentes, próprias de suas diferentes razões giromagnéticas características. Os núcleos orgânicos comuns, não têm estas propriedades magnéticas e não interferem com as observações nos prótons. Uma consideração importante é que o deutério não tem propriedades magnéticas nesta faixa também. Isto tem duas consequências: (1) solventes com

deutério podem substituir o hidrogênio sem acusar nenhum sinal próprio; e (2) a substituição de certos hidrogênios em moléculas-testes por deutério, acusa seus sinais ao desaparecer, o que permite que tais hidrogênios sejam localizados comparando o espectro de compostos com e sem deutério.

Se um próton é colocado num campo magnético uniforme, ele pode tomar uma das duas orientações em relação ao campo: orientação de baixa energia em que o magneto nuclear está alinhado com o campo, e uma orientação de alta energia, em que está alinhado contra o campo.

A transição entre estes dois estados de energias pode ser produzida pela absorção de um quantum de energia de radiação eletromagnética adequada $h\nu$. Ela produz energia da ordem de 10000 Gaus, necessária para lançar para níveis mais altos o magneto nuclear; o espectro eletromagnético fornece esta energia em faixas de frequência.

MUDANÇA QUÍMICA: ⁽¹³¹⁾

O espectro de ressonância de próton, se apresenta como uma série de picos em várias frequências relativas àqueles de compostos padrões. A posição do pico em relação ao padrão é chamado de *mudança química* e reflete a mudança em ambiente magnético do próton em relação ao próton no padrão. A intensidade do pico em uma dada mudança química indica o número de prótons de ambiente idêntico que têm a mesma mudança química. A intensidade é expressa pela área sob o pico. As mudanças químicas são expressas em unidades de frequência. Ela pode ser expressa por $\Delta\nu = \nu - \nu_0$, diferença entre a frequência do próton (ciclos/s) e a frequência do padrão (ν_0).

Mudanças químicas expressas em ciclos por segundo ($\Delta\nu$) são uma função do campo magnético e da frequência de entrada usado no instrumento e, sendo assim, são diferentes. É mais comum utilizar unidades que se cancelam com a frequência do instrumento. Tais unidades são adimensionais e são função apenas do próton na molécula. Os dois tipos mais comuns são:

$$\text{unidade } \delta^* = (\nu - \nu_0) / \nu_0$$

$$\text{unidade } \tau^* = 10 - \delta^*$$

Onde: ν = frequência observada do próton, (ciclos/s)
 ν_0 = frequência do padrão, (ciclos/s)
 ν_0 = frequência de entrada do instrumento, (megaciclos/s)

A maior dificuldade em se obter bons espectros de NMR está em se obter campo homogêneo na região da amostra. E se uma amostra de material é excessivamente pequena; para evitar maus resultados, devem ser feitas repetidas varreduras.

3.3.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS OLIGÔMEROS

O oligômero AU-MD sintetizado é uma resina de coloração levemente amarela, bastante pegajosa (verificação tátil) e altamente viscosa.

O oligômero AU-TD é uma resina incolor com viscosidade inferior à do oligômero AU-MD e menos pegajosa que o AU-MD

3.3.6.1 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi a análise utilizada para detectar a presença de grupos isocianatos, provenientes do MDI e do TDI, não reagidos durante a síntese dos oligômeros. O grupo isocianato apresenta uma banda de absorção característica em 2280 cm^{-1} , esta banda é facilmente detectável através de um espectrofotômetro com transformada de Fourier.

Após a síntese do oligômero, prepararam-se vários filmes em placas de KBr. Estes filmes foram utilizados na análise.

A faixa de análise do espectro varreu uma região de 4000 a 400 cm^{-1} , sendo que a banda de interesse era a que correspondia ao grupo isocianato.

Esta técnica espectrométrica forneceu dados sobre o rendimento da reação. Os oligômeros que apresentaram uma porcentagem de isocianato considerada alta foram descartados, pois além do isocianato ser tóxico, isto indica que a reação não foi completa.

3.3.6.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR)

Esta análise estrutural serviu para identificar as insaturações presentes nos oligômeros e monômeros.

Foram tirados espectros de NMR dos dois oligômeros e de dois monômeros utilizados nas formulações: HDDA e MBA.

Cerca de 1 mg das amostras foi dissolvido em solvente deuterado CDCl_3 e a solução resultante foi transferida para o tubo da amostra, tendo um diâmetro interno de aproximadamente 4 mm. Uma pequena porcentagem de substância-referência foi acrescentada à solução. O tubo da amostra foi colocado no espectrômetro, e procederam-se as análises utilizando as técnicas ^{13}C e ^1H .

3.3.6.3 - ÍNDICE DE IODO

Este ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 1959-69 (reaprovada em 1974). Esta metodologia forneceu um valor numérico que corresponde ao número de centigramas de iodo absorvidas por grama de amostra, o que deu uma idéia da concentração de insaturações nas amostras. Este teste consistiu em uma titulação de amostras dos oligômeros AU-TD e AU-MD e dos monômeros MBA e HDDA.

3.3.6.4 - DETERMINAÇÃO DAS VISCOSIDADES DOS OLIGÔMEROS

As viscosidades dos oligômeros foram determinadas no reômetro Rheotest 2.1, é um viscosímetro rotacional, que consiste de dois cilindros concêntricos sendo o exterior, o copo, onde se coloca o fluido. Foram aplicadas rotações, sendo obtidas leituras de deflexões que forneceram a taxa de deformação $\dot{\gamma}$ (1/s) e tensão τ (dina/cm²). A partir desses valores, através de ajustes a modelos reológicos foram determinadas as viscosidades das amostras. Na determinação dos parâmetros reológicos foi utilizado o método de Yang e Krieger.^[132]

3.3.6.5 - DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR DOS OLIGÔMEROS ATRAVÉS DE CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

A cromatografia de permeação em gel das amostras foi realizada

em cromatógrafo TOYO SODA HLC 803A, utilizando colunas do tipo ULTRASTYRAGEL de 300 mm x 7,8 mm com limite de exclusão de 10^3 a 10^5 Å, temperatura de 21°C e utilizando soluções de 0,2% das amostras em tolueno. As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno de distribuição estreita.

Foram obtidos \bar{M}_n e \bar{M}_w dos dois oligômeros.

3.3.6.6 - DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE NCO LIVRE NO OLIGÔMERO ATRAVÉS DA TITULAÇÃO

Para detectar a presença de NCO livre nos oligômeros, amostras de 1 grama do oligômero, eram dissolvidas em reagentes e titulada. Procedeu-se este ensaio segundo a norma ASTM D 2572-70 reprovada em 1974.

3.3.7 - DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS NA ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

Na literatura encontram-se vários estudos da relação estrutura/propriedade de revestimentos poliméricos através de métodos térmicos, dinâmico-mecânicos e térmicos dinâmico-mecânicos.^(114,123,124)

3.3.7.1 - ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

Pela técnica dinâmico-mecânica aplica-se uma pequena deformação mecânica oscilatória em um sólido ou líquido viscoelástico e resolve a tensão em componentes real e imaginário, permitindo detectar as mudanças principais no estado de movimento molecular quando é percorrida uma faixa de temperatura. É uma poderosa técnica de estudar o efeito, não somente de estrutura molecular, mas também da fase morfológica, nas propriedades físicas de polímeros.

As técnicas dinâmico-mecânicas fornecem medidas quantitativas das variações do módulo durante transições termodinâmicas de 1ª ordem (por exemplo: fusão e cristalização). Resolução de transições vitreas (T_g) é muito pobre por DSC/DTA, particularmente em caso de componentes mínimos e a detecção de transições secundárias é

impossível. De acordo com WETTON^[135] o método dinâmico-mecânico detecta relaxações tais como o processo de transição vítrea (T_g), com uma sensibilidade maior que DSC/DTA por um fator de aproximadamente 1000. O teste dinâmico-mecânico mede a resposta do material a uma tensão senoidal ou outra tensão periódica. Uma vez que a tensão e o alongamento não estão em fase, duas quantidades podem ser determinadas: o módulo e um ângulo de fase.

MÓDULO DINÂMICO

Quando uma tensão senoidal é aplicada a um sólido perfeitamente elástico; a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão. Quando a deformação é um alongamento, obtém-se o módulo dinâmico de Young (E^*) que é dado basicamente como: (amplitude da tensão)/(amplitude do alongamento). Na deformação por cisalhamento obtém-se o módulo de rigidez (G^*). Todavia, quando alguns movimentos moleculares internos estão ocorrendo na mesma faixa de frequência da tensão aplicada, o material responde de um modo viscoelástico e a resposta da deformação fica atrás da tensão. Sob estas condições é conveniente definir um componente completamente elástico e um componente completamente viscoso da deformação. O componente de armazenagem do módulo dinâmico de Young (E') é então (amplitude do componente da tensão em fase)/(amplitude da deformação), e o componente de perda (E'') é (amplitude do componente de tensão fora de fase)/(amplitude da deformação). O ângulo que reflete o intervalo de tempo entre a tensão aplicada e o alongamento é δ , e é definido por uma razão chamada fator de dissipação, a tangente de perda; que é um termo adimensional de relaxação e é a razão de perda de energia (dissipada como calor) por ciclo pela energia máxima armazenada no material durante um ciclo de oscilação.

$$(\tan \delta) = E''/E' \quad (28)$$

NIELSEN^[136] apresentou a seguinte notação em termos do módulo de Young:

$$E^* = E' + i E'' \quad (29)$$

Onde: E^* = o módulo complexo
 E' = parte real do módulo

$$E'' = \text{parte imaginária do módulo}$$

$$i = \sqrt{-1}$$

Para pequenas e médias relaxações, E' é o mesmo que o módulo de Young medido por outros testes na mesma escala de tempo. O fator de perda E'' é diretamente proporcional ao calor dissipado H por ciclo que é dado por:

$$H = \pi E'' y_0^2 \quad (30)$$

Onde: y_0 = máximo valor de alongamento durante um ciclo

A relaxação é frequentemente expressa em termos de quantidade convencionalmente obtida com o tipo de instrumento usado. Uma vez que existem vários instrumentos, há vários termos de relaxação de uso comum como: o decremento logarítimo Δ , meia espessura do pico de ressonância, capacidade específica de relaxação ψ , resiliência R^H e decibéis de relaxação, dB.

Uma das mais importantes propriedades de polímeros é seu comportamento térmico. O conhecimento desse comportamento é essencial à seleção das condições de processamento e fabricação e também à completa caracterização das propriedades físicas e mecânicas do material, e para a seleção do seu uso final apropriado. As propriedades dependentes de temperatura de polímeros sofrem suas maiores mudanças em um dos dois pontos de transição: para polímeros cristalinos (T_m) e para polímeros amorfos (T_g). A T_g é interpretada como a temperatura do início do movimento em larga escala dos segmentos da cadeia molecular. A baixíssimas temperaturas, perto do zero absoluto, os átomos da cadeia sofrem apenas um movimento vibratório de baixa amplitude em torno das posições fixas. À medida que a temperatura se eleva, tanto a amplitude como a natureza cooperativa destas vibrações entre átomos vizinhos aumenta, até uma transição bem definida, T_g , o movimento segmental é possível, e o material se torna com consistência de couro ou borrachoso. Acima de T_g , os segmentos de cadeia podem sofrer movimento de rotação, translação e de difusão, e com aumento suficiente ($T_g + 100^\circ\text{C}$) o material se torna líquido com alta viscosidade. Propriedades mecânicas mostram profundas variações na região de transição vítrea. Por esta razão T_g pode ser considerada a característica mais importante do polímero tanto quanto as propriedades mecânicas.

A T_g é geralmente medida por experimentos que correspondem a tempo de escala de segundos ou minutos. Se o experimento é feito mais rapidamente, isto é, em escala de tempo menor, a T_g aparente é um valor mais alto. Se a escala de tempo é aumentada, a T_g aparente é um valor mais baixo. Portanto, medidas de valores de T_g não é um valor constante, pois muda com o tempo de medida experimental. Para polímeros típicos, uma variação no tempo de escala de fator 10 vezes maior leva à uma variação de T_g em 7°C . A natureza real da transição vítrea não é clara, e há muitas teorias conflitantes. Embora a natureza teórica seja sujeita a debate, a importância prática de T_g não é discutida.

3.3.7.2 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica tem sido muito utilizada para estudar os processos degradativos em polímeros. Os mecanismos de reação e cinética são elucidados deste modo, e testes de envelhecimento acelerado são desenvolvidos com o uso de TGA para prever a estabilidade térmica de uma grande variedade de polímeros.

Termogravimetria envolve medidas dinâmicas ou mudanças de peso numa amostra em função da temperatura. Um ensaio de TGA numa amostra de material não degradado, normalmente exibe etapas de perda de peso correspondentes a vários estágios da degradação da substância original, mais as perdas de peso correspondentes a reações secundárias de produtos da degradação inicial. Em uma dada temperatura T_x , a taxa de perda de peso é função da quantidade de material remanescente, da natureza e quantidades relativas de produtos da degradação presentes.

Se uma amostra de material foi submetida à degradação térmica e faz-se uma corrida de TGA no material degradado, a taxa de perda de peso em T_x é ainda uma função da quantidade de material original remanescente e a atividade dos produtos de degradação. Todavia, há menos material original presente, pois já houve quebras de ligações antes. Se os produtos dessa quebra primária de degradação são relativamente inertes, eles podem exercer um efeito de amortecimento na taxa por causa dos efeitos de diluição, e o resultado será uma taxa de perda de peso mais lenta. Por outro lado, se os produtos mais importantes dessa quebra são reativos, um aumento na sua concentração devido à degradação anterior pode levar a um aumento na taxa de perda de peso para a espécie degradada. Desse

modo, uma mudança definida na taxa de perda de peso será observada em material degradado.

Os índices de TGA, são um parâmetro muito útil para avaliar a degradação térmica de polímeros, e têm uma precisão de 5 a 10% em graus de estimativas de degradação térmica.

O modo mais comum de operação é aquecer a amostra em um forno com taxas de aquecimento de 5 a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, numa atmosfera inerte. O instrumento utilizado é uma termobalança que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, o mais comum é o *DU PONT 950 Thermogravimetric Analyzer*.^[127,128]

3.3.7.3 - COLORIMETRIA

Colorimetria é a ciência da medição e designação sistemática das cores. Sua utilização se deve à necessidade de um sistema preciso de medição de cores para identificar, reproduzir e/ou padronizar as diferentes cores existentes.

Luz é uma faixa estreita de energia eletromagnética que se estende de 380 nm a 760 nm.

Cor é o efeito das ondas de luz refletidas ou absorvidas pelos objetos, e depende da fonte de luz sob a qual é observada.

O instrumento utilizado para a medição de cores foi o espectrofotômetro modelo MS 1500 PLUS, marca COMCOR. O espectrofotômetro fornece o comprimento de onda de cada unidade de energia radiante de todo o espectro visível. Os dados de energia espectral fornecidos podem ser utilizados para calcular a cromaticidade C.I.E. de uma cor.

O sistema C.I.E., sistema de medição de cor do Comitê Internacional de Iluminação, relaciona a combinação de cor, através da mistura das cores primárias; vermelho, verde e azul; que são chamadas de valores tristimulus, com os valores espectrométricos de reflectância, emissão, ou transmissão de cada comprimento de onda.

Para designar a cromaticidade de uma cor no Sistema C.I.E., calcula-se os valores espectrométricos através dos valores das cores primárias e o cálculo resultante representará a quantidade de cada uma destas cores necessárias para produzir para o observador padrão a cor do espectro a este comprimento de onda.

Os valores tristimulus são designados pelas letras maiúsculas X, Y e Z e são utilizados para calcular as coordenadas cromáticas de uma determinada cor, onde o valor Y é também o fator de

luminosidade (X = vermelho, Y = verde e Z = azul).

As coordenadas cromáticas de uma cor representam as X , Y e Z relativas de cada uma das cores primárias presentes. Os valores utilizados para designar tais coordenadas são expressos pelas letras minúsculas x , y e z (x = vermelho, y = verde e z = azul)

A C.I.E. adotou em 1976 duas formas de diferença de cores e espaços relacionados de cor, a que deu o nome de CIELAB e CIELUV.

CIELUV é aplicado no campo das fontes luminosas e na indústria têxtil e o CIELAB tornou-se o padrão em alguns países industrialmente desenvolvidos.^[139]

Estes sistemas são significativamente melhores para a descrição de cores e das diferenças destas, pois são mais uniformes e mais próximos daquilo que se vê, que é denominado quantidade psicométrica. A explicação gráfica do sistema CIELAB está mostrada na figura 3.4.

A equação CIELAB apresenta as seguintes variáveis:

C^* = diferença de luminosidade

A^* = diferença do vermelho (+) verde (-)

B^* = diferença do amarelo (+) azul (-)

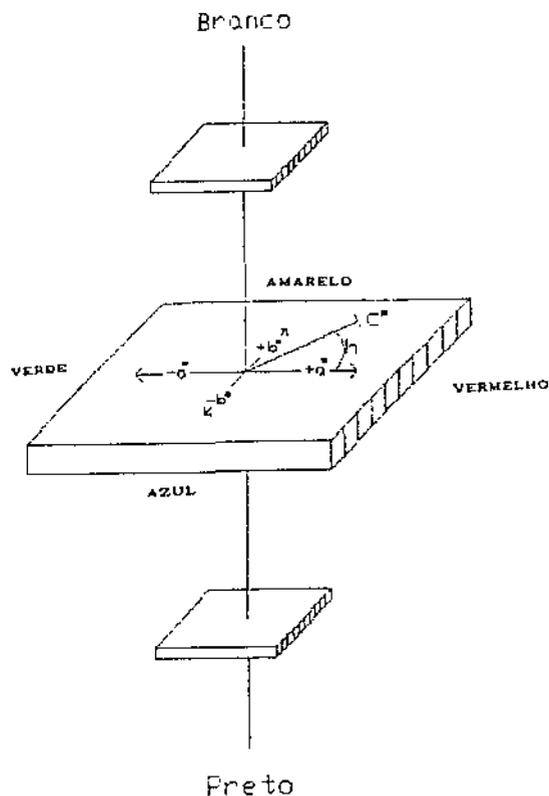


Figura 3.4: Representação gráfica do sistema CIELAB.^[140]

3.3.7.4 - ENSAIOS MECÂNICOS

A crescente utilização dos materiais poliméricos tem sido justificada pela obtenção de propriedades mecânicas desejadas a um custo adequado. Torna-se necessário portanto, o conhecimento do comportamento mecânico de um determinado polímero e dos fatores estruturais que podem alterá-lo.

Os materiais poliméricos podem variar desde borrachas macias a sólidos duros ou rígidos. Um grande número de fatores estruturais podem influenciar o comportamento mecânico destes, tais como: peso molecular, reticulações e ramificações, cristalinidade e morfologia cristalina, copolimerização, plastificação e orientação molecular, entre outros; e também os fatores ambientais, como: temperatura, pressão, tempo, frequência, tipo e taxa de deformação, tensão e amplitude de deformação, história térmica e natureza da atmosfera ambiental.^[130]

Existe uma grande variedade de testes e instrumentos para determinação das propriedades mecânicas dos polímeros, porém a maioria destes, são muito específicos e não padronizados. Os mais utilizados encontram-se padronizados tornando possível a comparação e reprodução de resultados, mesmo quando realizados em lugares e equipamentos diferentes.

3.3.7.4.1 - ENSAIO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Neste ensaio o corpo de prova é submetido ao esforço da tração, que tende a alongá-lo, e respectivamente, tensioná-lo até a ruptura. O corpo de prova fixado nos cabecotes da máquina é alongado a uma taxa de deformação constante, produzindo, desta forma, forças longitudinais que são controladas no medidor de carga da mesma.^[141]

Obtém-se, desta maneira, uma curva de Força versus Deformação. A partir desta curva obtém-se a curva de Tensão versus Porcentagem de Alongamento. Esta conversão de força em tensão é utilizada para que haja independência das dimensões do corpo de prova. A tensão é então apresentada como:

$$\sigma = F/S_0$$

(21)

Onde: F = força;

S_0 = área da secção transversal inicial

Pelo mesmo motivo, utiliza-se o Alongamento Percentual em substituição ao Alongamento Total:

$$Y = (\Delta L / L_0) \times 100 [\%] \quad (30)$$

Onde: L_0 = comprimento inicial do corpo de prova

ΔL = variação do comprimento do corpo de prova

Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros nos ensaios de Tensão-Deformação são: o Módulo Elástico, a Tensão e a % de Alongamento no Escoamento, além da Tensão e da % de Alongamento na Ruptura.

O comportamento do material polimérico durante o ensaio de tração é reproduzido com bastante clareza num diagrama tensão x % de Alongamento.

A terminologia utilizada para testes de tensão é apresentada na figura 3.5.

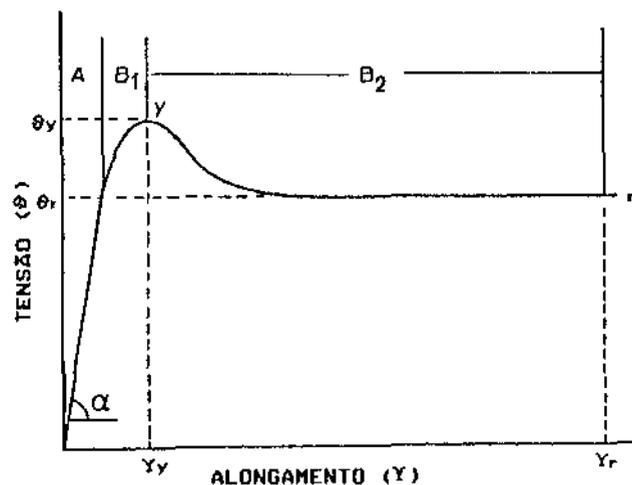


Figura 3.5: Curva tensão versus alongamento e suas terminologias

Existem três zonas de diferentes comportamentos do corpo de prova durante o ensaio.

ZONA A: representa o comportamento elástico do corpo de prova. Nesta região, a tensão e o alongamento são diretamente proporcionais e portanto, é válida a lei de Hooke.

$$\sigma = E \times Y' \quad \text{ou} \quad E = \frac{\sigma}{Y'} \times 100 \quad [\text{N/mm}^2] \quad (3.1)$$

O Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young, E, é calculado pela inclinação da reta, e pode ser definido como sendo a tensão necessária para um alongamento percentual de 100% na zona elástica.

ZONA B₁: representa o comportamento plástico do corpo de prova e alongamento uniforme. Nesta região, o alongamento cresce muito mais rápido do que na zona elástica e o corpo de prova deforma-se mantendo o volume constante.

ZONA B₂: representa o comportamento plástico do corpo de prova e alongamento não uniforme.

Após atingir a tensão máxima no ponto y, a curva entra em declínio. O alongamento deixa de ser uniforme, e fica restrito ao lugar da estrição, onde a secção se reduz rapidamente até a ruptura.

Na figura 3.5, y é denominado Ponto de escoamento e r é o Ponto de Ruptura; σ_y e σ_r referem-se às tensões, e Y_y e Y_r aos alongamentos percentuais nos respectivos pontos.

3.3.8 - ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.3.8.1 - ENSAIO DO GRAU DE CURA

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D 1239. O ensaio teve como objetivo determinar a porcentagem de conversão da formulação irradiada com luz ultravioleta em polímero termofixo. Um bom valor do grau de cura gira em torno de 96%. Foram realizados ensaios para filmes curados sob atmosfera de N₂ e sob atmosfera ambiente. A partir dos dados obtidos foi estipulada a dose de radiação UV para a cura dos filmes.

3.3.8.2 - DETERMINAÇÃO DAS VISCOSIDADES DAS FORMULAÇÕES

As viscosidades das formulações foram estabelecidas empregando

o reômetro Rheotest 2.1. As formulações apresentaram viscosidades tal que possibilitaram o controle da espessura do filme, uma vez que os monômeros utilizados funcionam como diluentes. Procurou-se obter as viscosidades das formulações como método de verificar se estavam dentro da faixa desejada para recobrimento em fibras ópticas.

3.3.8.3 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DOS FILMES

A análise de infravermelho de filmes foi feita utilizando celas de KBr. Os filmes com uma espessura máxima, em torno de $10 \mu\text{m}$, foram curados sobre as celas de KBr, que depois eram submetidas à análise. Com esta análise verificava-se a presença de resíduos de NCO livre nos filmes.

3.3.8.4 - ENSAIO MECÂNICO

Este ensaio foi feito segundo a norma ASTM D 1708 do ano de 1984, numa máquina de ensaio de tração do tipo universal MTS 810. Os corpos de prova foram cortados utilizando um vazador dimensionado, segundo a norma supracitada. A forma do corpo de prova está mostrada na figura 3.6.

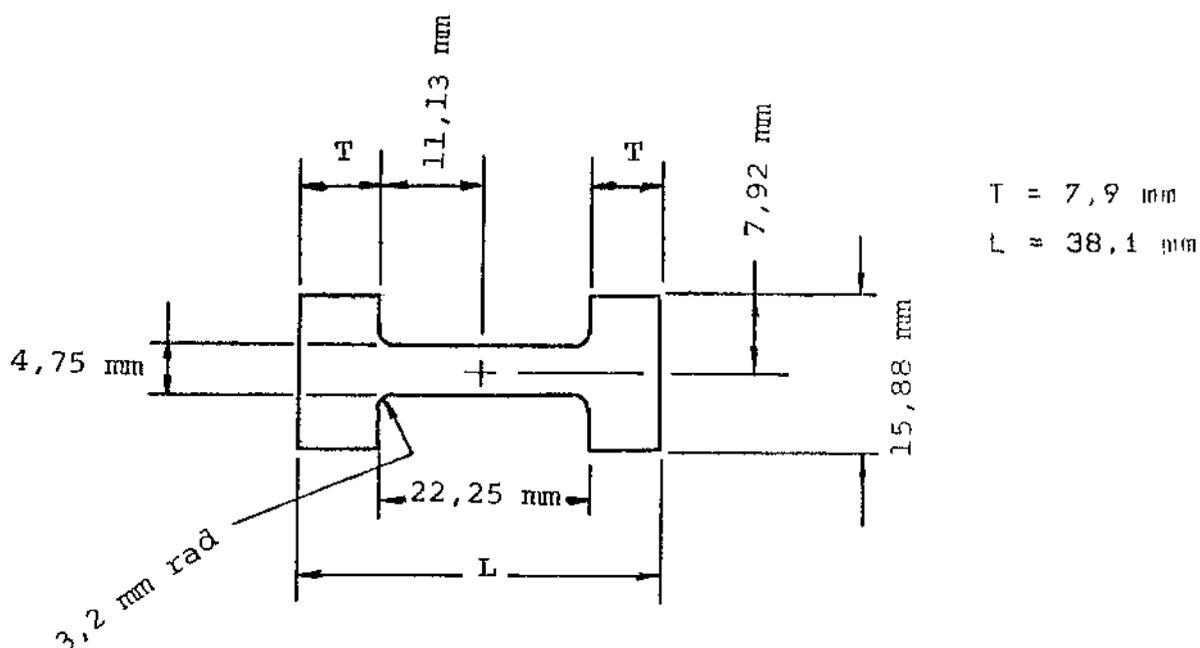


Figura 3.6: Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio mecânico de filmes.

Os testes mecânicos foram realizados à 25°C, a uma taxa de afastamento das garras de 0,1 cm/min e a carga aplicada de 50 gf/cm².

A partir das curvas obtidas, tensão x deformação foram calculados os valores das seguintes propriedades: módulo de elasticidade à 2,5%, tensão de ruptura e alongamento na ruptura.

Foram testados 3 corpos de prova para cada amostra que forneceram boa reprodutividade.

3.3.8.5 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os ensaios de análise termogravimétrica foram realizados num aparelho 951 Thermogravimetric Analyzer da Du Pont Instruments.

A análise termogravimétrica consistiu em expor as amostras do material à uma taxa constante de aumento de temperatura, em atmosfera inerte de N₂. Assim, através desta análise foi possível monitorar as variações no peso como função da temperatura.

As amostras foram aquecidas sob uma taxa de 10°C/min. A faixa de temperatura percorrida para cada ensaio foi de 25°C a 230°C.

3.3.8.6 - ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

Os ensaios de DMTA foram realizados em um equipamento PL DMTA com filmes de tamanho aproximado de: 3 mm x 15 mm x 250 µm. Os filmes foram observados sobre uma ampla faixa de temperatura, -100°C à 80°C, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min e a uma frequência constante de 10 Hz. A tração à que os filmes eram submetidos foi igual ao valor do módulo de elasticidade à 25°C. Este ensaio, serviu para detectar variações no estado de movimento molecular quando a temperatura da amostra era variada. À aplicação de uma tensão senoidal, o material respondeu com uma certa defasagem. À partir desta diferença estímulo-resposta foram obtidas informações estruturais do material, tais como: módulo de elasticidade em função da temperatura e transições vítreas.

3.3.8.7 - ENSAIOS DE COLDRIMETRIA

Estes ensaios foram realizados num espectrofotômetro 1500 PLUS MS COMCOR, em amostras de filmes de diâmetro mínimo de 2,5 cm e de

espessura mínima de 0,5 cm. Pedacos do mesmo filme eram sobrepostos para atingir a espessura mínima necessária para fazer o teste.

As análises foram feitas para os filmes antes do envelhecimento e após o envelhecimento térmico, nas condições de $T = 50^{\circ}\text{C}$, durante 35 dias; $T = 100^{\circ}\text{C}$, durante 35 dias; $T = 125^{\circ}\text{C}$, durante 14 dias e $T = 150^{\circ}\text{C}$, durante 8 dias.

3.3.8.8 - MEDIDA DE ADESÃO A PLACAS DE VIDRO^[115]

Foi medida a adesão de revestimentos fotocuráveis a placas planas de vidros Soda Lime de baixo álcali.

Após a limpeza e acondicionamento das placas em umidade relativa 50%, foi aplicado um filme de $150\ \mu\text{m}$ de espessura sobre cada placa. Este filme foi submetido a uma cura parcial na MIUVBI. Sobre o filme parcialmente curado foi aplicado um filme de um composto fotocurável rígido de baixo coeficiente de atrito (De Solite 950-101, De Soto)^[142] com $150\ \mu\text{m}$ de espessura. Novamente foi submetido à cura por UV; sendo alcançada a dose necessária para a cura total da amostra em estudo.

Foi feita a remoção dos excessos laterais do filme na placa de vidro, após seu aquecimento à 50°C por 15 minutos em estufa. Os corpos de prova foram acondicionados em ambiente com temperatura e umidade relativa controladas. As condições de armazenamento estão mostradas na tabela 3.8:

Tabela 3.8: Condições de armazenamento das amostras para o teste de adesão.

UMIDADE RELATIVA (%)	PERÍODO (dias)	T ($^{\circ}\text{C}$)
50 ± 5	7	23 ± 2
90 ± 5	7	23 ± 2

A medida da força de adesão foi realizada numa máquina de tração universal utilizando-se um acessório para movimentação do

substrato. A velocidade do ensaio foi 5 cm/min. A adesão foi medida por uma extensão de 80 mm ao longo do comprimento da placa, desprezando-se os 55 mm iniciais e os 15 mm finais.

A força média da adesão de cada corpo de prova foi calculada a partir da curva força versus deslocamento, mostrada na figura 3.7; medindo-se a área sob a curva com um planímetro KOIZUMI KP - 27 e dividindo a área medida pelo deslocamento total. A força média de adesão de cada composto foi obtida pela média de 3 corpos de prova. Este ensaio foi realizado em duas formulações R-TD e R-MD, sendo que a medida da força de adesão para R-TD foi feita apenas a umidade relativa de 50%.

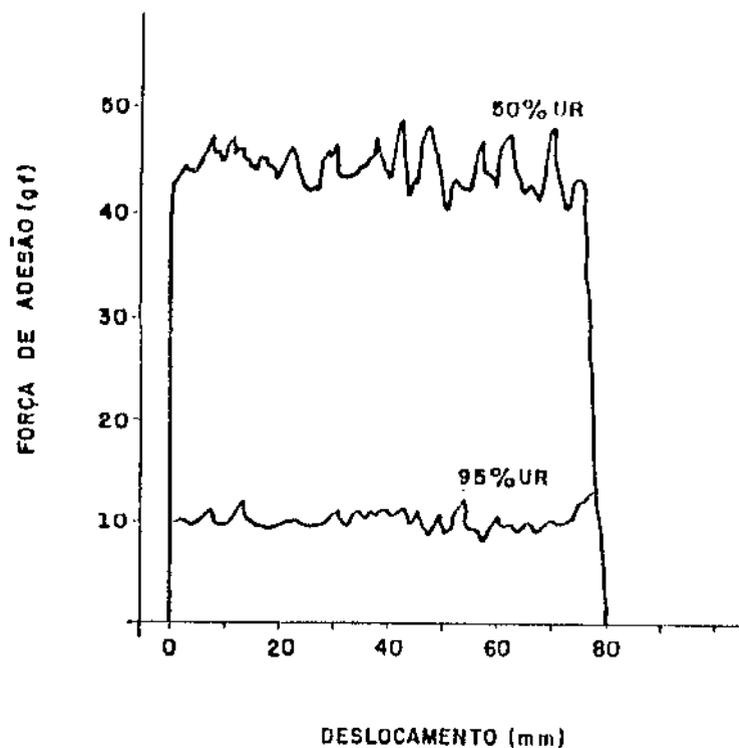


Figura 3.7: Curva de força de adesão versus deslocamento

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Os resultados deste trabalho são apresentados da seguinte forma:

a) Avaliação da síntese e caracterização dos oligômeros e resinas obtidas a partir destes oligômeros. A caracterização foi realizada a partir de análises de espectros de NMR e IR, como também de índice de iodo, titulação de NCO livre, peso molecular dos oligômeros, viscosidades e ensaios do grau de cura.

b) Estudo do efeito do envelhecimento térmico acelerado nas resinas fotocuradas. São apresentadas as estimativas do tempo de vida útil das resinas fotocuradas realizadas através do envelhecimento térmico acelerado. Ainda são mostrados os resultados do estudo da degradação térmica, obtidos através de testes mecânicos, de análises térmicas: TGA e DMTA e análise colorimétrica.

Os dados referentes aos gráficos apresentados neste capítulo encontram-se tabelados no Apêndice (pág. 140), juntamente com algumas curvas obtidas no ensaio de tração-deformação, cromatogramas de permeação em gel dos oligômeros e alguns gráficos que serviram na estimativa do tempo de vida útil das resinas.

4.2 - AVALIAÇÃO DA SÍNTESE DOS OLIGÔMEROS

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de novos revestimentos fotocuráveis para fibras ópticas, avaliando sua estabilidade térmica e apresentando estimativas de seu tempo de vida útil.

Estes materiais devem apresentar certas características para permitir sua adequada aplicação e proteger mecânica e quimicamente a fibra, entre elas: devem apresentar elevada taxa de cura por

radiação UV, ser praticamente isentos de água e materiais particulados, possuir uma vida útil que viabilize sua aplicação e estocagem, apresentar compatibilidade com o processamento posterior e permitir remoção: mecânica ou química para a confecção de emendas.

A necessidade do uso de revestimentos macios, intermediários e rígidos determina uma ampla faixa de propriedades mecânicas, com módulo de deformação entre 1 e 700 MPa, e deformação na ruptura entre 40 e 150%.

Foram desenvolvidas as sínteses de dois oligômeros básicos: acrilato de uretana a partir de TDI (AU-TD) e acrilato de uretana a partir de MDI modificado (AU-MD).

Com estes oligômeros foram obtidas formulações que incluíam monômeros acrilatos, fotoiniciador, fotoinibidor e estabilizantes.

As sínteses dos oligômeros insaturados constituíram-se a etapa mais importante do trabalho.

A alta reatividade das ligações C = C do monômero 2HEA e oligômero recém formado, tende a induzir a formação de ligações cruzadas durante as reações de síntese. Várias sínteses foram realizadas, e diversas vezes ocorreu a gelificação do meio reacional, ou seja, a formação de ligações cruzadas elevando a viscosidade do oligômero.

Verificava-se o pH do meio, como estava em torno de 7,0, foi dispensada a correção; caso o pH fosse ácido ou básico seria necessário neutralizá-lo para evitar a formação de reações laterais e a gelificação do sistema, como está descrito na seção 2.3.2.6.

Durante as sínteses do AU-MD a gelificação da massa reacional ocorreu com mais frequência. A exotermicidade da reação, quando foi adicionado o catalisador, fez aumentar a temperatura de 60°C para 90[±] 5°C, inclusive aumentando rapidamente a viscosidade do meio.

A exotermicidade foi diminuída aumentando a % de NCO livre, trocando o catalisador DABCO T-12 por Octoato de Estanho, que é um catalisador menos efetivo, e pelo uso de um sistema de refrigeração no reator. Além de trabalhar em condições rigorosamente anodras. Devido à alta reatividade do isocianato com a água, inclusive ambiental, a reação foi realizada em atmosfera anodra, e o tempo de contato entre o ar atmosférico e o monômero foi mínimo.

Na síntese do oligômero AU-TD ocorreram problemas idênticos, no entanto, a exotermicidade não era elevada com o uso do

catalisador DABCO T-12. Mas mesmo assim, o sistema de refrigeração foi mantido ligado.

A viscosidade da massa polimérica aumentava gradativamente ao longo da reação, obtendo um polímero de alta viscosidade.

A alta viscosidade dos oligômeros dificultava a agitação da mistura reacional; podendo causar a diminuição da taxa de reação. Portanto, optou-se por elevar a quantidade de NCO livre no prepolímero, pois através da observação experimental foi notado que um aumento na porcentagem de NCO livre no prepolímero reduzia a viscosidade do oligômero. Este NCO livre compunha as extremidades das cadeias do prepolímero, que eram acrilatadas na 2ª etapa da reação: a acrilatação.

4.2.1 - VERIFICAÇÃO DA CONVERSÃO DA REAÇÃO

Após a síntese dos oligômeros, a conversão foi verificada através da variação na absorbância da banda em 2280 cm^{-1} (NCO) com relação à banda 1700 cm^{-1} (CO). E através da análise da titulação de NCO livre foi avaliada a quantidade de NCO nesses oligômeros.

Não foram retiradas amostras durante as sínteses para acompanhar a conversão, devido à quantidade limitada do meio reacional.

Se as quantidades de NCO detectadas estavam acima de 2%, a massa sintetizada era desprezada. Este critério foi adotado pois acima desse valor os oligômeros começam a apresentar um número considerável de cadeias sem terminação acrilato, indicando que a reação não foi completa, além do fato do isocianato ser tóxico e portanto, sua presença é indesejável em revestimentos.

O oligômero AU-TD utilizado neste trabalho apresentou uma porcentagem de 1% de isocianato de acordo com a titulação de NCO livre, e o oligômero AU-MD apresentou uma porcentagem de 1,5% de isocianato.

Na figura 4.1 estão mostrados os espectros da reação final dos oligômeros.

As conversões obtidas (70%) para AU-TD e (75%) para AU-MD foram calculadas a partir da relação $A_{\text{NCO}}/A_{\text{CO}}$ no final da reação e foram as mais altas obtidas para a metodologia de síntese utilizada.

Cerca de 20 minutos após a adição do catalisador, observando um grande aumento na velocidade da reação, isto foi notado pela

elevação súbita da temperatura e da viscosidade do meio. Para o DABCO T-12 a elevação da temperatura foi mais acentuada do que para o Octoato de Estanho, nas mesmas condições reacionais. A adição do catalisador não foi feita no início da reação para evitar-se um aumento localizado de temperatura, podendo diminuir o rendimento em acrilato de uretana, pois reações paralelas, como formação de alofanato^[76] (descrito na secção 2.3.2.2.), começam a ocorrer em taxas apreciáveis em temperaturas acima de 60°C.

Há a necessidade do uso de catalisador para acelerar a reação, pois, no caso de extensão de cadeia, têm-se dois efeitos contrários simultâneos à reação: baixa concentração de grupos reativos e pouca mobilidade das grandes cadeias do poliol, conforme citado na secção 2.3.2.5.^[88]

Nos espectros de FTIR dos oligômeros AU-ID e AU-MD a banda 2280 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\text{C}=\text{N}=\text{O}$ indicando que existe traços de isocianato nos oligômeros.

Não foi possível quantificar o teor de isocianato nos oligômeros, devido à impossibilidade de medir a espessura dos filmes utilizados nas análises e ao desconhecimento do coeficiente de absorção molar (ϵ).

A banda na região de 1700 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ indicando a presença de carbonila do acrilato e a presença de carbonila do oligômero.

A banda 930 cm^{-1} corresponde aos prótons da dupla ligação terminal $\text{CH}_2 = \text{C}$, correspondente aos extremos da cadeia polimérica do oligômero.

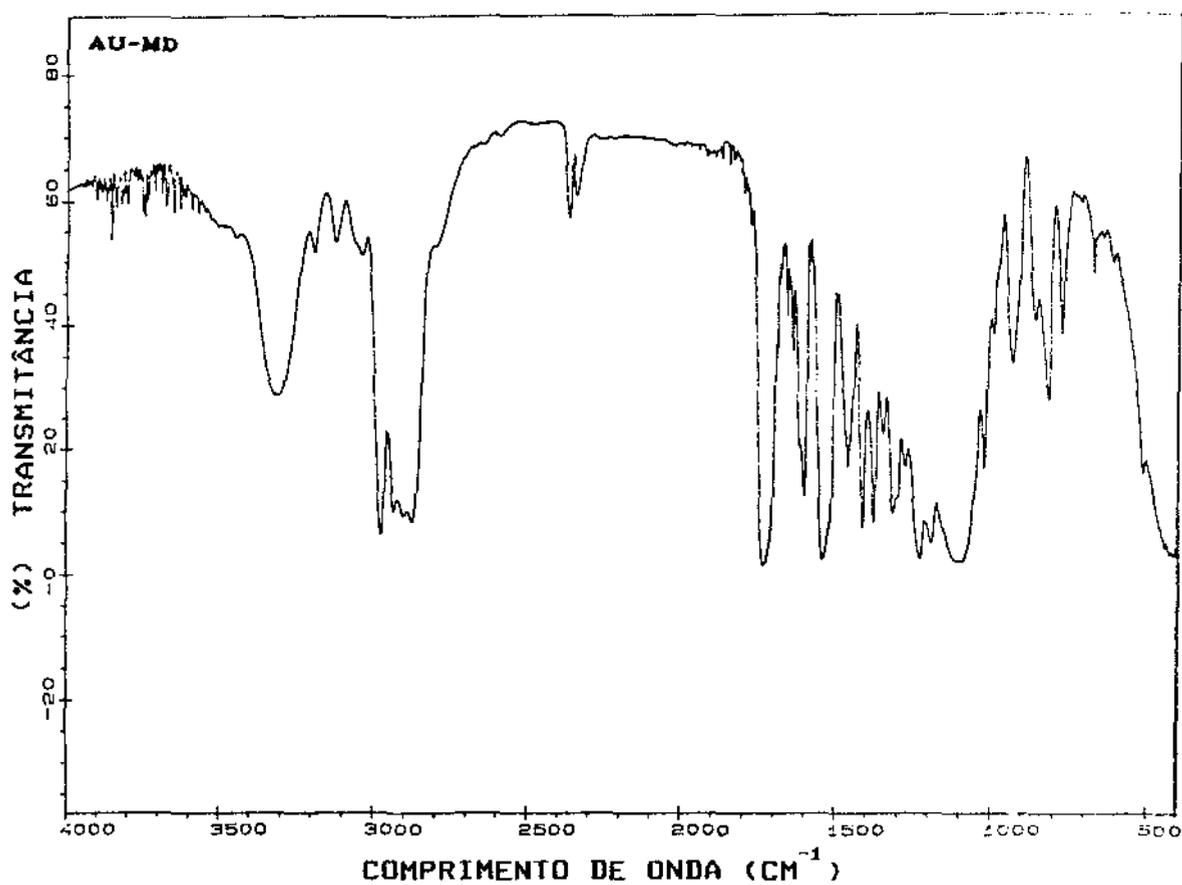
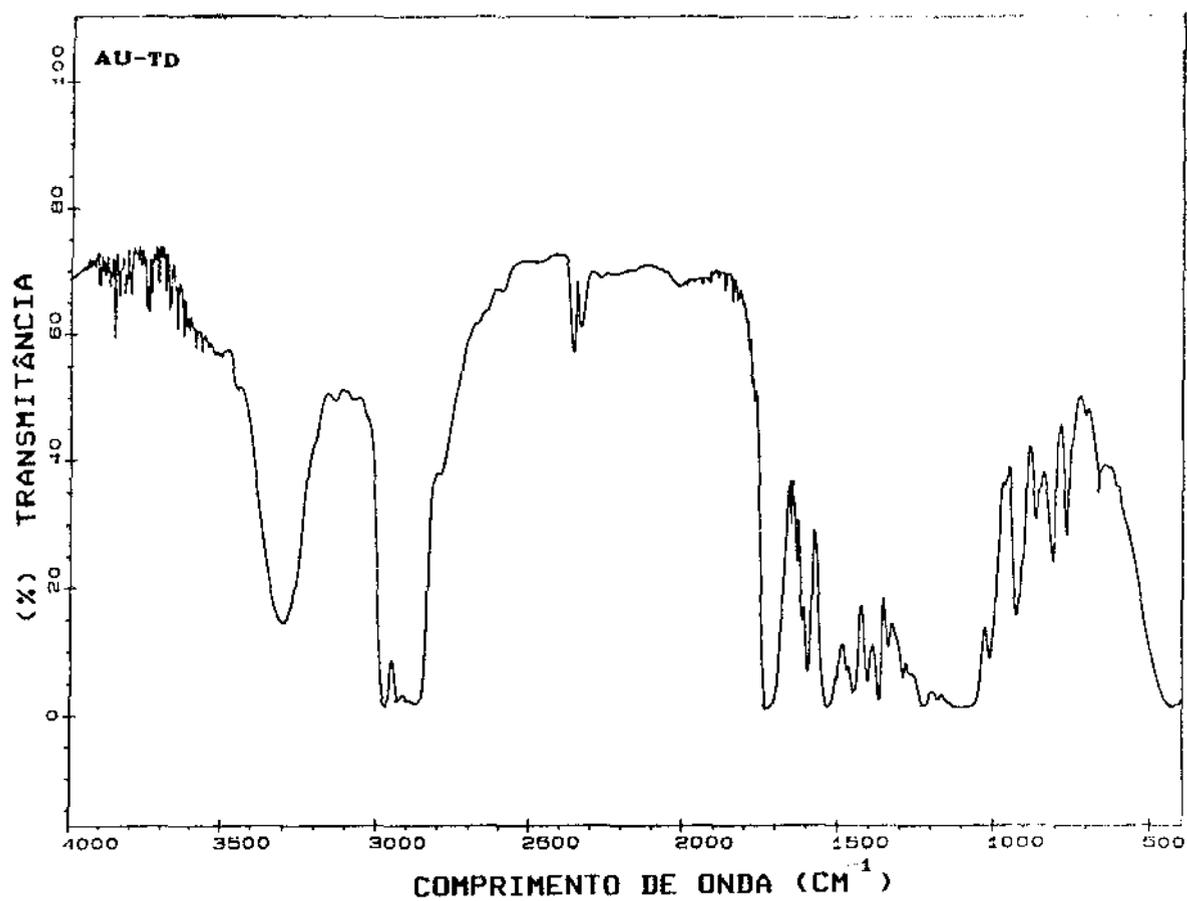


Figura 4.1: Espectros de FTIR para os oligômeros AU-TD e AU-MD

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS OLIGÔMEROS

Na tabela 4.1 estão os resultados obtidos da caracterização dos oligômeros.

Tabela 4.1: Propriedades físico-químicas dos oligômeros

AMOSTRA	PROPRIEDADES		
	\bar{M}_n	\bar{M}_w	VISCOSIDADE à 25° C (Poise)
AU-TD	1305	1400	1032,52
AU-MD	3098 1270 817	3409 1297 820	2558,65

As três regiões de diferentes pesos moleculares para o AU-MD indicam sua heterogeneidade de composição. Isto pode ser atribuído à composição do isocianato MDI modificado, que durante a síntese na etapa de extensão de cadeia, devido à sua presença em excesso, levou à formação de reações paralelas que não envolviam o poli-ol.

Já o AU-TD se mostrou homogêneo em relação à massa molecular. Contudo, o AU-MD apresenta um \bar{M}_n e um \bar{M}_w maior que no caso do AU-TD.

Da mesma forma, a viscosidade do AU-MD se apresenta maior do que a do AU-TD, refletindo ainda, que prevalece seu maior peso molecular. A viscosidade de moléculas de alto peso molecular está vinculada à taxa de movimento molecular e ao entrelaçamento das cadeias, e à capacidade das cadeias deslizarem umas sobre as outras.

O modelo reológico que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos foi o modelo de ROBERTSON-STIFF.

O comportamento reológico dos oligômeros pode ser atribuído ao comprimento das suas cadeias moleculares, ao seu entrelaçamento e à existência de ligações químicas, principalmente envolvendo ligação de uretana. Devido ao seu caráter polar, os átomos da carbonila e da amina apresentam momento dipolo com os átomos de oxigênio e de nitrogênio apresentando carga negativa, enquanto os átomos de carbono e hidrogênio têm carga positiva. Desta forma, átomos com cargas opostas de segmentos da mesma molécula ou de moléculas diferentes são atraídos entre si, formando interações dipolo-dipolo

resultando numa pseudo-reticulação, isto pode ser também uma explicação para o fato que o AU-MD apresentava uma tendência em gelificar, durante algumas sínteses.

O comportamento reológico do AU-MD pode ser atribuído também à heterogeneidade em peso molecular, onde as espécies de menor peso molecular podem ficar entrelaçadas com as espécies de peso maior. Neste entrelaçamento e devido às forças intermoleculares do tipo dipolo-dipolo ou ácido-base de Lewis, ocorre uma pseudo-reticulação aumentando a viscosidade. Neste caso, a carbonila e a amina são considerados doadores de elétrons, enquanto a ligação C-H acceptor de elétrons.

Desta forma, as moléculas quando submetidas a tensões de cisalhamento tendem a se alinharem na direção da tensão aplicada, mas encontram resistência devido ao alto grau de entrelaçamento de seus segmentos e também têm que romper parte das ligações químicas descritas acima. Esta resistência é facilmente eliminada com o aumento das tensões de cisalhamento e pelo aumento de temperatura.

O modelo reológico de ROBERTSON-STIFF é representado por:

$$\tau = A \left(\frac{-dv_z}{dr} + C \right)^B \quad \tau > \tau_0 \quad (34)$$

$$\theta = \left(\frac{-dv_z}{dr} \right) \quad \tau \geq \tau_0 \quad (35)$$

Onde: $\tau_0 = AC^B$ - tensão residual

$\frac{-dv_z}{dr} = \dot{\gamma}$ - taxa de deformação

Observa-se pelo diagrama reológico do modelo, que ele assume um comportamento linear acima de altas taxas de deformação. O diagrama está dado na figura 4.2.

De forma a estudar a estrutura dos oligômeros e de dois monômeros utilizados nas formulações, foram feitos espectros de NMR e índice de iodo. Através do ensaio de NMR pode-se identificar as insaturações existentes nos oligômeros e monômeros. É importante conhecer, também, a estrutura dos monômeros que estão presentes em quantidades significativas nas formulações, afetando as propriedades físicas das resinas. Um número maior de insaturações para as ligações cruzadas, aumenta o módulo de deformação e o grau de cura.

Através do índice de iodo, se obteve a densidade de

insaturações presentes nos oligômeros e em dois monômeros utilizados nas formulações. A tabela 4.2 apresenta os valores desse índice. Assim, o oligômero AU-MD apresenta uma quantidade de insaturações próxima à do oligômero AU-TD, o mesmo acontecendo com o monômero HDDA, que por sua vez, apresenta maior quantidade de insaturações do que o MBA. A maior densidade de insaturações para o HDDA em relação ao MBA é coerente porque o HDDA é difuncional, enquanto o MBA é monofuncional.

A maior quantidade de insaturações presentes nas moléculas de monômero e oligômero aumenta a funcionalidade média e em consequência, maior o número de sítios para reagir, aumentando a capacidade de formar reticulações.

Tabela 4.2: Valores de índice de iodo

SUBSTÂNCIA	VALOR DE IODO
AU-TD	29,9
AU-MD	31,2
HDDA	29,7
MBA	24,8

As figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os espectros de NMR dos oligômeros e dos monômeros HDDA e MBA.

A análise dos espectros permitiu identificar as seguintes estruturas:

- Para o oligômero AU-TD:
- 7,6 ppm a 7,0 ppm: $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-$
 - 6,0 ppm: $-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - 5,6 ppm: $-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - 4,8 ppm: $-\text{O}-\text{CH}_2$
 - 4,2 ppm: $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}$
 - 3,4 ppm: $-(\text{CH}_2)_n$
 - 3,2 ppm: $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$
 - 2,0 ppm: CH_3-
 - 1,1 ppm: $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-$
 - 0,9 ppm: $-\text{CH}_3$ terminal

E traços de água.

Ver a fórmula estrutural do oligômero AU-TD na página 19.

- Para o oligômero AU-MD: - 6,9 ppm: $\text{H} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} -\text{CH}_2$
- 5,9 ppm: $-\text{CH}=\text{CH}-$
 - 5,7 ppm: $-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - 4,8 ppm: $-\text{O}-\text{CH}$
 - 4,2 ppm: $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{H}$
 - 4,1 ppm: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$
 - 3,6 ppm: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$
 - 3,35 ppm: $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n$
 - 3,2 ppm: $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$
 - 1,1 ppm: $(-\text{CH}_2)_n$
 - 0,9 ppm: $-\text{CH}_3$ terminal

Ver a fórmula estrutural do oligômero AU-MD na página 20.

- Para o monômero MBA: - 5,7 ppm a 5,8 ppm: $\text{CH}_2=\text{CH}-$
- 6,0 ppm a 6,2 ppm: $\text{CH}_2=\text{CH}-$
 - 4,14 ppm a 4,18 ppm: $\text{CH}_2-\text{O}-$ ou $\text{R}-\text{OH}$ ou contaminantes ou subprodutos do tipo (1).
 - 1,7 ppm: CH_2 que corresponde à parte $-\text{O}-(\text{CH}_2)_9-$ da molécula do monômero.
 - 1,4 ppm a 1,3 ppm: $-\text{CH}-\text{CH}_3$ da estrutura $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

(2) ou contaminante ou $\text{R}-\text{OH}$.

Alguns dos diversos subprodutos que podem ser decorrentes de reações paralelas durante a síntese dos monômeros, como também da depolimerização desses materiais, são:



- Para o monômero HDDA: - 6,1 ppm: $-\text{CH}=\text{CH}-$
- 5,8 ppm: $-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - 4,3 a 4,1 ppm: $\text{R}-\text{OH}$ ou $\text{CH}_2-\text{O}-$ ou impurezas do tipo (1).
 - 3,7 a 3,3 ppm: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$
 - 1,5 a 1,4 ppm: $\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{O}-$ impurezas ou subprodutos do tipo (2).

Pelas análises dos espectros dos monômeros foram detectadas impurezas que podem ser decorrentes das reações de síntese desses reagentes ou de contaminantes.

Não foi possível quantificar a densidade de insaturações, devido ao desconhecimento da concentração das amostras utilizadas nas análises.

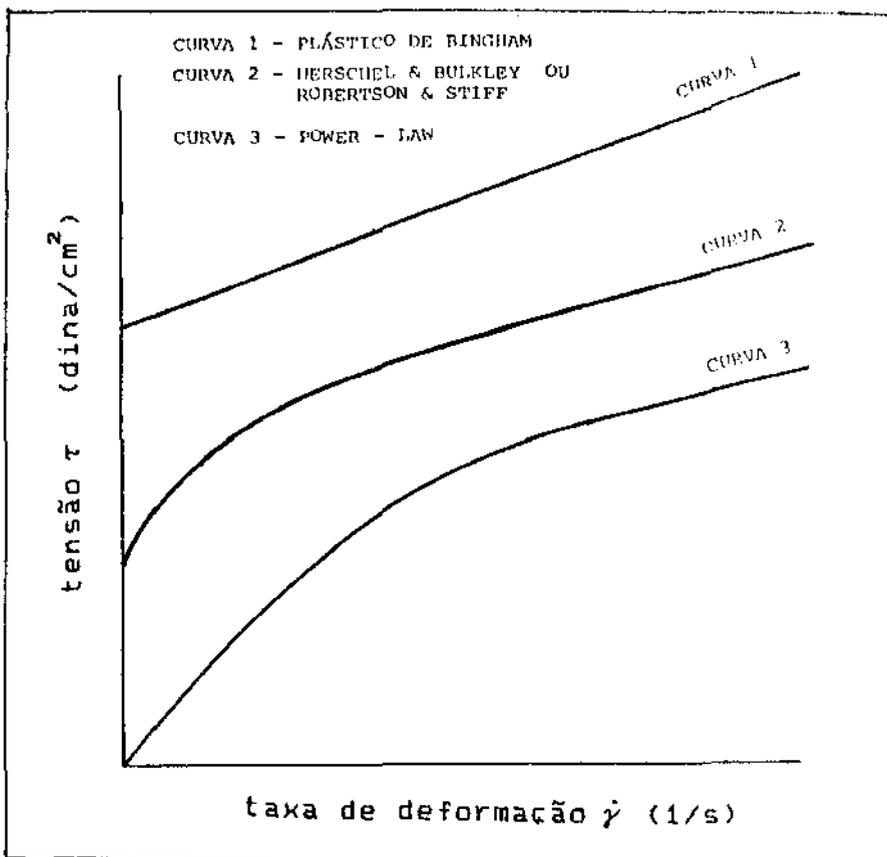


Figura 4.2: Diagrama reológico para alguns modelos. ⁽¹⁴³⁾

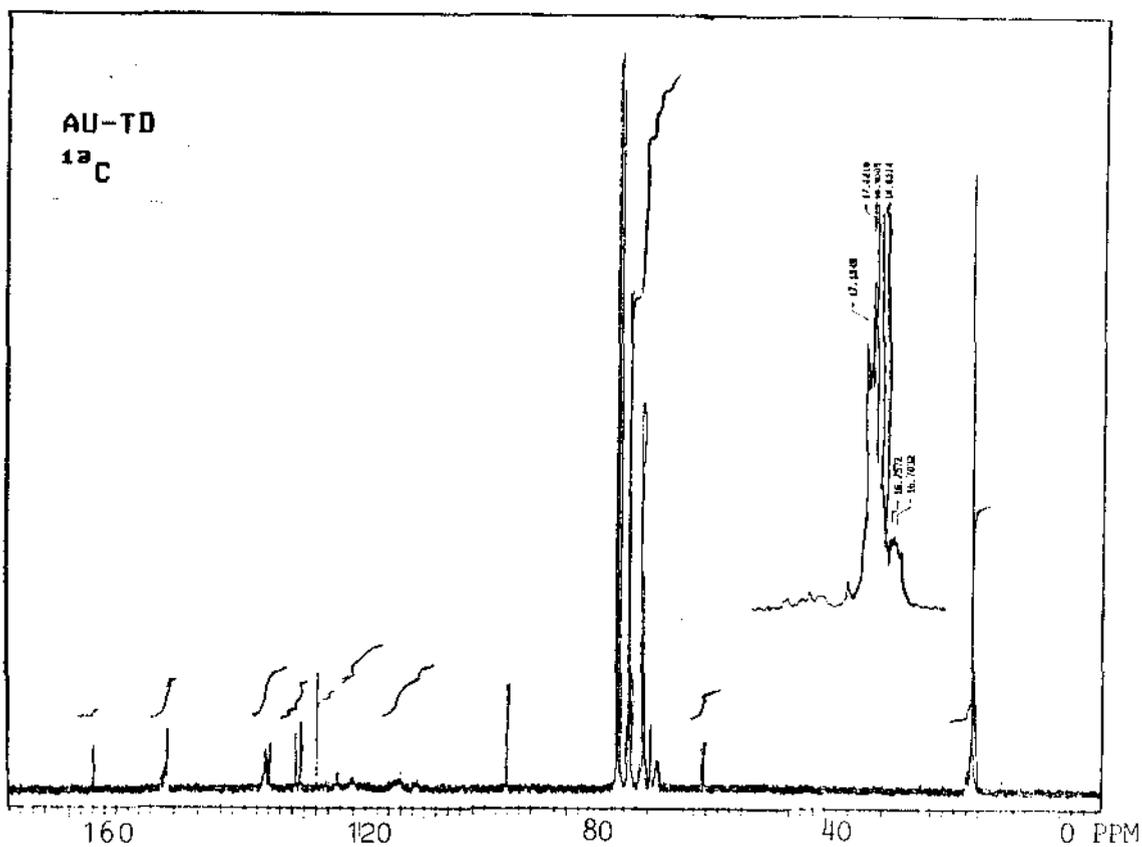
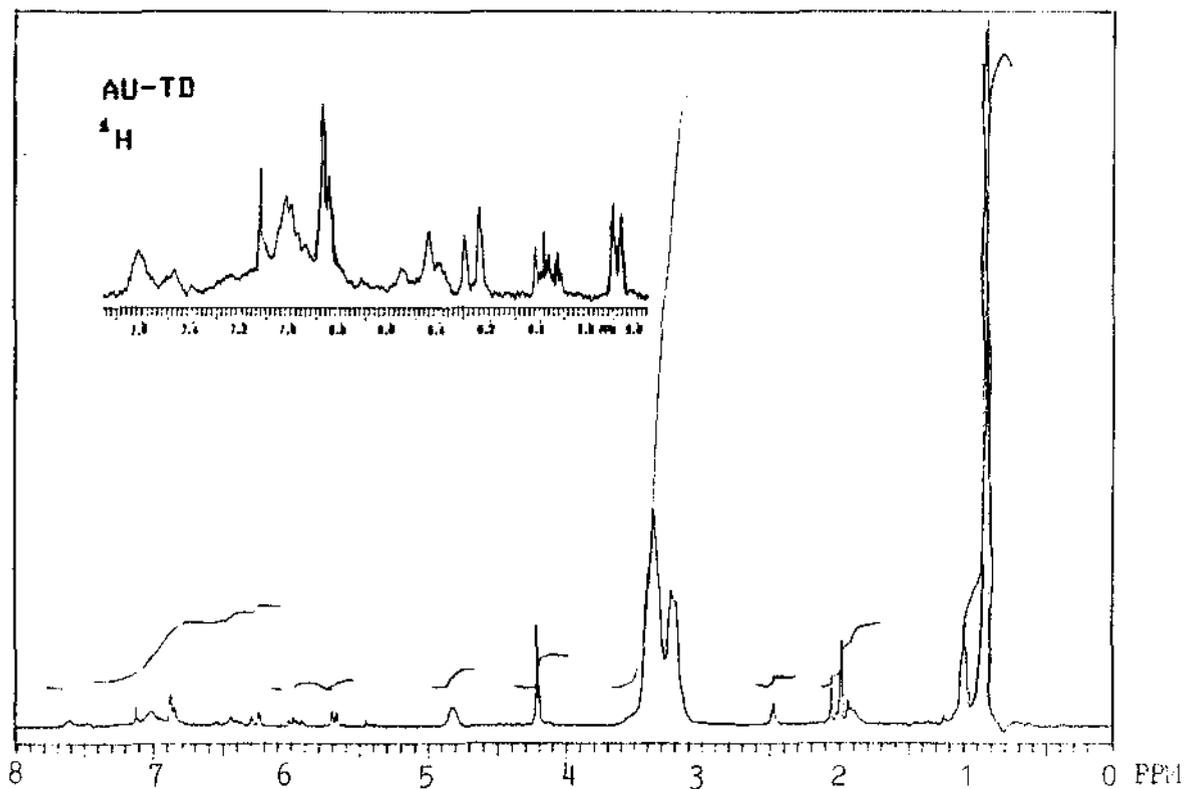


Figura 4.3: Espectros de ¹H NMR e ¹³C NMR do oligômero AU-TD.

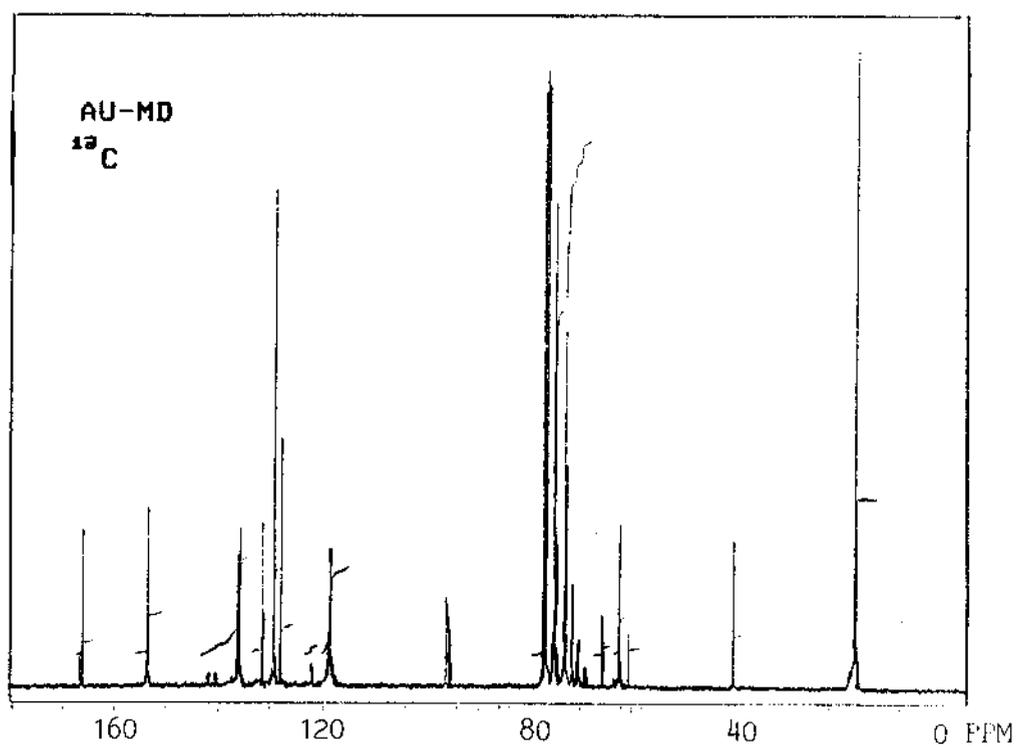
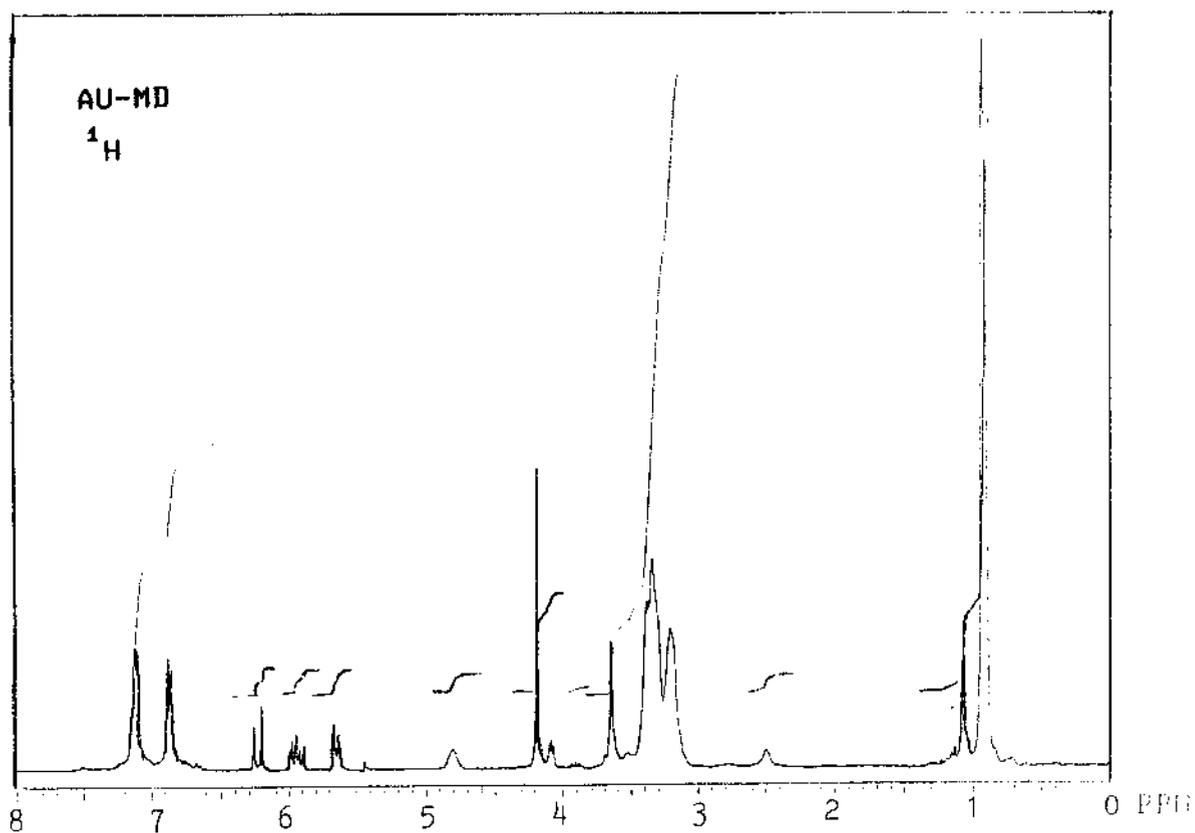


Figura 4.4: Espectros de ^1H NMR e ^{13}C NMR do oligômero AU-MD.

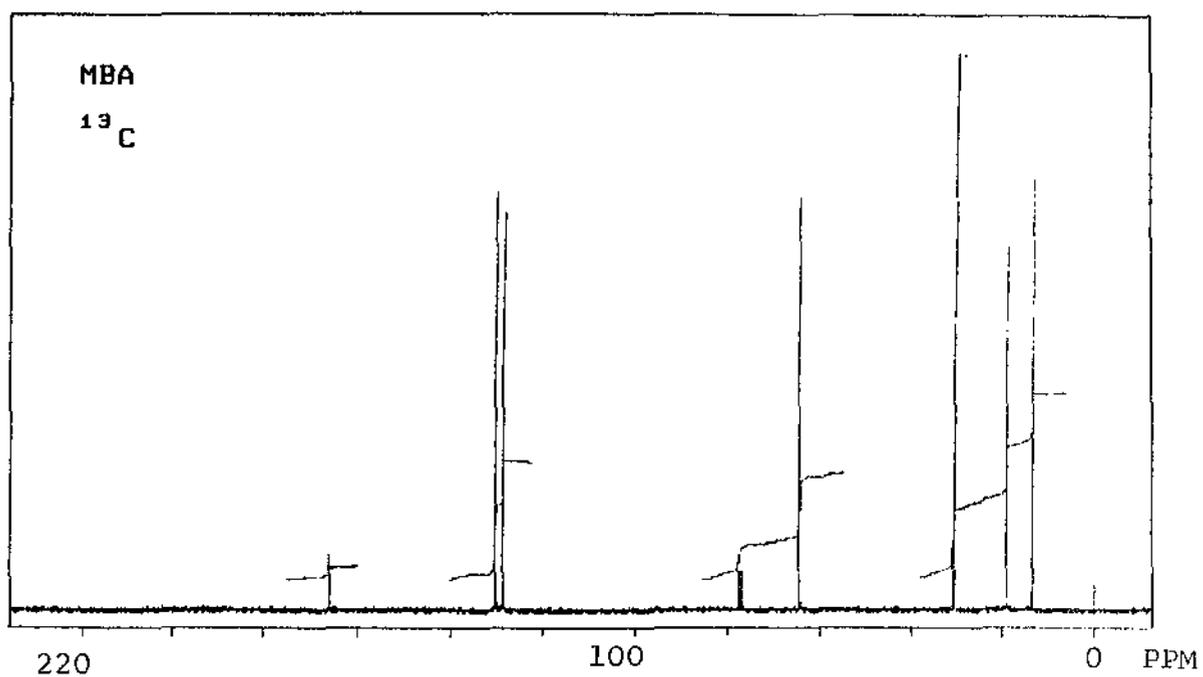
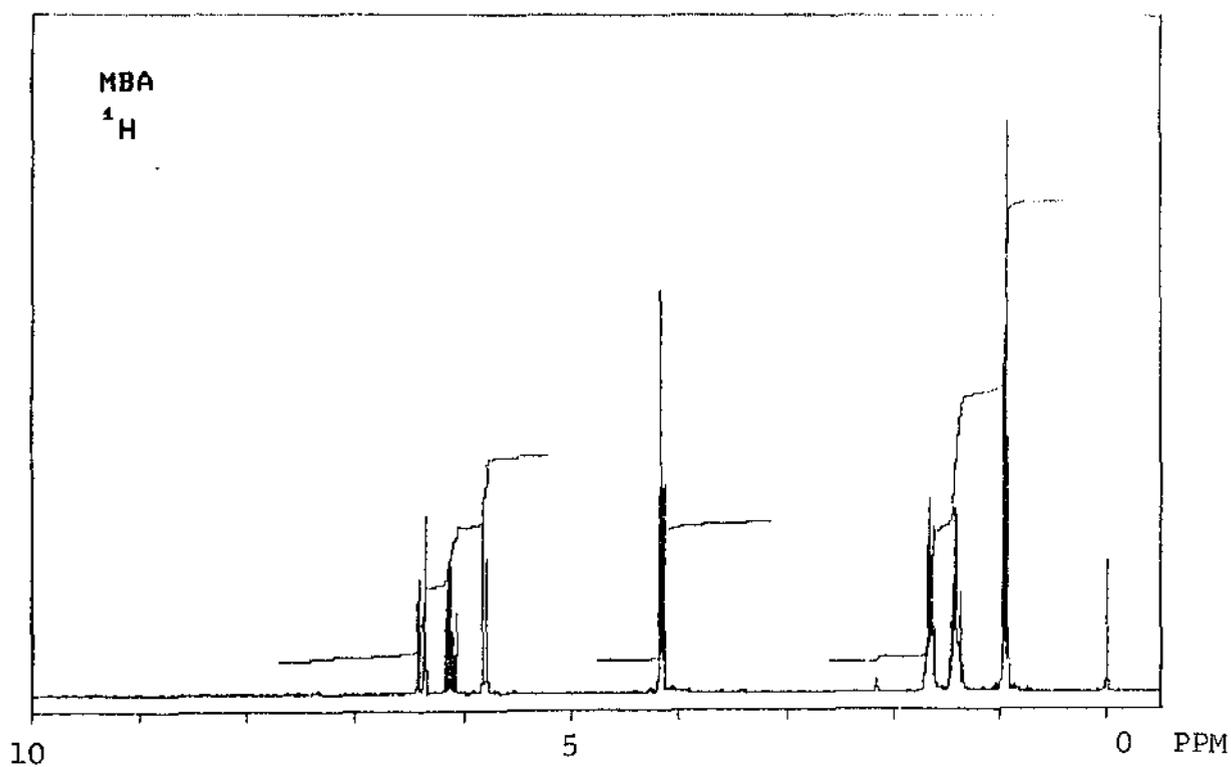


Figura 4.5: Espectros de ¹H NMR e ¹³C NMR do monômero MBA.

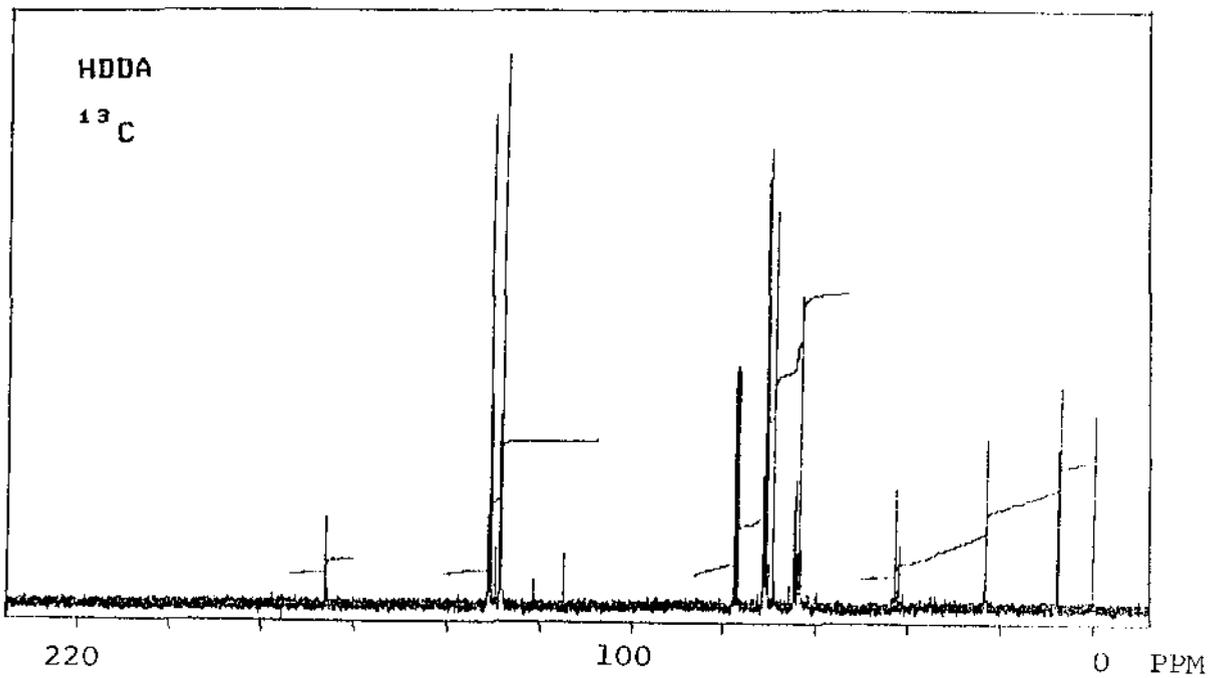
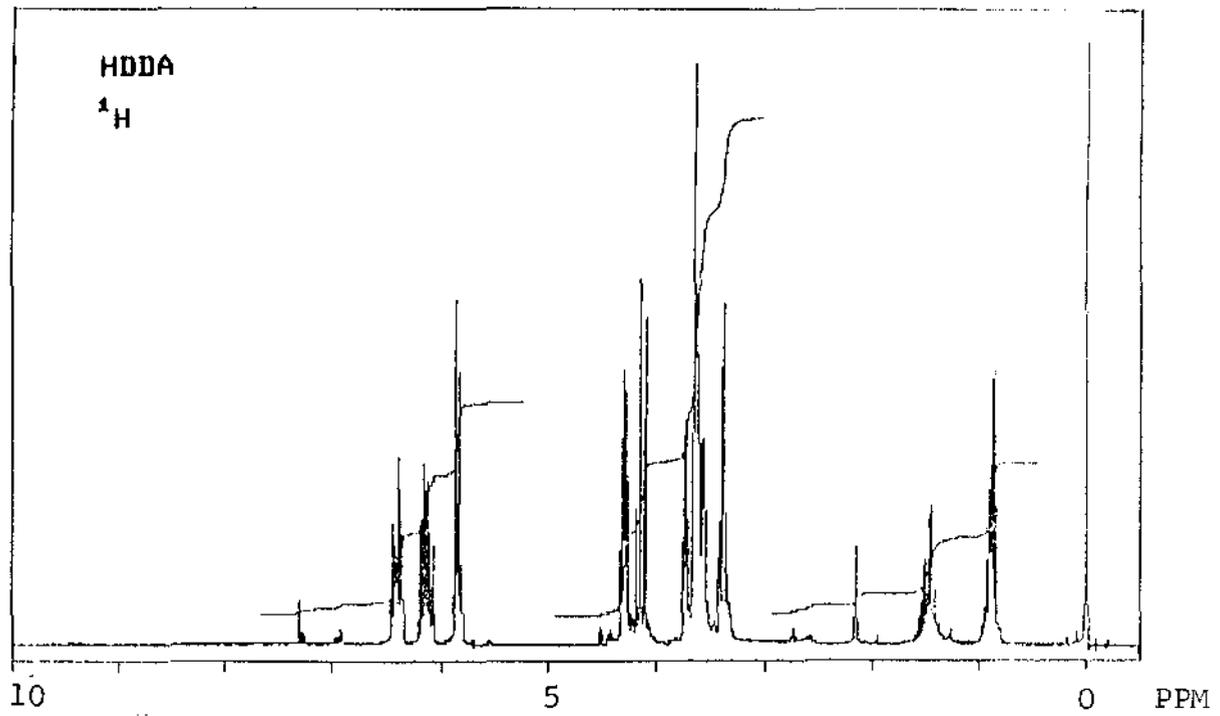


Figura 4.6: Espectros de ^1H NMR e ^{13}C NMR do monômero HDDA.

4.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

Dadas as altas viscosidades dos oligômeros foram escolhidos os monômeros monoacrilatos: MBA e 2HEA e diacrilato: HDDA, porque abaixam as viscosidades dos oligômeros, obtendo-se formulações com viscosidades que podem ser utilizadas em fibras ópticas. E ainda, estes monômeros permitem a diluição dos estabilizantes.

Os fabricantes de resinas para revestimento de fibras ópticas recomendam uma viscosidade de aplicação entre 25 e 30 Poise, numa faixa de temperatura entre 41 e 47°C. Temperaturas mais baixas exigem grandes quantidades de solventes para atingir a viscosidade desejada, temperaturas mais altas criam problemas de polimerização térmica e baixam a conversão na cura por radiação UV.

Na tabela 4.3 estão dadas as viscosidades das resinas e o seu modelo reológico.

Tabela 4.3: Viscosidades e modelo reológico das resinas.

RESINA	VISCOSIDADE (P) à 25°C	MODELO REOLÓGICO
R-TD	23,2	ROBERTSON-STIFF
R-TDA	25,7	ROBERTSON-STIFF
R-MD	30,0	ROBERTSON-STIFF
R-MDA	32,4	ROBERTSON-STIFF

O critério para a escolha dos monômeros HDDA e MBA e 2HEA, e a quantidade desses nas formulações, a princípio, foi regido pela redução da viscosidade. Portanto, a composição das formulações foi estabelecida no sentido de obter qualquer tipo de revestimento dentro dos especificados na tabela 2.1, (secção 2.1). Não nos interessando o tipo de revestimento, pois o nosso objetivo era estudar a degradação dos filmes obtidos a partir dessas resinas.

Com as porcentagens de monômeros nas formulações (mostradas na tabela 3.6), obtiveram-se viscosidades adequadas para revestimentos intermediários.

4.4.1 - INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA RESINA NO GRAU DE CURA

Foram testadas várias formulações variando a porcentagem de fotoiniciador. A melhor composição obtida está dada na tabela 3.6.

Pelos dados das tabelas 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7, observa-se que não existe diferença significativa no grau de cura, seja em atmosfera inerte ou atmosfera ambiente, isto ocorre devido às razões citadas na secção 2.2.3. O poliol poliéter sofre pouca inibição pelo oxigênio durante o processo de cura.

Tabela 4.4: Grau de cura para filmes R-TD.

RESINA R-TD		
EXPOSIÇÃO NO. DE PASSAGENS NA MIUVBI	GRAU DE CURA (%)	
	ATMOSFERA INERTE	ATMOSFERA AMBIENTE
16	90,0	89,1
18	94,8	93,5
20	97,5	96,5

Tabela 4.5: Grau de cura para filmes R-TDA.

RESINA R-TDA		
EXPOSIÇÃO NO. DE PASSAGENS NA MIUVBI	GRAU DE CURA (%)	
	ATMOSFERA INERTE	ATMOSFERA AMBIENTE
16	91,3	90,9
18	94,8	94,5
20	96,5	95,1

Tabela 4.6: Grau de cura para filmes R-MD.

RESINA R-MD		
EXPOSIÇÃO NO. DE PASSAGENS NA MIUVBI	GRAU DE CURA (%)	
	ATMOSFERA INERTE	ATMOSFERA AMBIENTE
16	88,9	88,3
18	94,3	92,7
20	96,5	97,3

Tabela 4.7: Grau de cura para filmes R-MDA

RESINA R-MDA		
EXPOSIÇÃO NO. DE PASSAGENS NA MIUVBI	GRAU DE CURA (%)	
	ATMOSFERA INERTE	ATMOSFERA AMBIENTE
16	89,5	89,0
18	95,8	95,0
20	97,2	96,8

A tabela 4.8 apresenta uma comparação do grau de cura das quatro formulações estudadas.

Tabela 4.8: Grau de cura para os filmes estudados sob a exposição de 20 passagens na MIUVBI.

RESINAS	GRAU DE CURA (%)	
	ATMOSFERA INERTE	ATMOSFERA AMBIENTE
R-TD	97,5	96,5
R-TDA	96,5	95,1
R-MD	96,5	97,3
R-MDA	97,2	96,8

Em termos gerais nota-se que as resinas com estabilizantes têm graus de cura aproximados aos graus de cura das resinas sem estabilizantes. Isto indica que os estabilizantes não interferem na fotopolimerização.

Foram testadas várias porcentagens de fotoiniciador. A determinação da quantidade ideal foi feita variando a quantidade de fotoiniciador e determinando o grau de cura. Em porcentagens de 1% os filmes não curavam, mesmo submetidos a uma dose excessiva de radiação que queimavam a resina, tornando-a cor de rosa. Em porcentagens de 2% os filmes eram pegajosos, em forma de gel, e quando eram submetidos a uma dose excessiva de radiação ficavam também cor de rosa. Em porcentagens de 3% os filmes eram menos pegajosos, mas ainda necessitavam de uma dose excessiva de radiação. À 4% de fotoiniciador os filmes curavam em taxas rápidas, com alto grau de cura. Acima de 4% as variações no grau de cura e na taxa de cura eram insignificantes. O comportamento experimental concorda com o previsto pela equação 10, segundo a qual o grau de cura aumenta com a concentração de fotoiniciador. A partir daí, outros fatores começam a ter efeito preponderante. Acima de 4% pôde-se observar experimentalmente, quebrando os filmes ao meio, que a cura no interior é prejudicada, pois a produção excessiva de radicais livres, torna intensa a cura nas camadas superficiais. A desproporção entre radicais livres e moléculas em crescimento pode aumentar a taxa de terminação, diminuindo o grau de reticulação do polímero termofixo. Esses radicais em excesso podem reagir entre si, formando compostos não integrados à rede termofixa, e portanto, solúveis.

Com o grau de cura em torno de 96% (tabela 4.8), foi adotado para a cura das formulações 20 passagens na máquina de radiação de UV, correspondendo à uma dose de $4,0 \text{ J/cm}^2$ e uma porcentagem de 4% de fotoiniciador IRGACURE 651, sob atmosfera inerte.

Os espectros de infravermelhos de filmes fotocurados são apresentados nas figuras 4.7 e 4.8.

O espectro dos filmes R-TD mostra que após o processo de fotopolimerização a banda 1300 à 2280 cm^{-1} desaparece; o que significa que os sítios utilizados para a reticulação envolve os grupos NCO.

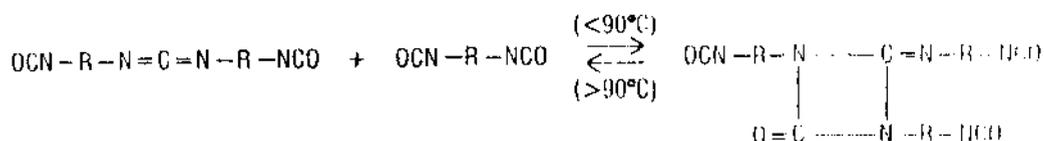
No espectro de R-TDA aparece a banda 2280 cm^{-1} o que significa que a presença dos estabilizantes, impede durante o processo de cura a participação do grupo NCO como sítio de reticulação.

Na resina R-MDA, o MDI modificado (2) que eventualmente, pode estar presente no oligômero pode ter depolimerizado durante a cura, devido à presença dos estabilizantes, formando compostos com (1), aumentando o número de isocianato. O grupo (1) tem 4 terminações NCO e o grupo (2) contém apenas 3. Isto levaria a aumentar a transmitância do espectro na região 2280 cm^{-1} .

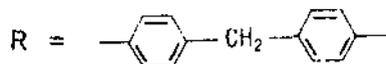
Quando é feita a polimerização com a formulação sem estabilizantes a transmitância da banda 2280 cm^{-1} diminui drasticamente, o que sugere que o isocianato é de alguma forma envolvido na formação do filme.

(1)

(2)



Onde:



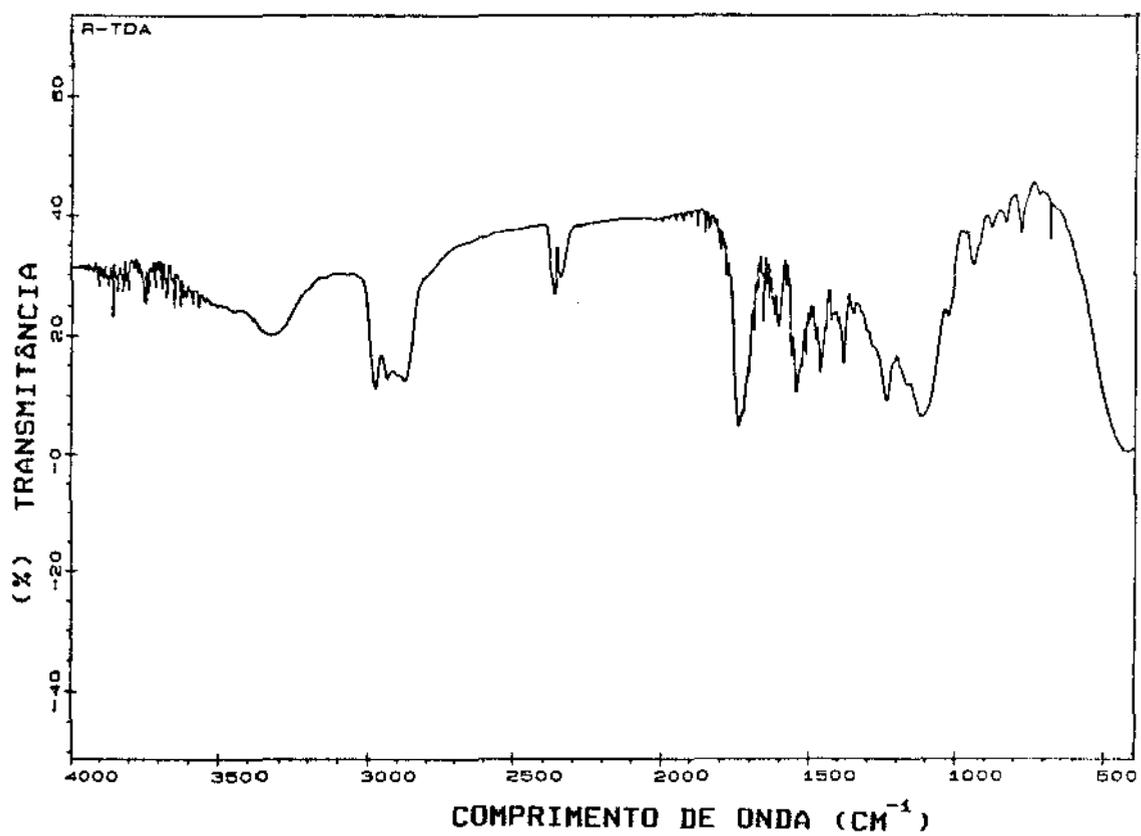
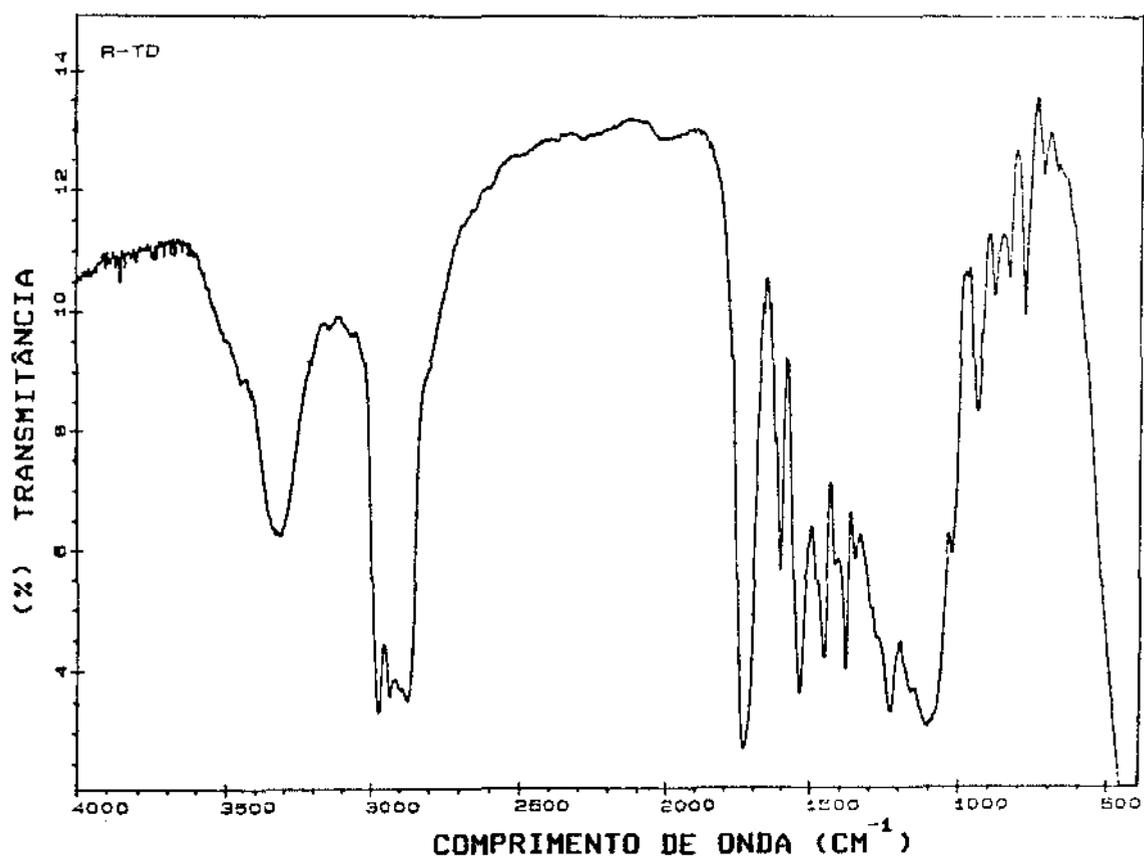


Figura 4.7: Espectros de FTIR de filmes fotocurados R-TD e R-TDA

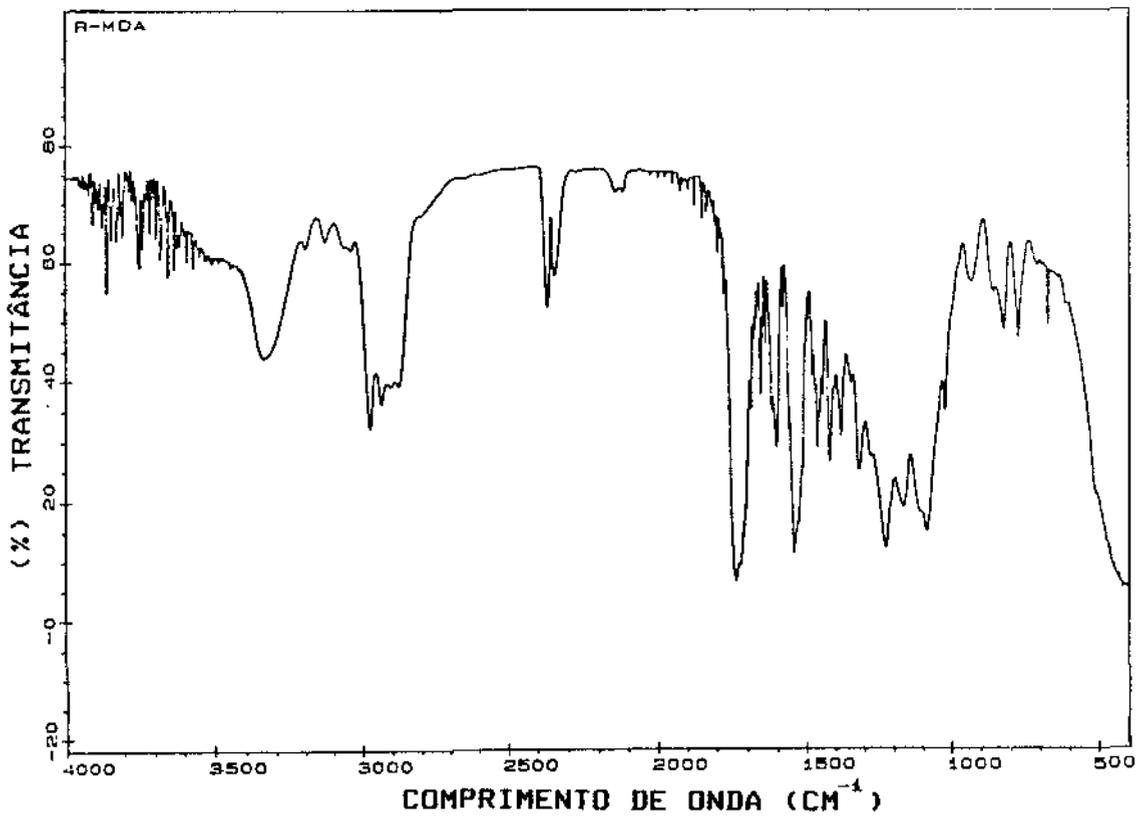
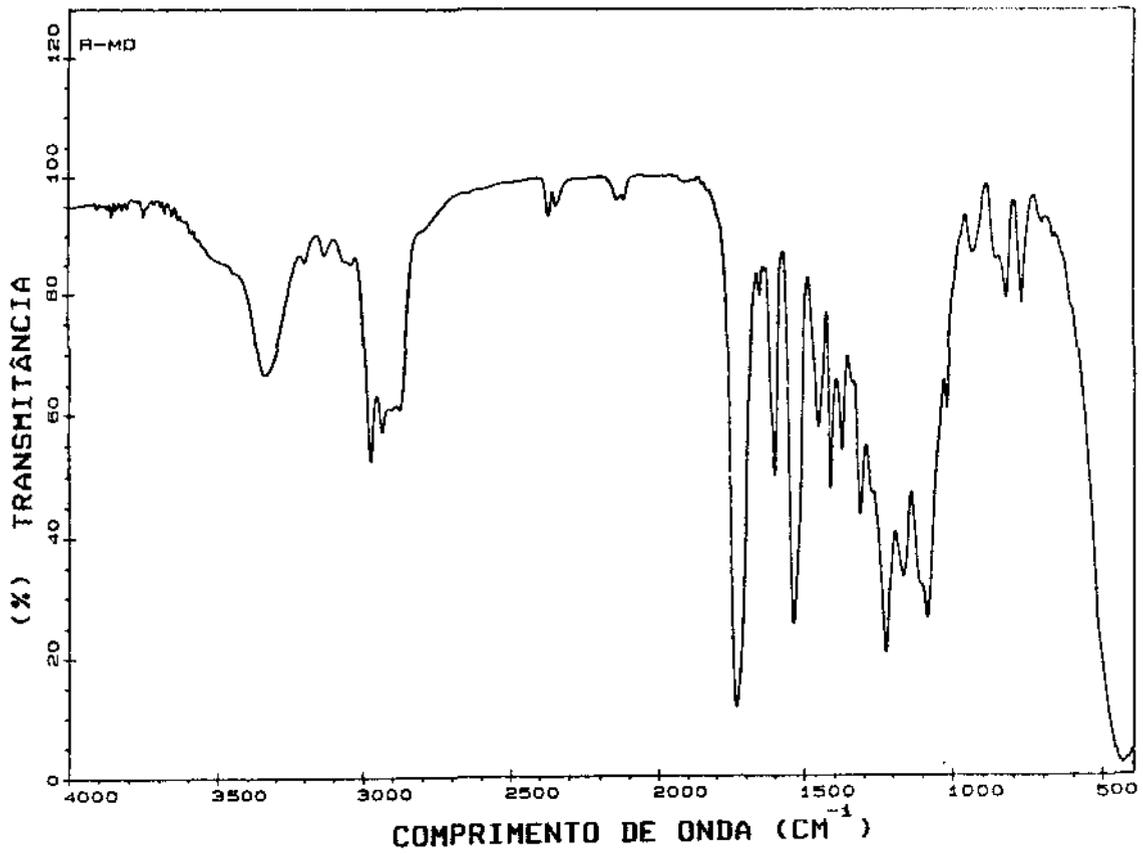


Figura 4.8: Espectros de FTIR de filmes fotocurados R-MD e R-MDA.

4.5 - EFEITO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NAS RESINAS: ESTIMATIVA DO TEMPO DE VIDA ÚTIL

Os filmes obtidos das quatro formulações submetidos ao envelhecimento térmico acelerado foram analisados segundo ensaios de tração-deformação, DMTA, TGA e colorimetria.

Na previsão do tempo de vida útil do material polimérico, foram ajustados valores do módulo à 2,5% de alongamento segundo o modelo de Arrhenius.

O efeito de estabilizantes na degradação térmica foi analisado por perdas de peso e tentou-se detectar variações em T_g com o envelhecimento, através de análise de DMTA. A quantificação das variações de cor com o envelhecimento foi determinada pela colorimetria.

4.5.1 - ENSAIOS DE TRAÇÃO-DEFORMAÇÃO

Os resultados dos ensaios de tração-deformação em filmes oferecem dados de tensão de ruptura, alongamento e módulo de elasticidade. Estes dados foram dispostos em gráficos em função do tempo de envelhecimento, figuras 4.9 (R-TD), 4.10 (R-TDA), 4.11 (R-MD) e 4.12 (R-MDA).

Os filmes de um modo geral apresentaram um aumento na tensão de ruptura e diminuição no alongamento, com o aumento de temperatura e ao longo do tempo.

A principal causa do aumento do módulo foi atribuído a um processo contínuo de pós cura termicamente ativado, causando o aumento da densidade de ligações cruzadas, principalmente em ramificações livres, tornando o material mais rígido e frágil. O efeito é maior, quanto maior for a quantidade de insaturações residuais nos filmes fotocurados.

A análise dos dados foi feita em termos de módulo de elasticidade à 2,5% de alongamento que apresenta uma tendência ordenada com o tempo de degradação e temperatura, figuras de 4.9 a 4.12 (gráfico A).

Cada material apresenta um ponto crítico específico que deve ser obtido à partir de dados reais de utilização. Neste trabalho, foi adotado como critério, o valor do módulo no ponto crítico, como

sendo duas vezes o valor do módulo inicial^[5,108]. A partir do critério estabelecido, foi obtido um tempo crítico (t^*) para cada temperatura de teste.

Os valores de tempo crítico foram analisados segundo o modelo de Arrhenius, figuras 4.13 (R-TD), 4.14 (R-TDA), 4.15 (R-MD) e 4.16 (R-MDA), através da relação linear $\log t^*$ versus $1/T$.

$$\log (t^*) = A' + B \frac{1}{T} \quad (36)$$

Onde: $B = -E_a/(2,303R)$

$A' = \text{constante}$

BAE / T 18/11/92

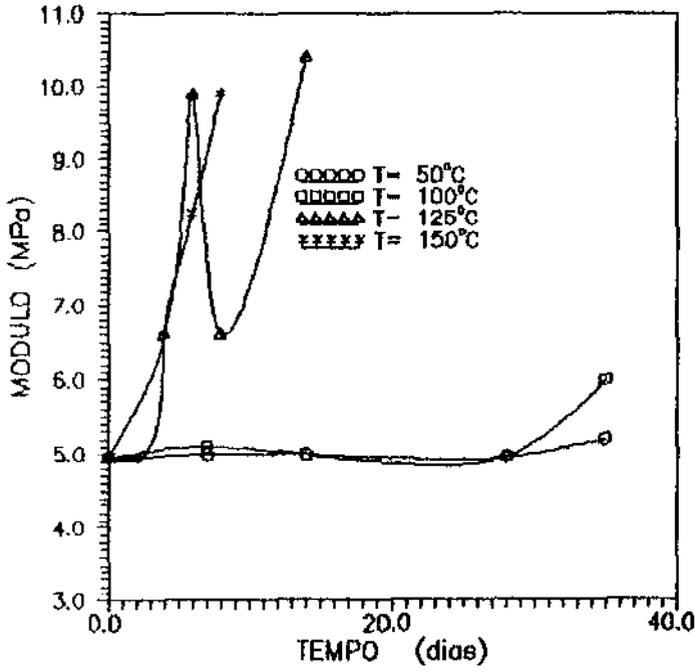


GRÁFICO A

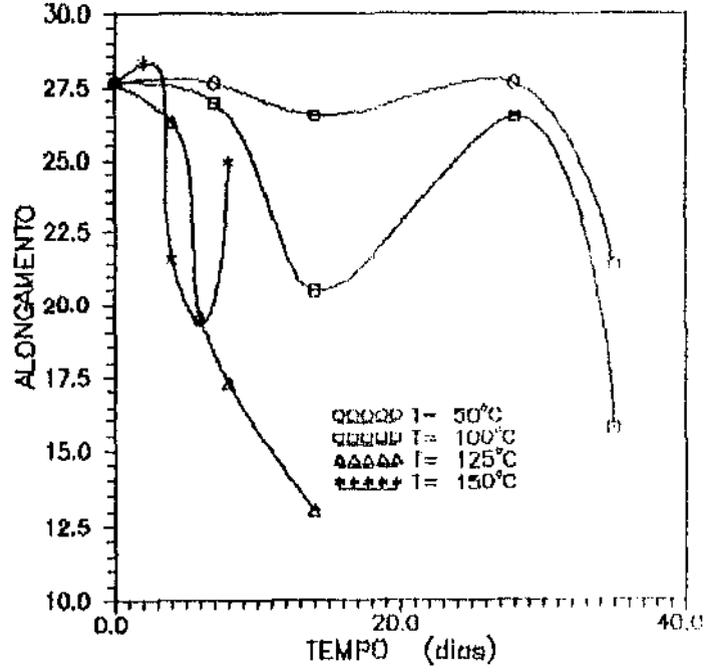


GRÁFICO B

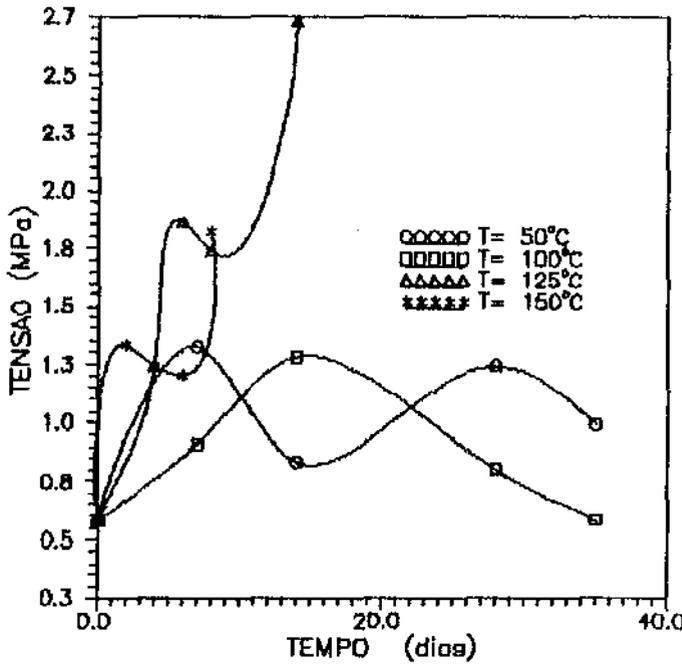


GRÁFICO C

Figura 4.9: Propriedades mecânicas de filmes R-TD em função do tempo de envelhecimento.

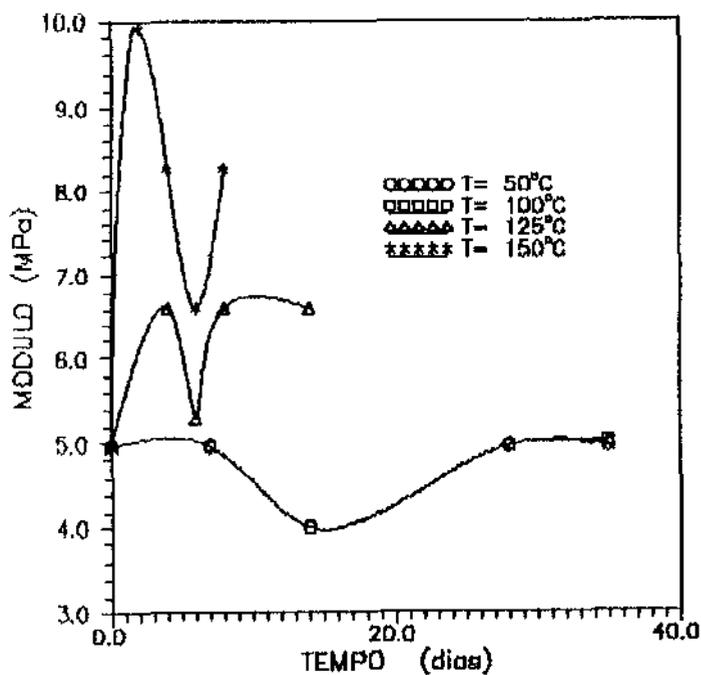


GRÁFICO A

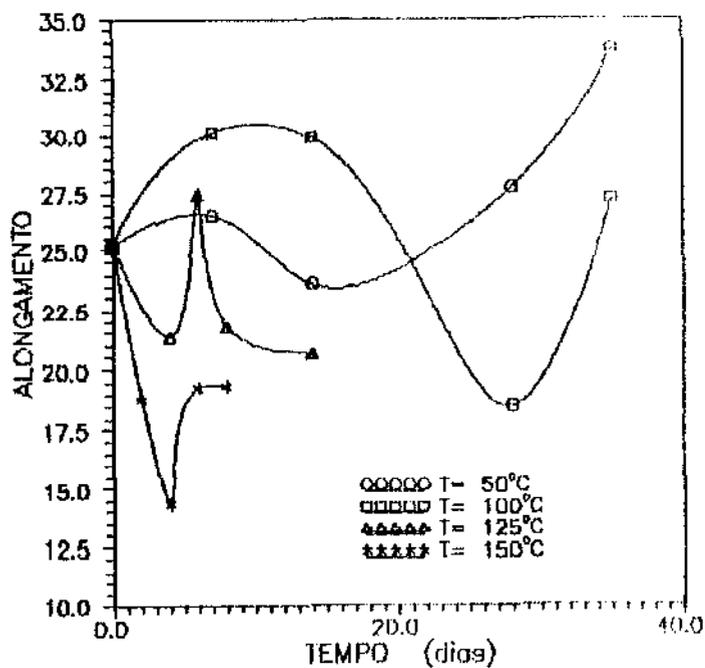


GRÁFICO B

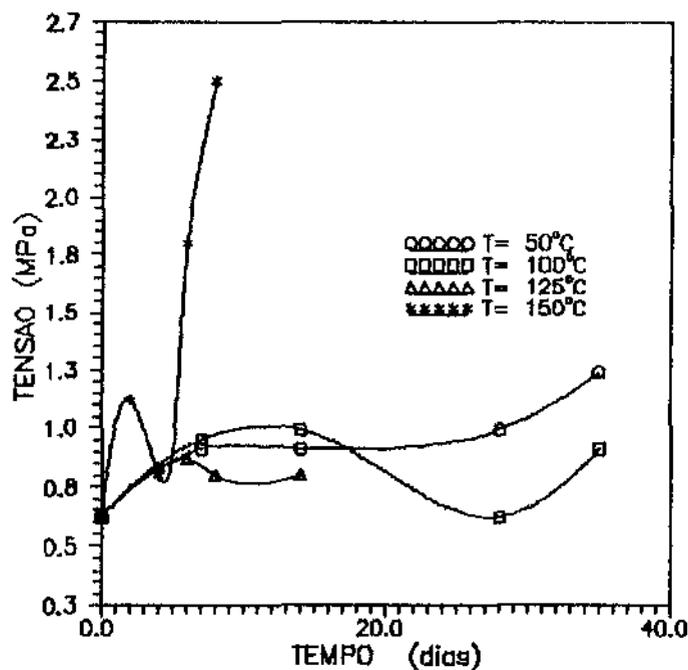


GRÁFICO C

Figura 4.10: Propriedades mecânicas de filmes R-TDA em função do tempo de envelhecimento.

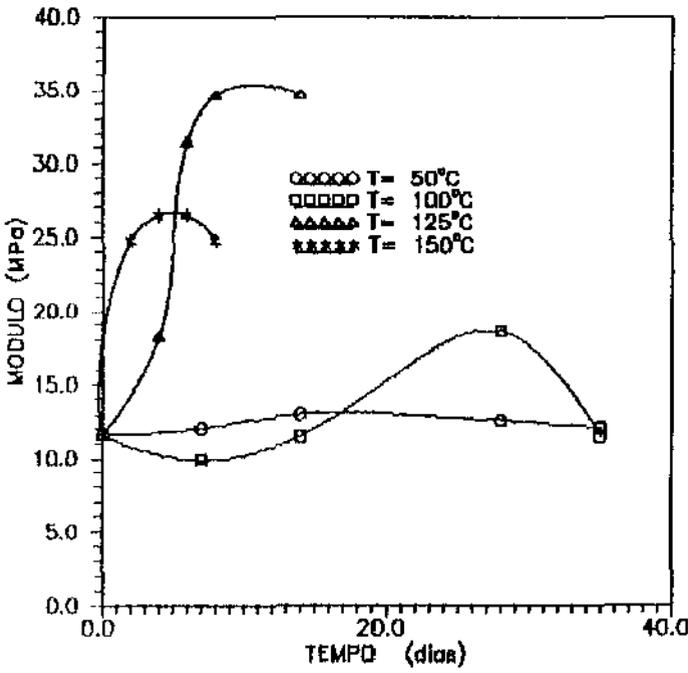


GRÁFICO A

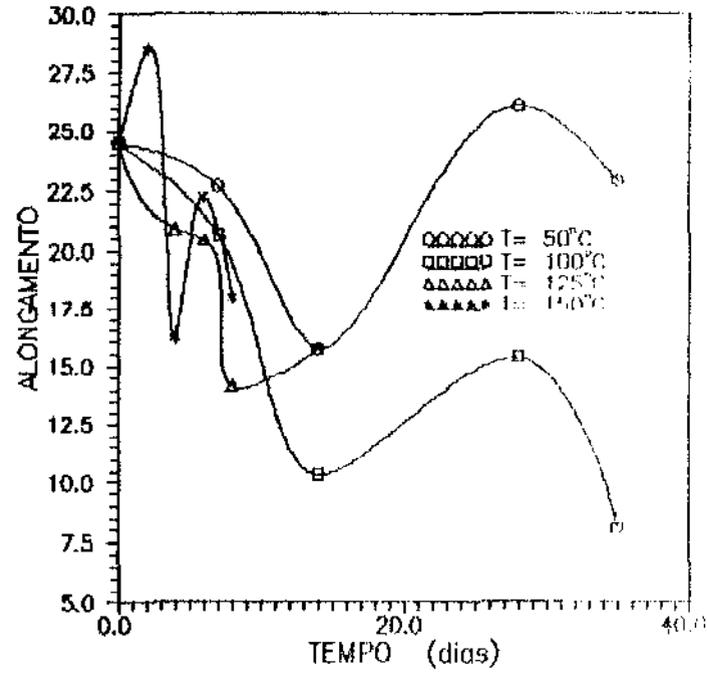


GRÁFICO B

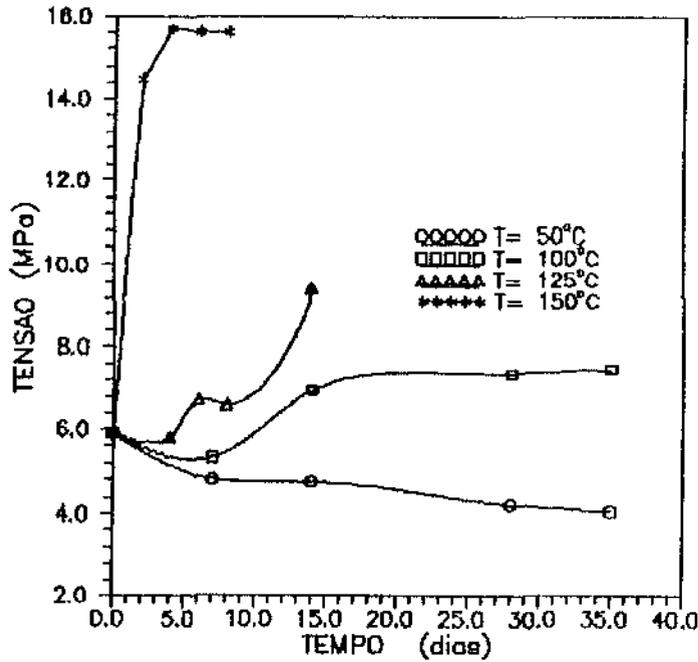


GRÁFICO C

Figura 4.11: Propriedades mecânicas de filmes R-MD em função do tempo de envelhecimento.

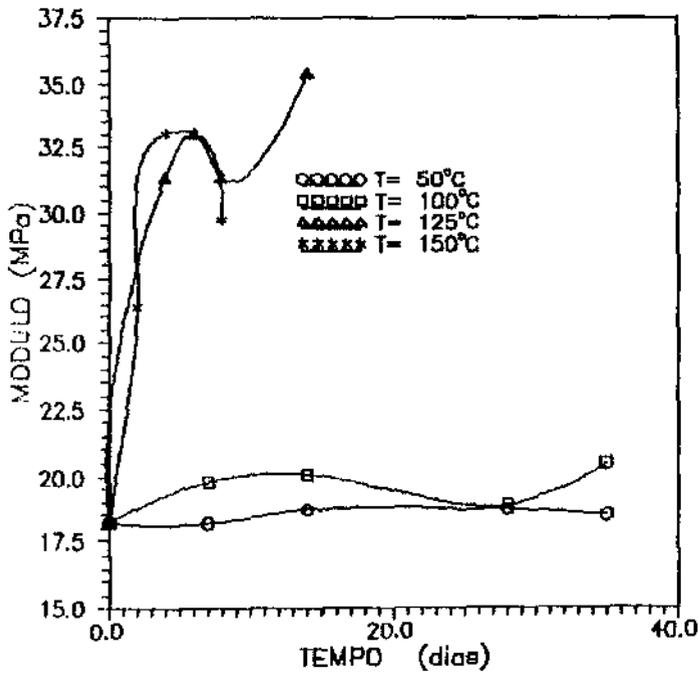


GRÁFICO A

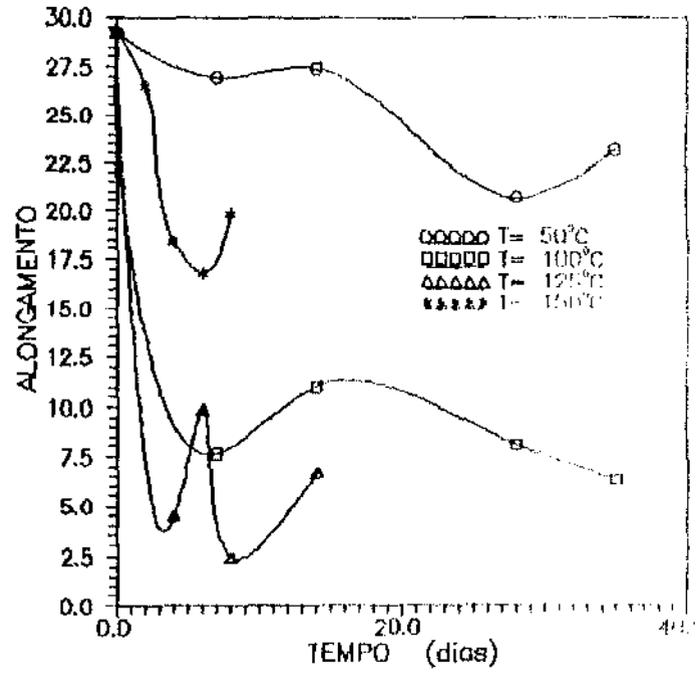


GRÁFICO B

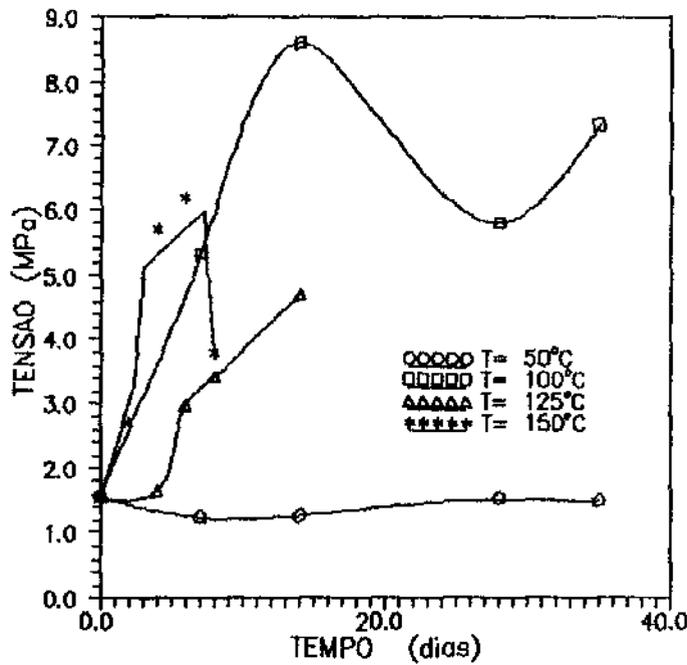


GRÁFICO C

Figura 4.12: Propriedades mecânicas de filmes R-MDA em função do tempo de envelhecimento.

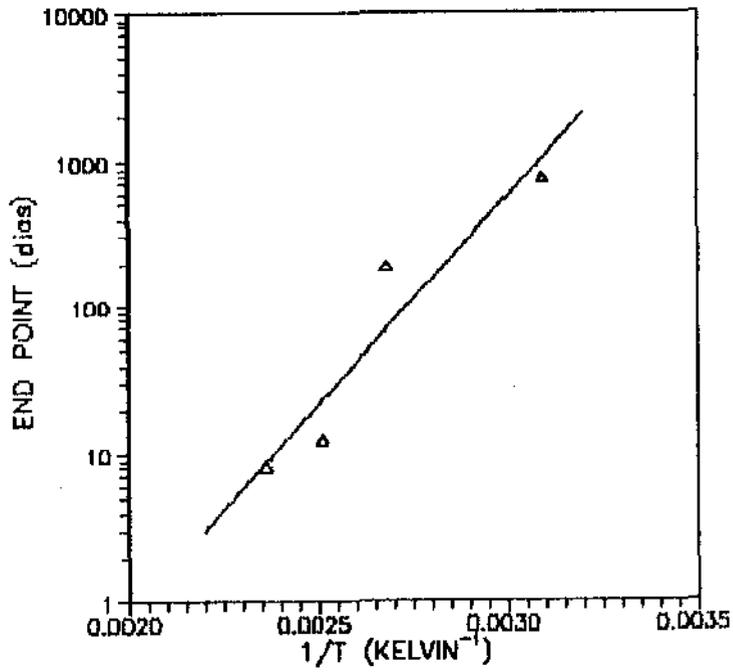


Figura 4.13: Tempo crítico em função da temperatura, para filmes R-TD.

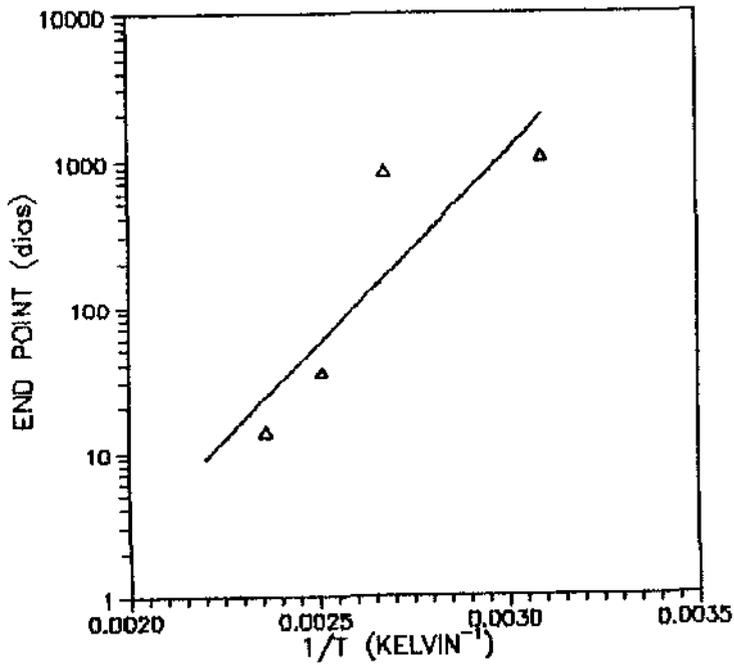


Figura 4.14: Tempo crítico em função da temperatura, para filmes R-TDA.

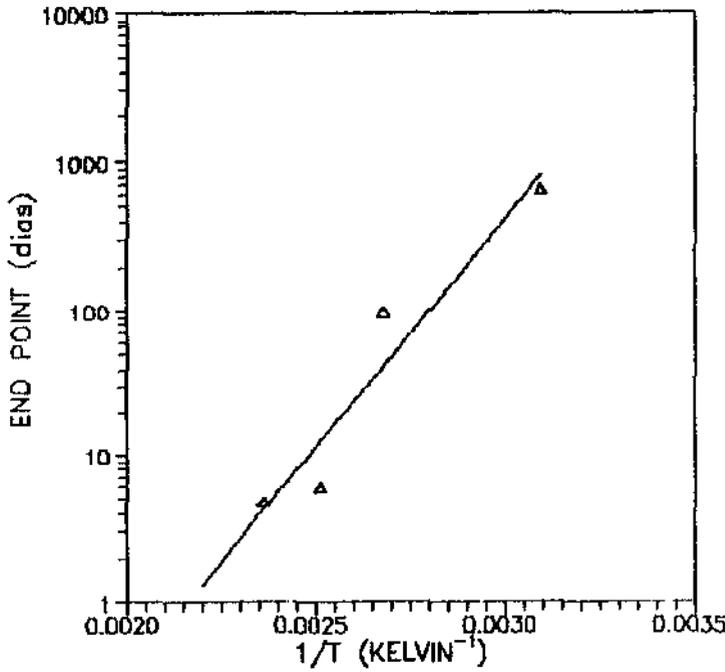


Figura 4.15: Tempo crítico em função da temperatura, para filmes R-MD.

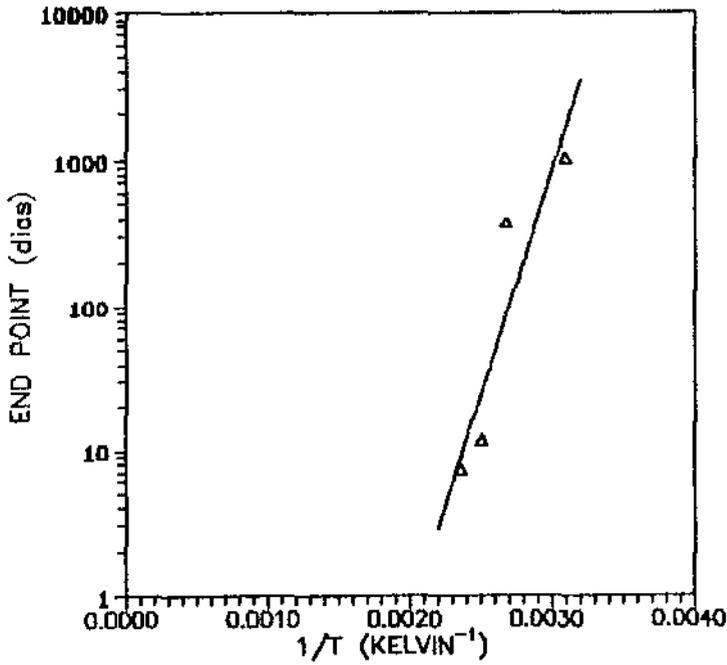


Figura 4.16: Tempo crítico em função da temperatura, para filmes R-MDA.

A degradação do material polimérico está sendo tratada como um conjunto de reações, cuja taxa é determinada pela taxa da reação mais lenta. A equação de Arrhenius analisa cineticamente um processo pela medida da taxa na qual ocorre. Através desta equação, a energia de ativação pode ser interpretada como uma barreira energética que deve ser superada para atingir o equilíbrio. Para ocorrer a reação de degradação térmica do material a energia térmica precisa superar a energia de ativação. Como é evidente, quanto maior for o valor de E_a , menos rápida é a reação, para uma mesma temperatura. A relação exponencial da equação de Arrhenius tem particular importância, pois indica-nos que pequenas diferenças nos valores de E_a exercem efeito considerável sobre a velocidade da reação. A energia de ativação é obtida da inclinação da reta dos ajustes ao modelo de Arrhenius, dada pela inclinação B da eq. 36.

Os valores encontrados para as energias de ativação dos processos de degradação são:

- filmes R-TD = 12,5 Kcal/mol,
- filmes R-TDA = 11,9 Kcal/mol,
- filmes R-MD = 13,6 Kcal/mol e
- filmes R-MDA = 15,8 Kcal/mol.

Foram encontrados na literatura os seguintes valores de energia de ativação para os seguintes processos de degradação:

- filmes à base de acrilato de uretana e epóxi⁽⁵⁾ Valores obtidos utilizando metodologia de previsão de vida útil similar a utilizada neste trabalho:

- LMPI 3/2, $E_a = 12,43$ Kcal/mol
- CN, $E_a = 15,76$ Kcal/mol
- CI, $E_a = 15,98$ Kcal/mol

- jaquetas de PVC à UR de 98%, utilizando a solubilidade em THF como critério de ponto crítico, $E_a = 19,19$ Kcal/mol.⁽¹⁰⁹⁾

- filmes de PET à UR de 98%, utilizando como critério de ponto crítico, 20% de alongamento, $E_a = 29,49$ Kcal/mol.⁽¹⁰⁹⁾

Os filmes sem estabilizantes apresentaram uma maior perda de propriedades mecânicas quando submetidos a diferentes e crescentes temperaturas e ao longo do tempo. Os filmes sem estabilizantes R-MD apresentaram uma perda de propriedades menor em relação ao R-TD. Este efeito pode ser explicado em termos da maior densidade de reticulação dos filmes R-MD que inibe a permeabilidade ao oxigênio dificultando a termooxidação.

Quanto aos filmes com estabilizantes R-TDA e R-MDA, ocorreram perdas menores de propriedades mecânicas, devido aos efeitos protetivos da combinação do estabilizante térmico, IRGANOX 1076 com a HALS, TINUVIN 770 DF.

O módulo de elasticidade à 2,5% foi o que melhor se ajustou ao modelo de Arrhenius entre as propriedades estudadas.

Convém, no entanto, ressaltar que os ajustes ao modelo de Arrhenius apresentaram coeficientes de correlação relativamente baixos. Os coeficientes de correlação linear para os gráficos foram: filmes R-TD, 0,92; filmes R-TDA, 0,82; filmes R-MD, 0,95 e filmes R-MDA, 0,90.

Tal fato pode ter ocorrido devido à precisão nas medidas do módulo de deformação e ao comportamento geral nas curvas obtidas.

A presença de insaturações residuais nos filmes, pode provocar um aumento na densidade de ligações cruzadas com o aumento da temperatura. Mas, tem-se que considerar que a temperatura provoca reações de concorrência, estas são: cisões de cadeia, devido à termooxidação e reticulação.

As figuras 4.13 (R-TD), 4.14 (R-TDA), 4.15 (R-MD) e 4.16 (R-MDA) apresentam a variação do tempo crítico com a temperatura. Por extrapolação da reta para valores de $T = 25^{\circ}\text{C}$, foram obtidos os tempos de vida útil para os filmes estudados. Os tempos de vida útil para os filmes foram os seguintes:

- 16 anos para os filmes R-TD,
- 25 anos para os filmes R-TDA,
- 14 anos para os filmes R-MD e
- 28 anos para os filmes R-MDA

As tabelas 4.9 e 4.10 mostram uma comparação dos valores obtidos com dados da literatura.

Tabela 4.9: Propriedades mecânicas de revestimentos fotocuráveis do presente trabalho e dados* de literatura^[5,108]

MATERIAL	Tensão de ruptura (MPa)	% alongamento	Módulo à 2,5% (MPa)
Silicone Uretano Acrilato*	0,48	20	2,2
Poliuretano Acrilato*	0,34	35	1,4
CN*	7,35	30	50
CI*	7,25	39	29
R-TD	0,59	28	4,96
R-TDA	0,62	25	4,96
R-MD	1,55	24	11,6
R-MDA	5,90	29	18,2

Tabela 4.10: Previsão de tempo de vida útil de revestimentos fotocuráveis do presente trabalho e dados* de literatura.^[5,108]

MATERIAL	TEMPO PARA DOBRAR O MÓDULO			
	T ambiente	T=54°C	T=88°C	T=125°C
Silicone Uretano Acrilato*	—	>100 anos	10 anos	>9 meses
Poliuretano Acrilato*	5 anos	5 meses	14 dias	mudança rápida
CN*	49 anos	5 anos	6 meses	22 dias
CI*	43 anos	4 anos	5 meses	17 dias
R-TD	16 anos	2,3 anos	4 meses	2 meses
R-TDA	25 anos	4,2 anos	9 meses	2 meses
R-MD	14 anos	1,7 anos	3 meses	12 dias
R-MDA	28 anos	3,5 anos	5 meses	24 dias

A tabela 4.9 mostra que os valores das propriedades mecânicas dos materiais estudados estão na mesma faixa dos materiais comerciais citados da literatura, utilizando o mesmo critério de tempo crítico de degradação. Os dados de tempo de vida útil obtidos também se encontram próximos dos valores citados de literatura. Isto dá maior confiabilidade aos resultados obtidos neste trabalho.

4.5.2 - ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA

O ensaio de DMTA foi realizado com a intenção de se detectar variações na T_g dos filmes com o envelhecimento.

Os gráficos de DMTA para filmes não envelhecidos e filmes submetidos ao envelhecimento térmico durante 35 dias à 100°C estão mostrados nas figuras 4.17 a 4.23.

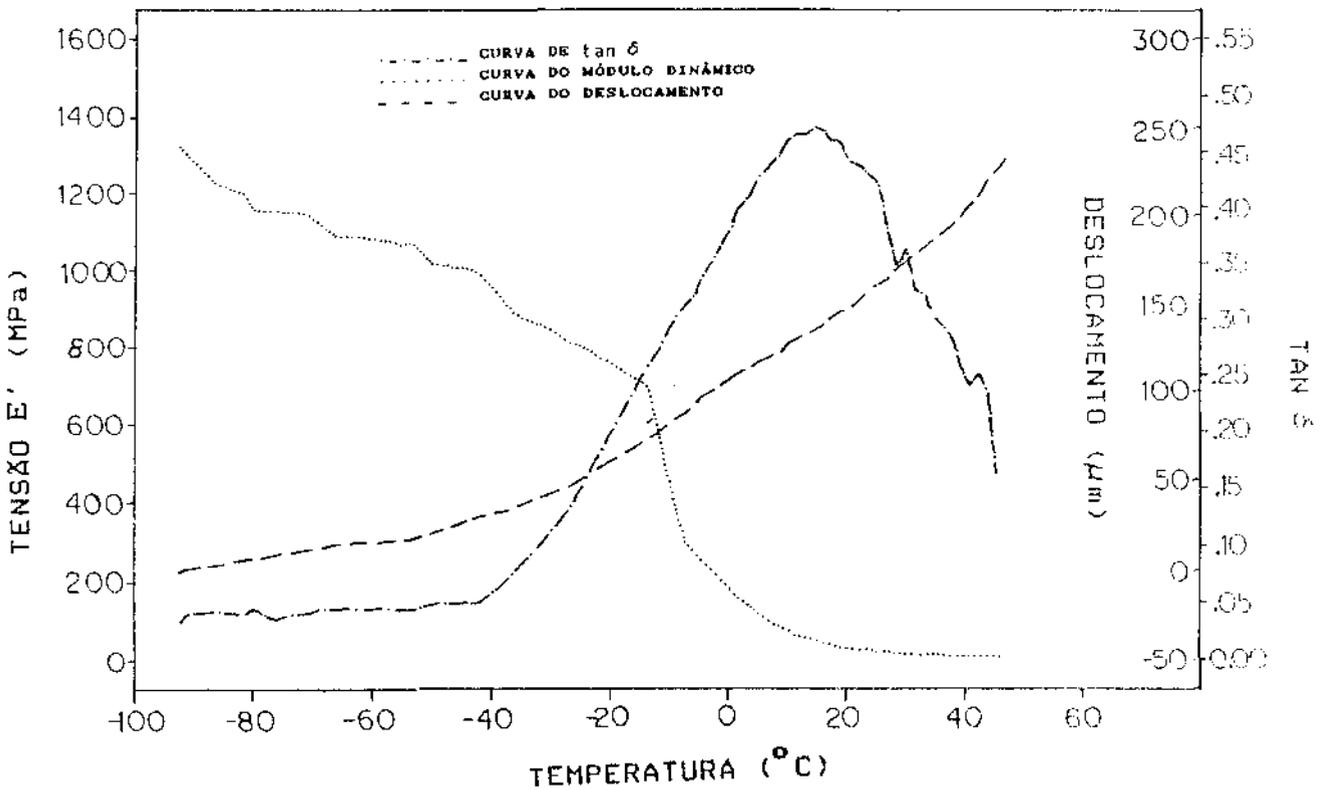


Figura 4.17: DMTA de filme R-TD não envelhecido.

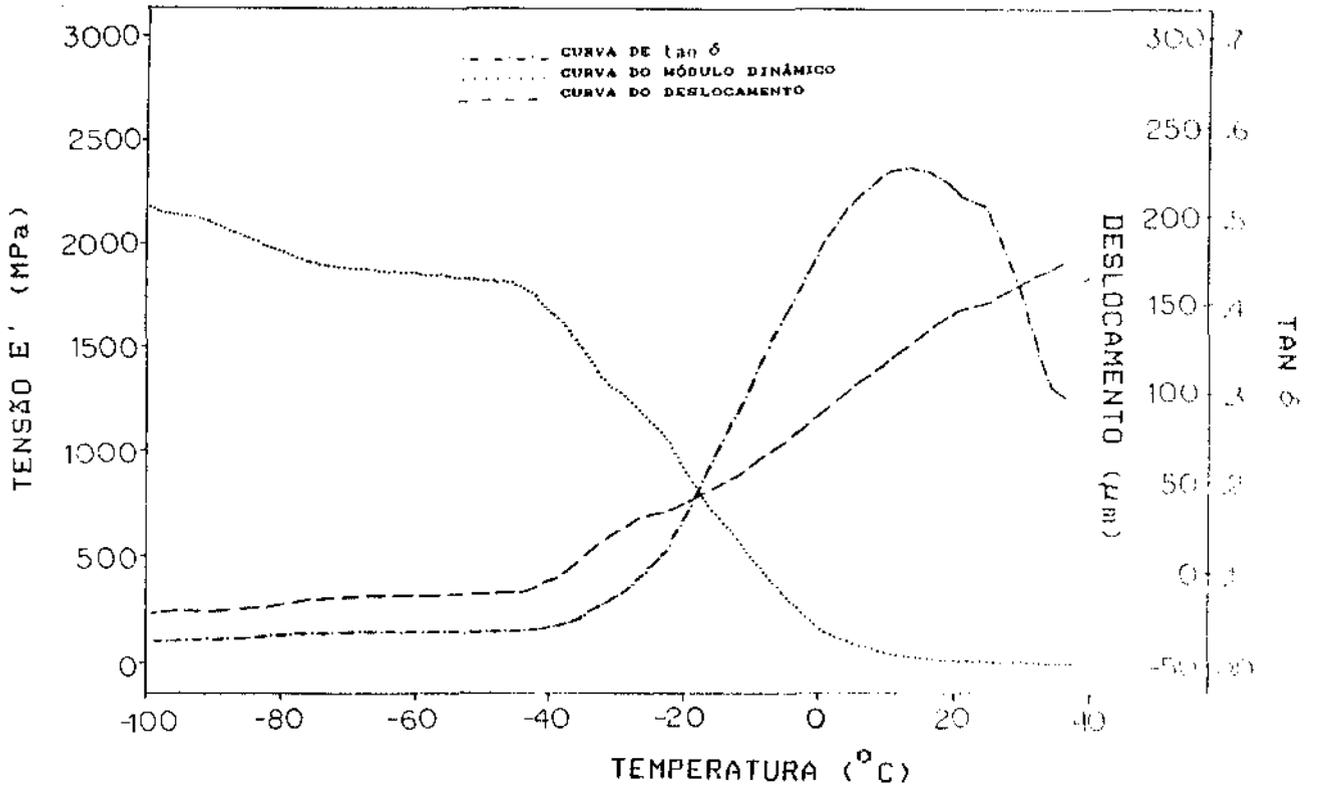


Figura 4.18: DMTA de filme R-TD envelhecido à 100°C durante 35 dias.

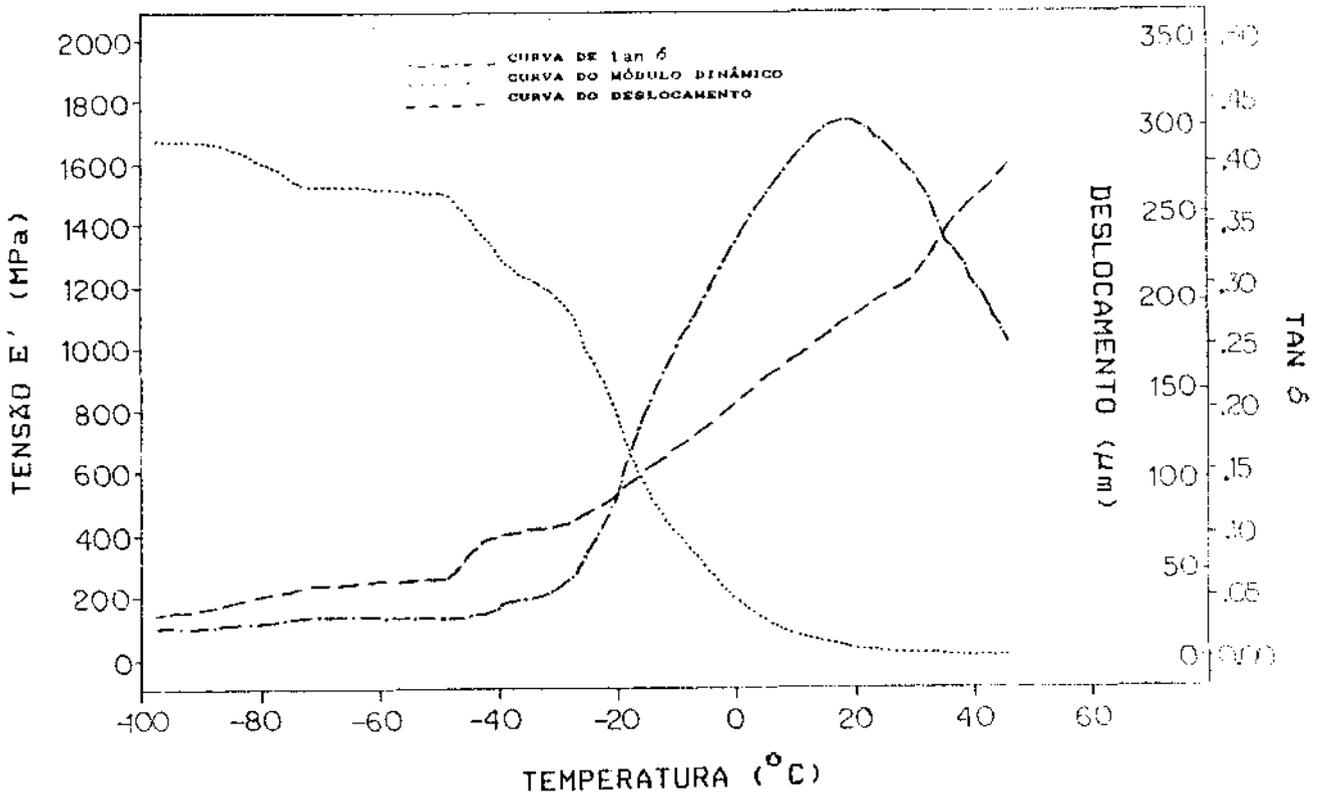


Figura 4.19: DMTA de filme R-TDA não envelhecido.

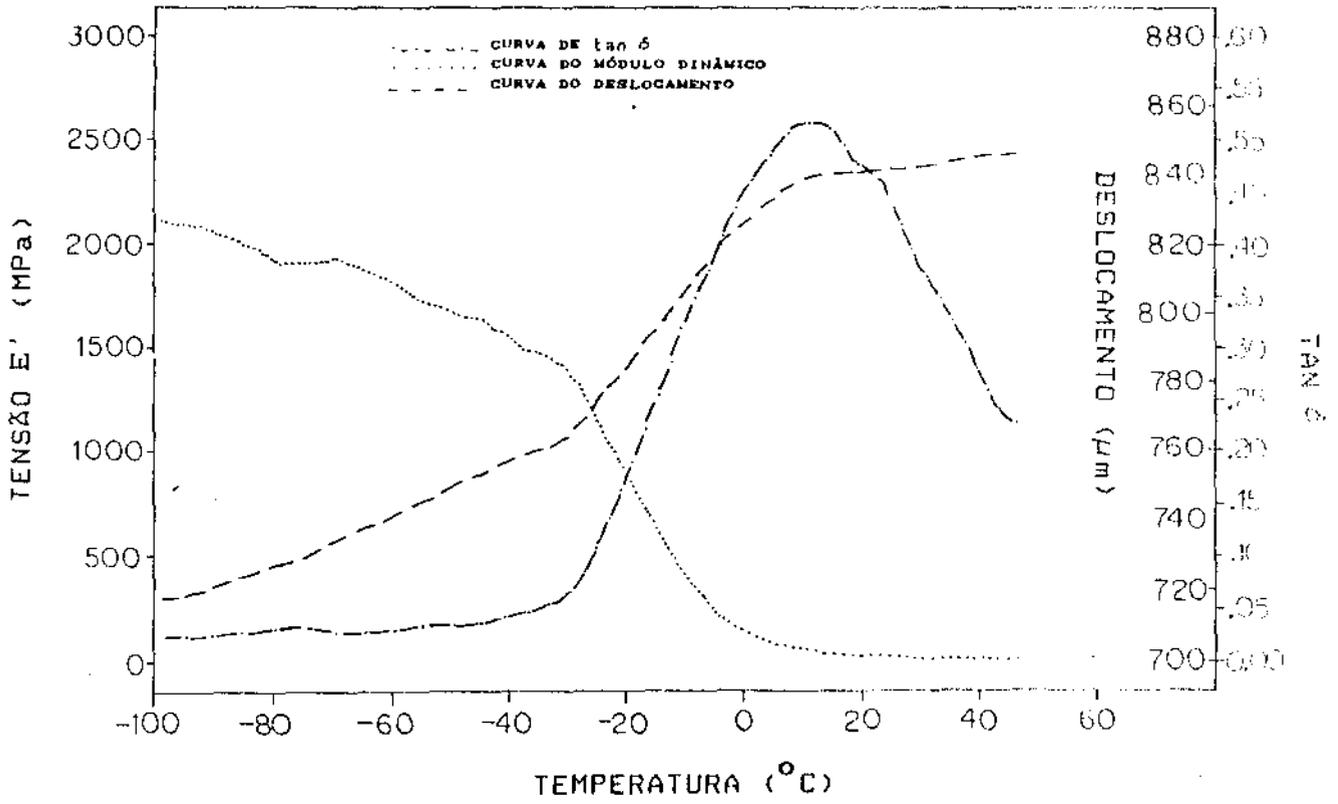


Figura 4.20: DMTA de filme R-TDA envelhecido à 100°C durante 30 dias.

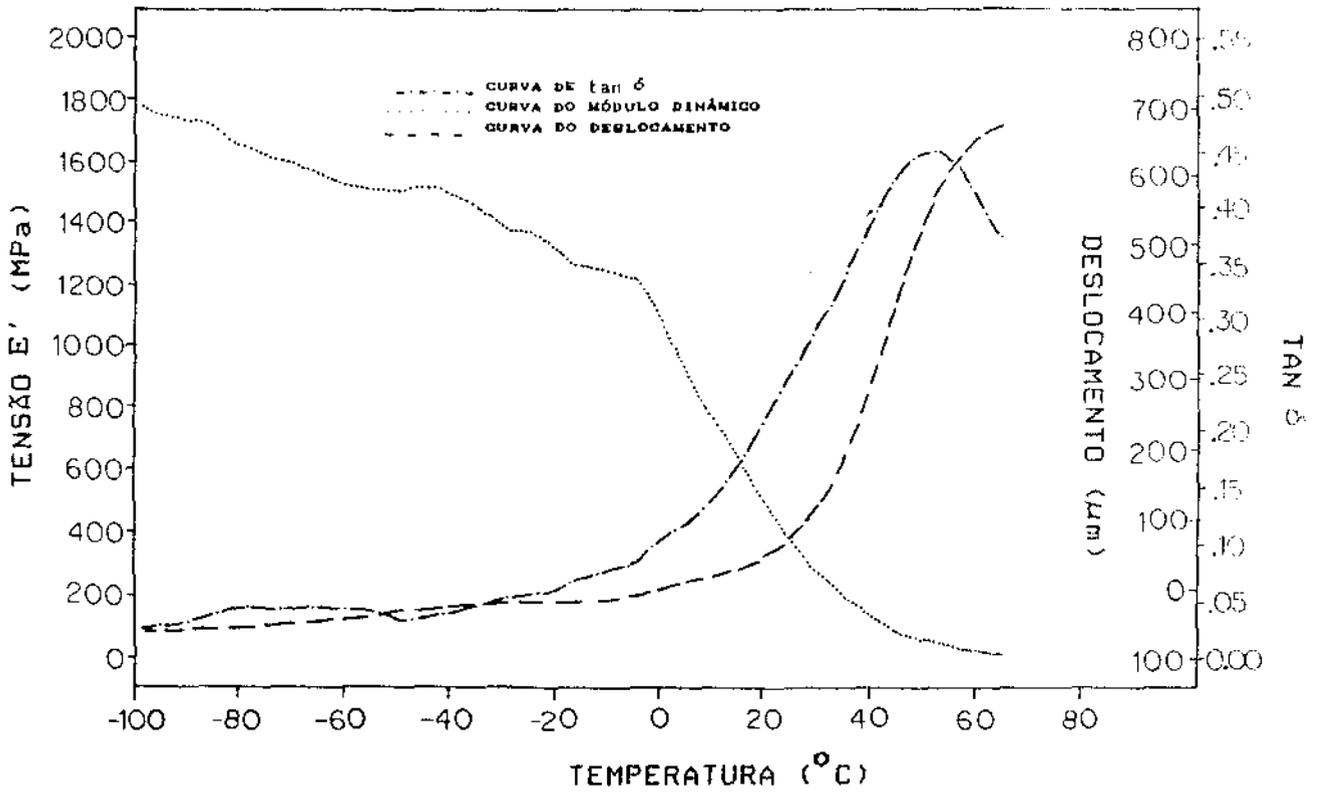


Figura 4.21: DMTA de filme R-MD não envelhecido.

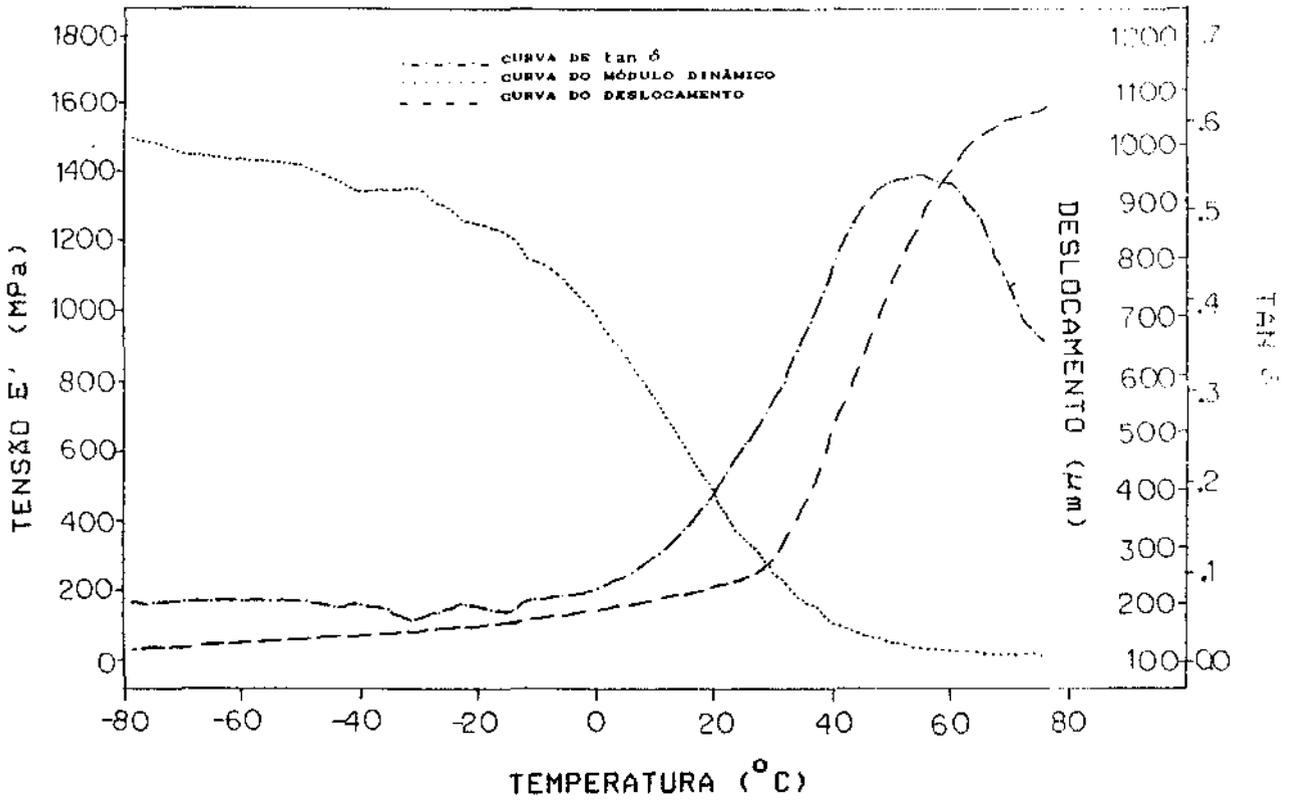


Figura 4.22: DMTA de filme R-MDA não envelhecido.

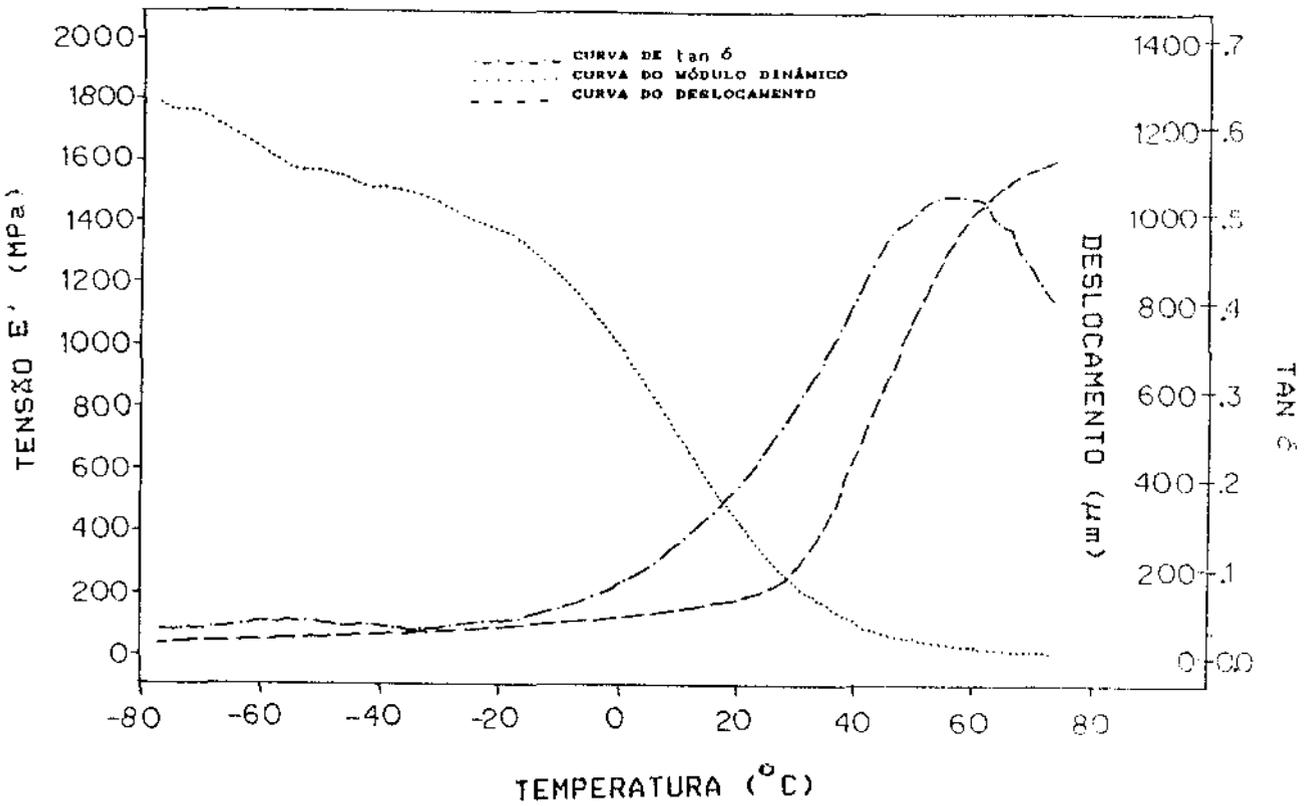


Figura 4.23: DMTA de filme R-MDA envelhecido à 100°C durante 35 dias.

O alto grau de reticulação dos filmes após a cura e o aumento de ligações cruzadas durante o envelhecimento não foi suficiente para alterar os valores de T_g .

Os filmes R-MD e R-MDA apresentaram valores de T_g maiores do que os filmes R-TD e R-TDA, confirmado ainda pelo seu maior módulo.

A não alteração na T_g para filmes com estabilizantes (R-TDA e R-MDA) pode ser um indicador do efeito desses estabilizantes no processo de cura. Neste caso mostra que a combinação de estabilizantes utilizada não interfere na cura dos filmes, e inibe a oxidação das resinas; já que a oxidação promove o aumento na T_g . Convém ressaltar que esta observação não pode ser tomada como um parâmetro que confirma a eficiência dos estabilizantes, tendo em conta que também não foram detectadas alterações na T_g das formulações sem estabilizantes.

Uma outra análise que pode ser obtida do DMTA, é a análise do módulo dinâmico. Observa-se que à -100°C o módulo dinâmico do filme R-TD não envelhecido está na faixa de 1400 MPa, enquanto que para o R-TD envelhecido está em torno de 2200 MPa, indicando que o envelhecimento provocou um acréscimo no módulo.

Para o filme R-TDA não envelhecido o módulo dinâmico está na faixa de 1600 MPa enquanto para o R-TDA envelhecido está em torno de 2100 MPa, indicando um acréscimo menor no módulo dinâmico do que para o filme R-TD.

Quanto ao filme R-MD o módulo dinâmico à -100°C está na faixa de 1800 MPa. O filme R-MDA não envelhecido possui um módulo dinâmico em torno de 1500 MPa e o filme R-MDA envelhecido à 100°C durante 35 dias, um módulo dinâmico em torno de 1800 MPa.

Como para o filme R-MDA a faixa de variação no módulo dinâmico é menor do que para o filme R-TDA isto também, confirma a maior estabilidade para o filme R-MDA.

E através da análise dos módulos dinâmicos à temperatura de 25°C para os filmes não envelhecidos, observa-se que os filmes R-MD possuem menor flexibilidade do que os filmes R-TD, resultado similar foi obtido através dos testes de tensão-deformação.

4.4.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas das análises termogravimétricas estão mostradas nas figuras 4.24 a 4.31.

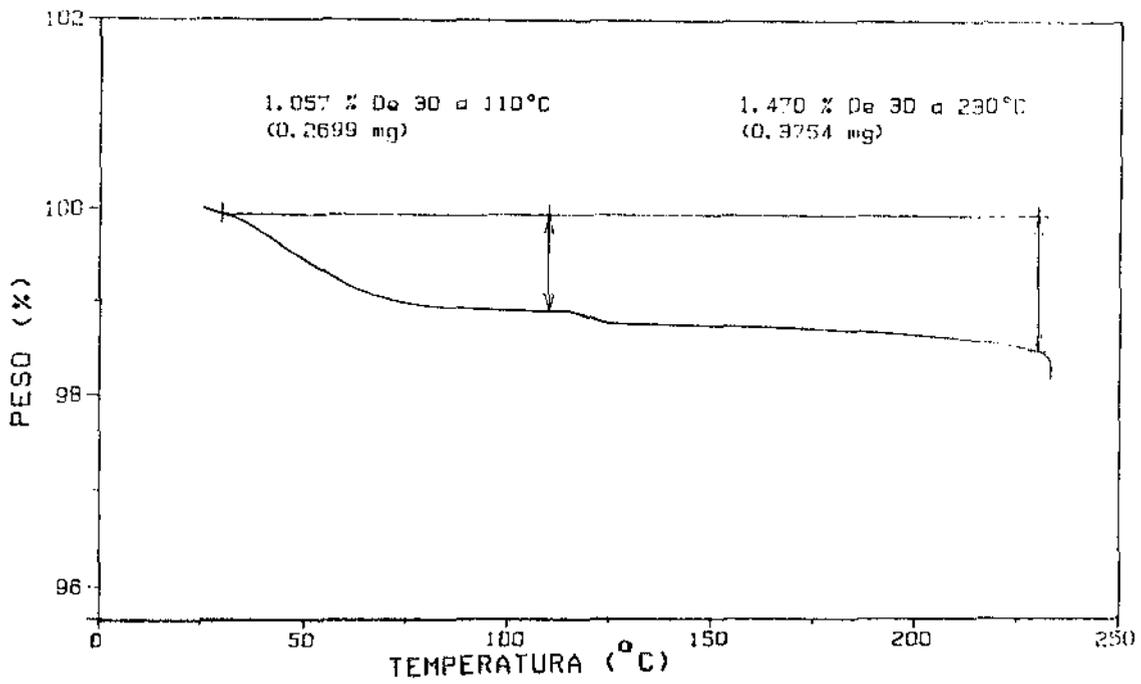


Figura 4.24: TGA do filme R-TD não envelhecido

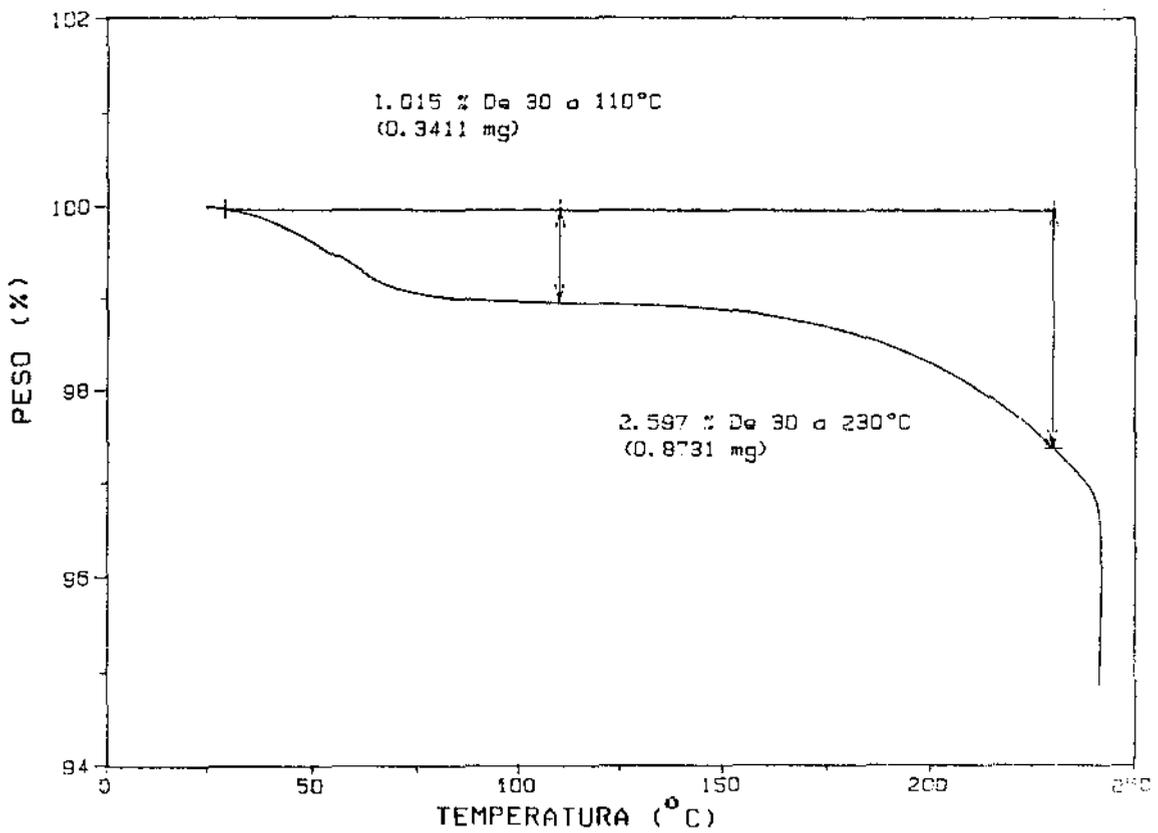


Figura 4.25: TGA do filme R-TD envelhecido à 100°C durante 35 dias.

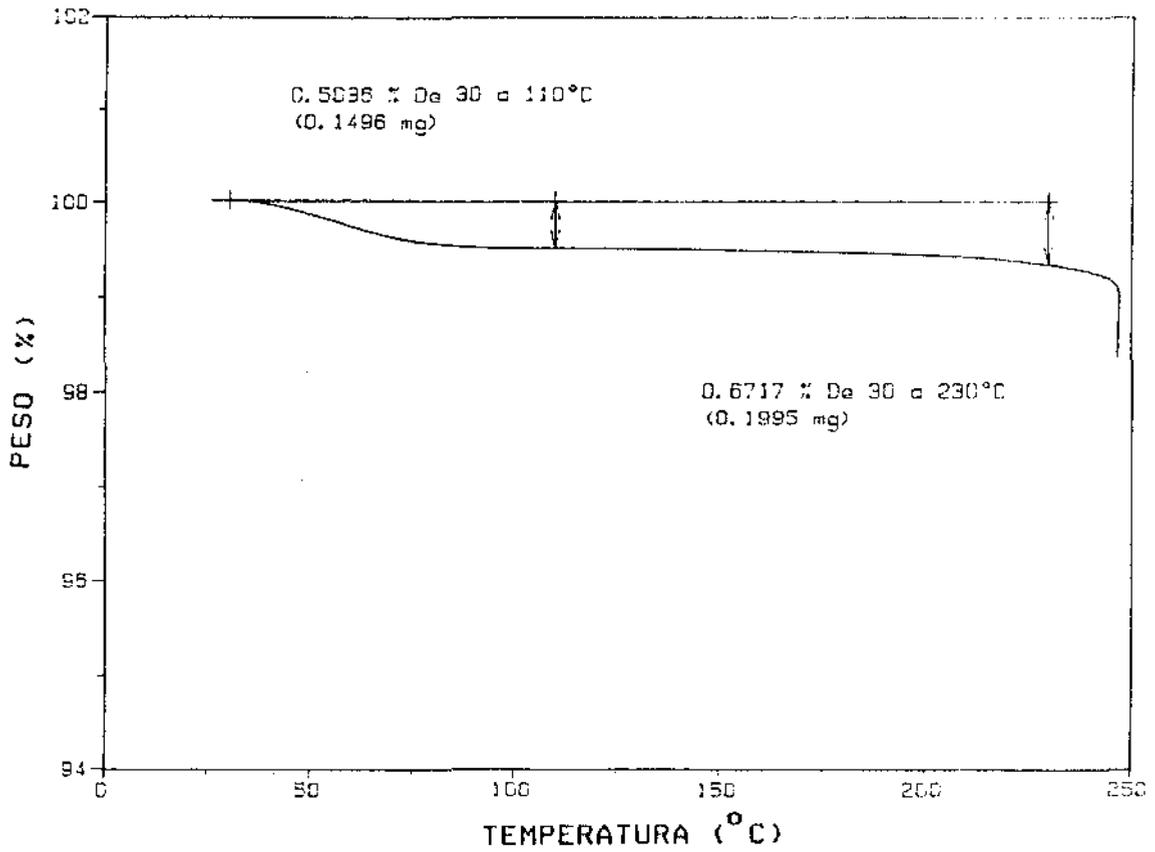


Figura 4.26: TGA do filme R-TDA não envelhecido

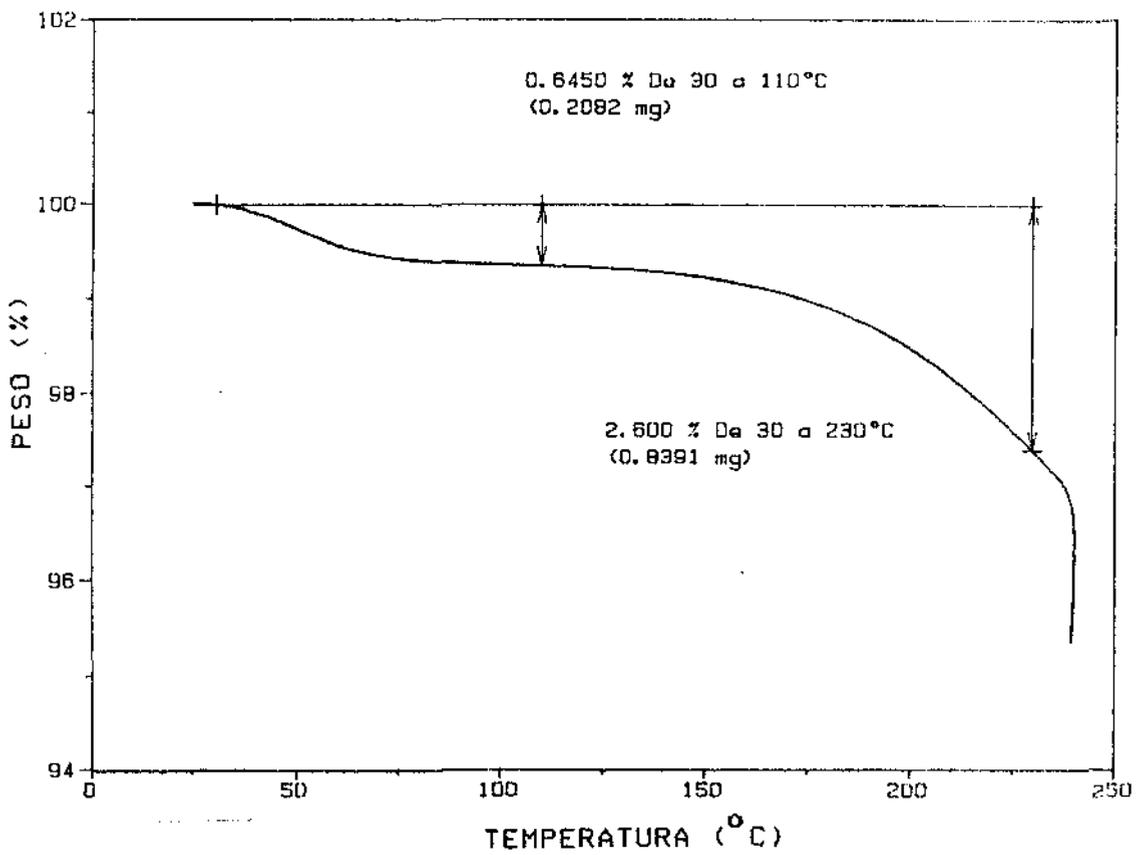


Figura 4.27: TGA do filme R-TDA envelhecido à 100°C durante 35 dias.

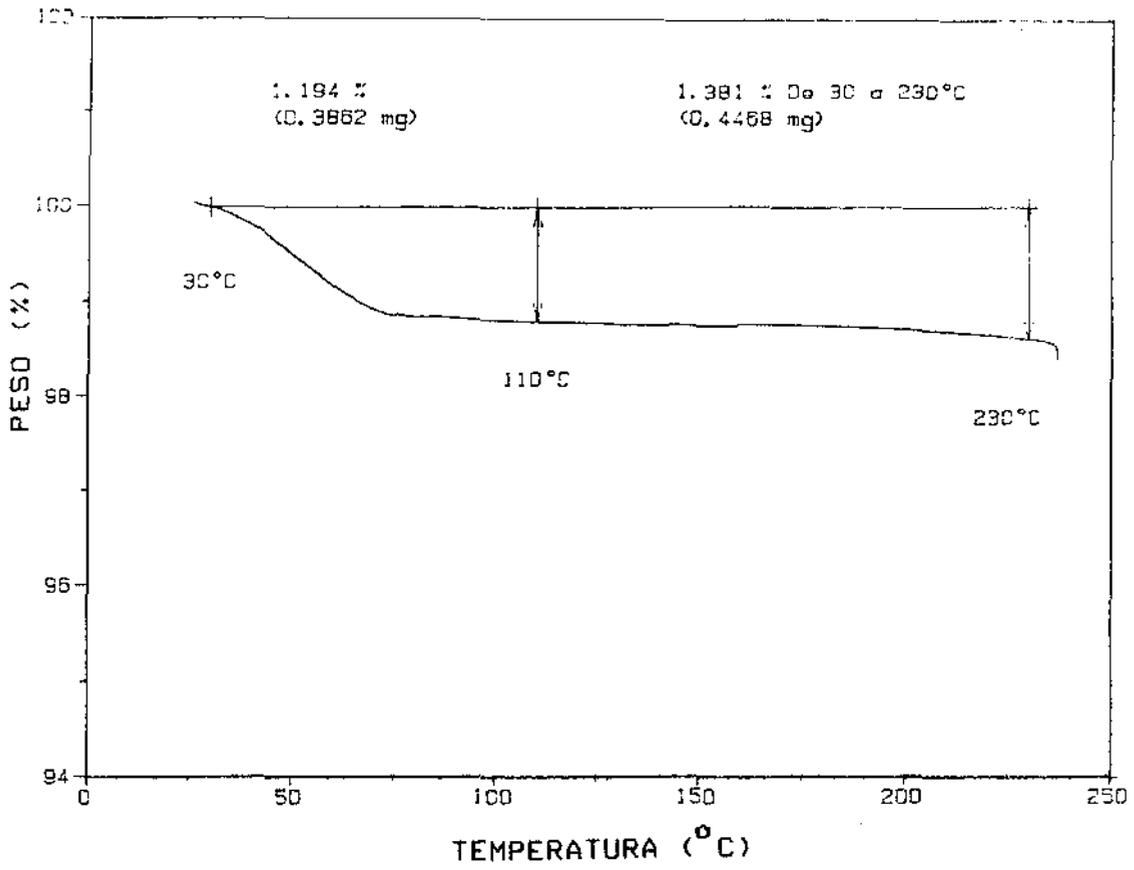


Figura 4.28: TGA do filme R-MD não envelhecido

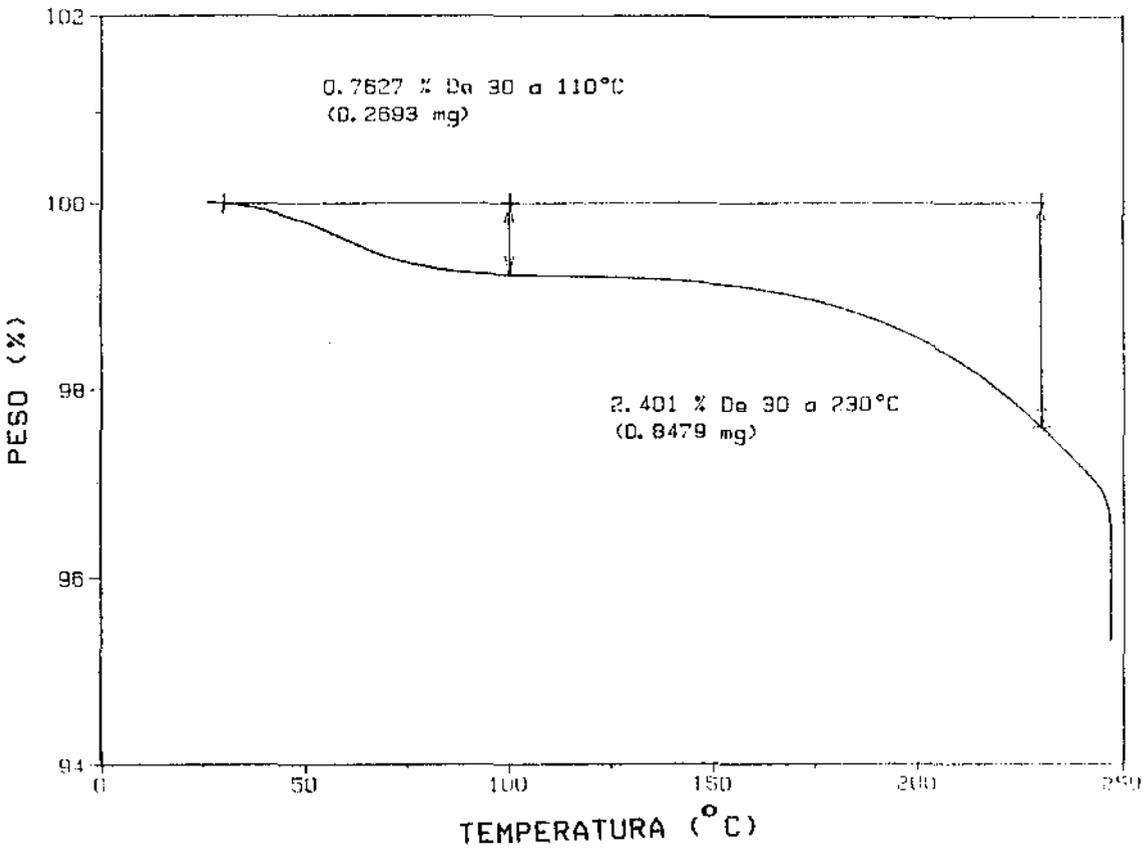


Figura 4.29: TGA do filme R-MD envelhecido à 100°C durante 35 dias

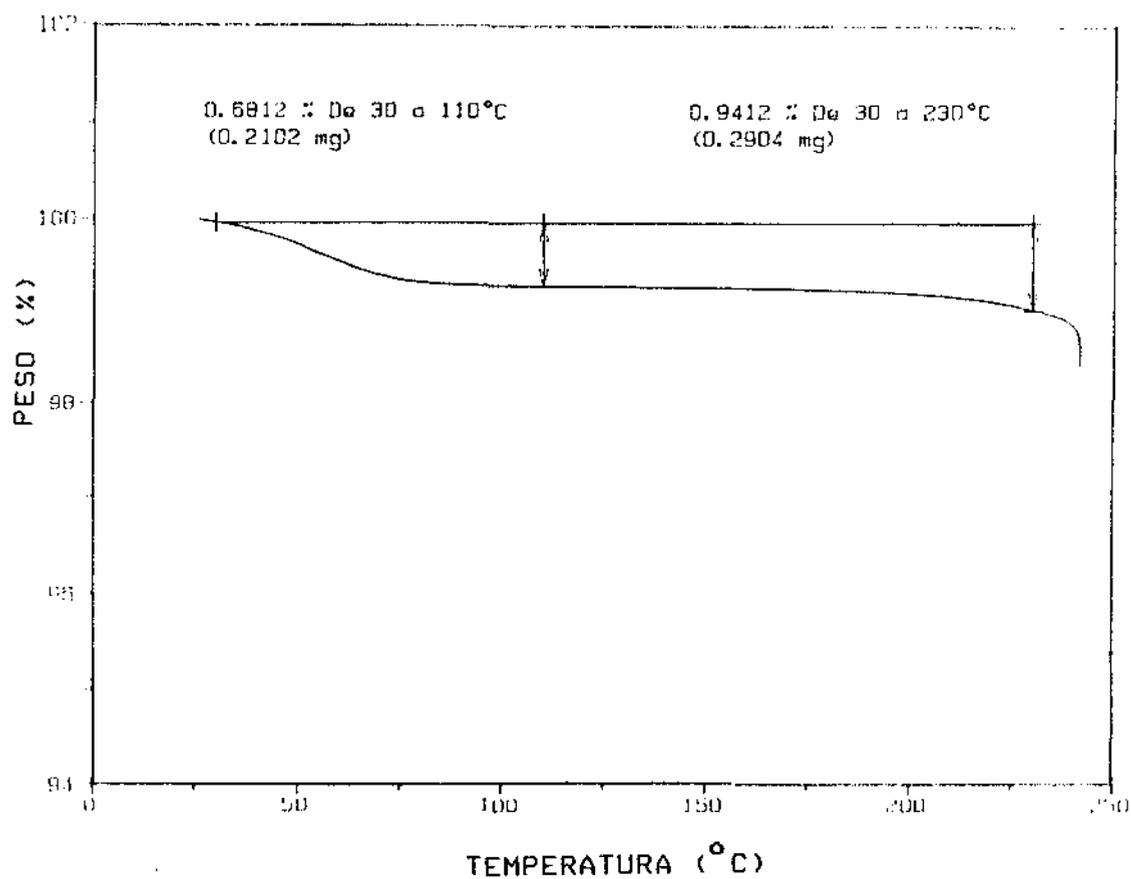


Figura 4.30: TGA do filme R-MDA não envelhecido

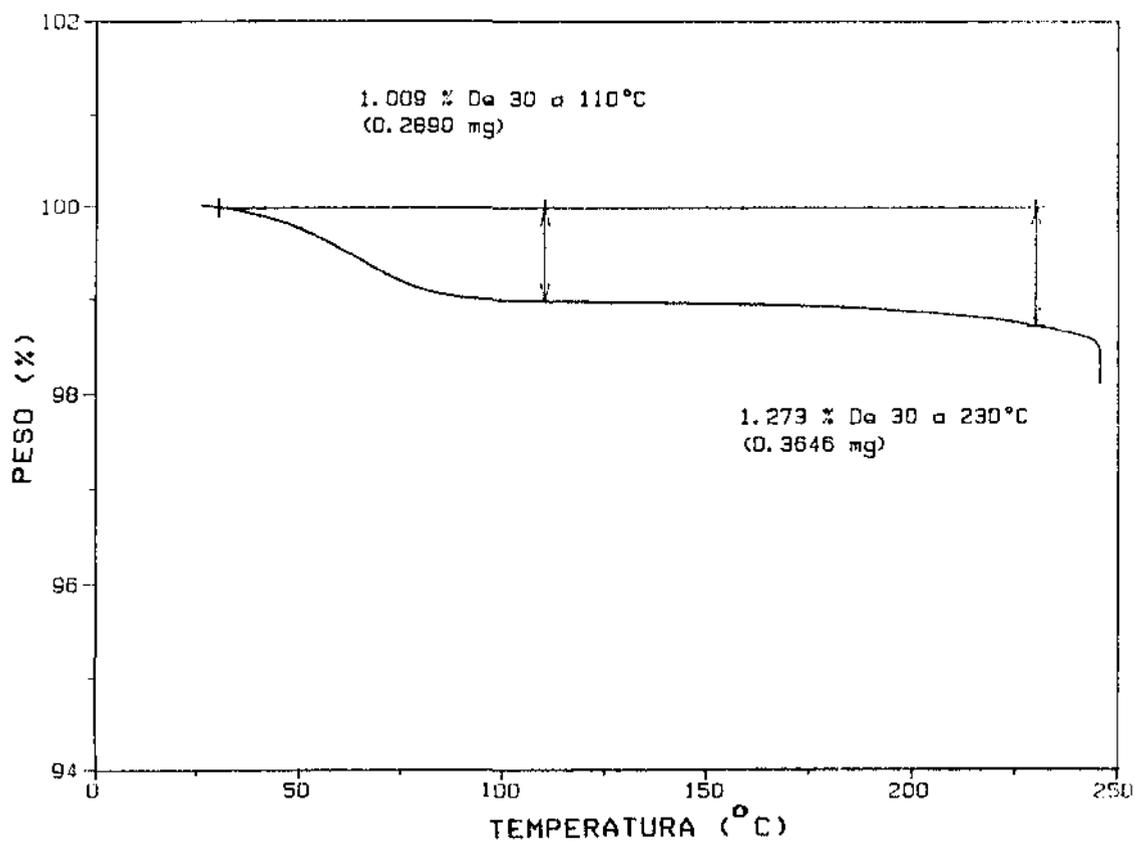


Figura 4.31: TGA do filme R-MDA envelhecido à 100°C durante 35 dias

Analisando as curvas obtidas, os seguintes pontos devem ser salientados:

- os filmes com estabilizantes (R-TDA e R-MDA) apresentaram menores perdas de peso do que os sem estabilizantes (R-TD e R-MD)

- os filmes R-MD apresentaram uma perda de peso inicial maior do que a dos filmes R-TD, porém com o aumento da temperatura a perda de peso aumentou muito pouco, enquanto que para os filmes R-TD a perda de peso aumentou mais acentuadamente.

- o comportamento das curvas para os filmes envelhecidos à 100°C durante 35 dias, indica uma perda de peso maior do que para os filmes não envelhecidos. Novamente o R-TD apresentou maior perda de peso do que o R-MD. A maior perda de peso para os filmes envelhecidos pode significar a quebra de ligações durante o envelhecimento, gerando grupos reativos que sob aumento da temperatura aceleram a reação degradativa, acentuando a perda de peso.

Os filmes com estabilizantes R-MDA e R-TDA apresentaram uma grande perda de peso inicial que pode ser associada a perdas de substâncias voláteis (monômeros residuais ou porções não reagidas) ou a altas taxas iniciais de cisões de cadeias por oxidação. No decorrer da análise, com aumento da temperatura as perdas ocorrem em taxas menores.

Os filmes R-TDA apresentaram perdas de peso menores do que os filmes R-MDA, já os filmes R-MDA envelhecidos apresentaram uma perda de peso menor do que os R-TDA envelhecidos, sugerindo uma estabilidade maior dos filmes R-MDA.

Em todos os filmes foi observada uma perda de peso acentuada depois de 130°C.

A estabilidade térmica das resinas pode ser explicada em termos da degradação termooxidativa da estrutura de poliéter. Esta degradação ocorre através da formação de hidroperóxidos. Monômeros difuncional (HDDA) e monofuncionais (2HEA e MBA) devido à baixa densidade de ligações cruzadas permitem maior permeabilidade ao oxigênio, facilitando a degradação termooxidativa.

4.5.4 - ANÁLISE COLORIMÉTRICA

O ensaio de colorimetria serviu para quantificar as variações de cores decorridas no processo de degradação.

Pela figura 4.32, observa-se que os filmes R-TD são mais susceptíveis às variações na cor do que os filmes R-MD. Os filmes com estabilizantes mostraram uma sensibilidade menor à variação da cor, concordando com o observado em análises térmicas, ou seja, os filmes com estabilizantes degradam menos. Consequentemente, as reações de oxidação, que formam estruturas quinóides que causam a cor amarelada, são reduzidas nos filmes com estabilizantes.

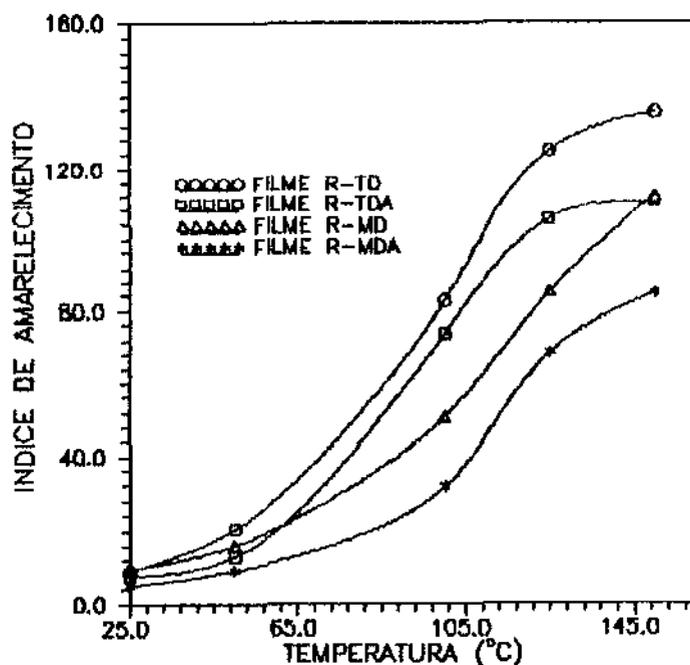


Figura 4.32: índice de amarelecimento em função do tempo de envelhecimento.

4.4.5 - MEDIDA DA ADESÃO DAS RESINAS AO SUBSTRATO VÍTREO

Na tabela 4.9 estão mostrados os valores de testes de adesão de filmes a fibras de vidro, nas condições de armazenamento citadas na secção 3.3.6.9 (tabela 3.8).

Comparando o valor de R-TD (UR-50%) com o de R-MD (UR-50%), o filme R-MD apresenta uma adesão maior ao substrato vítreo. A maior força de adesão para o filme pode ser explicada em termos do menor encolhimento do filme R-MD quando curado, devido à maior quantidade de ligação uretana na resina R-MD.

A tabela 4.11 mostra também, o valor de força de adesão de uma formulação estudada por REGGIANI,^[115] que apresenta composição mais próxima das formulações estudadas neste trabalho e as mesmas condições de armazenamento.

Tabela 4.11: Valores de força de adesão do presente trabalho e valor* de literatura.^[115]

RESINAS	FORÇA DE ADESÃO (gf)	
	UR - 50%	UR - 95%
R-TD	26 \pm 4	—
R-MD	48 \pm 4	4
LMP-A-101*	17 \pm 1	—

Comparando os valores de força de adesão dos filmes R-TD e R-MD com o valor para o filme LMP-A-101 e analisando em termos de encolhimento nos filmes durante o processo de cura, podem-se ressaltar os seguintes pontos: na formulação do filme LMP-A-101 foram utilizados, além de monômeros monofuncionais, dois monômeros trifuncionais. Dada a alta densidade de insaturações, que os monômeros trifuncionais apresentam, durante o processo de cura, ocorre um maior encolhimento nos filmes, devido a um maior grau de reticulação, quando comparado com o encolhimento de formulações à

base de monômeros monofuncionais. Isto explicaria a adesão mais baixa para o filme LMP-A-101 em relação aos filmes R-TD e R-MD que são provenientes de formulações baseadas em dois monômeros monofuncionais (MBA e 2HEA) e um monômero difuncional, HDDA.

No entanto, muitas outras propriedades dos monômeros, tais como tensão superficial, polaridade e a capacidade de interagir com o substrato vítreo, têm efeito significativo nas propriedades de adesão.

De acordo com REGGIANI, a adição de monômeros não é eficaz na redução da tensão superficial. A adição de até 30% de 2HEA reduz apenas suavemente a tensão superficial. E conforme KERR^[20] o monômero HDDA, também não é efetivo na redução da tensão superficial. Assim a diluição de oligômeros com monômeros multifuncionais contribui pouco para a obtenção das condições ótimas de molhabilidade.

Neste caso, o que poderia explicar a força de adesão menor para os filmes R-TD em relação aos filmes R-MD, seria o maior encolhimento nos filmes R-TD durante o processo de cura, uma vez que a tensão resultante da formação do filme atua contra às forças de adesão ao substrato, um maior encolhimento significa uma tensão maior na formação do filme, e conseqüentemente uma menor adesão ao substrato.

Uma outra observação é o efeito da umidade sobre a adesão, no caso da resina R-MD. O valor da tabela 4.11 mostra uma redução acentuada da adesão com o aumento da umidade. Este efeito pode ser atribuído à inibição pela umidade da interação entre as hidroxilas, provenientes do monômero 2HEA, presentes na resina R-MD com os grupos silanos do substrato vítreo.^[144]

O valor da redução observada é semelhante a alguns dos valores de materiais estudados por MARTIN^[145] e REGGIANI.^[115]

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho consistiu em desenvolver novos tipos de oligômeros e a partir deles desenvolver novas resinas fotocuradas, estabelecendo previsões do seu tempo de vida útil.

As reações de síntese dos oligômeros são altamente exotérmicas, e são influenciadas pelo tipo de catalisador empregado e condições reacionais, tais como: temperatura, umidade e acidez do meio.

Os oligômeros sintetizados apresentaram altos pesos moleculares, altas viscosidades e comportamento reológico do tipo ROBERTSON-STIFF.

Os oligômeros mostraram-se adequados para a utilização em revestimentos fotocurados. Foi utilizado 60% de oligômero nas formulações e de acordo com o módulo inicial dos filmes, as formulações estudadas originaram filmes intermediários.

Para as estimativas do tempo de vida útil, o material foi envelhecido isotermicamente em estufa a 50°C (35 dias), 100°C (35 dias), 125°C (14 dias) e 150°C (8 dias). O envelhecimento foi monitorado a partir de testes mecânicos.

Foram realizadas também, análises térmicas e colorimétricas para avaliar as estabilidades das resinas.

As propriedades mecânicas dos filmes foram dispostas em gráficos em função do tempo de envelhecimento.

Ajustou-se o módulo de elasticidade à 2,5% à uma reta, e foi obtido para cada temperatura de ensaio um tempo crítico de envelhecimento, que por sua vez foi ajustado à modelagem de Arrhenius. Por extrapolação, foi determinado o tempo crítico de envelhecimento do material na temperatura ambiente.

Foram obtidos valores de tempo de vida útil à 25°C para os filmes sem estabilizantes R-TD, R-MD e filmes com estabilizantes R-TDA e R-MDA.

O tempo de vida útil para os filmes R-TD foi de 16 anos, de 14 anos para os filmes R-MD, de 25 anos para os filmes R-TDA e 28 anos para os filmes R-MDA.

Os filmes com estabilizantes apresentaram tempo de vida útil quase o dobro dos sem estabilizantes, indicando maior estabilidade para estes filmes; as análises térmicas confirmaram estes resultados.

Os filmes R-MD apresentaram módulos de elasticidade à 2,5% mais altos do que os filmes R-TD; indicando um material mais reticulado, dificultando assim a permeabilidade ao oxigênio e conseqüentemente a termooxidação; isto pôde ser verificado, pela menor perda de peso de filmes R-MD e R-MDA envelhecidos em relação aos filmes R-TD e R-TDA envelhecidos.

A exposição à temperatura acima da ambiente tem um efeito crescente no módulo de elasticidade, indicando um aumento na densidade de ligações cruzadas, embora a degradação promova a cisão de cadeias e por conseguinte, decréscimo no módulo. O efeito térmico sobre os filmes foi no sentido de aumentar a reticulação, através de um processo de pós cura, tornando os filmes frágeis e quebradiços, sem haver um decréscimo progressivo no módulo.

A termooxidação das resinas acrilatos de uretana é acompanhada pelo amarelecimento, uma perda substancial de peso e aumento do módulo.

Os ensaios de DMTA não detectaram mudanças da T_g com o envelhecimento.

A combinação do estabilizante térmico IRGANOX 1076 e da HALS, TINUVIN 770 DF, mostrou-se eficiente na inibição da termooxidação. Nas quantidades utilizadas são facilmente dissolvidos nas resinas e não atuam adversamente ao fotoiniciador, atestado pelos resultados dos graus de cura das resinas e possui estabilidade suficiente para sobreviver aos processos de fotocura.

As formulações estudadas apresentaram uma adesão razoável ao vidro, isto pode ser atribuído ao fato da formulação conter em maior quantidade monômeros monofuncionais e um monômero difuncional, que conferem menor encolhimento ao filme durante os processos de cura, apresentando maior adesão ao substrato vítreo. As ligações estabelecidas entre o revestimento polimérico e a superfície vítrea mostraram forte dependência com a umidade.

Finalizando, a degradação de acrilato de uretana é acompanhada por severas variações nas propriedades, tais como: variações na cor, no módulo de elasticidade e perda de peso. As resinas de acrilato de uretana oxidam consideravelmente quando expostas a temperaturas elevadas ($\geq 130^\circ\text{C}$).

A metodologia utilizada para determinar o tempo de vida útil das resinas mostrou-se insatisfatória, tendo em conta os baixos coeficientes de correlação linear dos ajustes ao modelo de Arrhenius.

A combinação do fenol estericamente impedido, antioxidante primário, com a amina estericamente impedida, HALS mostrou-se bastante promissora na estabilização de acrilatos de uretana.

Por último, a adesão das resinas ao substrato vítreo é função da existência de grupos polares nas cadeias poliméricas, bem como do grau de cura da camada superficial em contato com este substrato.

SUGESTÕES

Para dar continuidade ao trabalho aqui descrito, sugere-se:

- 1) Estudo da cinética da síntese dos oligômeros.
- 2) Estudo da concentração ótima de estabilizantes para estabilização das resinas apresentadas.
- 3) Estudo de novas formulações a partir dos oligômeros sintetizados, utilizando outros tipos de monômeros diluentes, de modo a obter revestimentos: macios, intermediários e rígidos.
- 4) Estudo da cinética de polimerização: avaliando o tipo de fotoiniciador e o efeito de estabilizantes sobre a taxa de cura.
- 5) Estudo da fotooxidação na degradação das resinas.
- 6) Estudo do efeito de insaturações residuais sobre as propriedades físicas das resinas fotocuradas e durante o envelhecimento térmico.
- 7) Determinação da estimativa do tempo de vida útil, utilizando como critério uma outra propriedade física do polímero que possa ser melhor quantificada, no estudo da degradação, por exemplo: perdas de peso obtidas por TGA.
- 8) Determinação dos módulos dos filmes através de equipamento mais sensível, por exemplo DMA.
- 9) Alteração na síntese do oligômero quanto à ordem de adição dos reagentes, acrescentando primeiro isocianato mais hidróxi-etil acrilato e depois o poliol.
- 10) Desenvolvimento de síntese de oligômero a partir de MDI puro

-
- 11) Estudo do efeito de vários tipos de catalisadores na síntese dos oligômeros, bem como seu mecanismo de atuação durante a segunda etapa da reação de síntese dos oligômeros: a acrilização.
 - 12) Desenvolvimento de novas formulações a partir dos oligômeros sintetizados para outros tipos de aplicação.
 - 13) Estudo do mecanismo de atuação dos estabilizantes nas resinas à base de acrilatos de uretana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LAWSON, K., CUTLER, D. R., Jr. UV-Cured Coatings for Optical Fibers. *Journal of Radiation Curing*, p. 4-10, abr. 1982.
- [2] HUEMMER, T. F. *Journal Radiation Curing*, v.1, n.3, 1974.
- [3] MALDONADO, L. *Síntese, Caracterização e Aplicação de Resinas Fotocuráveis para o Revestimento de Fibras Ópticas*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1986.
- [4] SANCHES, M.P.R. *Avaliação e Controle da Estabilidade de Armazenamento de Compostos Fotocuráveis Tipo um Componente para Revestimento de Fibras Ópticas*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1989.
- [5] LOPES, E. B. *Estudo do Efeito do Envelhecimento Acelerado sobre Materiais Fotocuráveis para o Recobrimento da Fibra Óptica*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1991.
- [6] LAWSON, K. Contributions and Affects of Coatings on Optical Fibers. *International Conference on Optical Fibers and Their Application*, Paris, maio 1983.
- [7] MILLER, R. A. An Overview of Optical Waveguide Coating. *Corning Glass Works*, New York, p. 77 - 103.
- [8] ANSEL, R. E., STANTON, J.J. An Overview of UV Light Curing Systems Used as Optical Waveguide Coatings. *Des Plaines*. 27 p.
- [9] PAPPAS, S.P. *UV Curing: Science and Technology*. Connecticut: Technology Marketing, 1978. 263 p.

- [10] DECKER, C. Surface Protection of Poly(vinyl Chloride) by Photografting of Epoxy-acrylate Coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, n.1, p. 97-107, 1983.
- [11] CARDER, C. H. Acrylate-Based Photocurables. *Paint and Varnish Production*, p. 19-24, Ago. 1974.
- [12] PATELLA, R. F. Vinyl Acrylic Copolymers. *Modern Paint and Coating*, p.47-53, jul. 1978.
- [13] GIMPEL, J., HEIL, G., Zosel, A. Relationship Between Structure and Properties of Radiation-Curable Lacquers. *Radcure Europe '85*, p. 1-11, 1985.
- [14] ERICKSON, J.R. Viscosity of Oligomer Solutions for UV Curable Coatings. *Journal of Radiation Curing*, p. 12-18, nov. 1976.
- [15] WALDRON, R.W., McRAE, H.F., MADISON, J.D. The Effects of Various Monomers on Crosslinking Efficiency. *Radiation Curing*, p. 9-12, 1985.
- [16] HALL, R. H., VAN DER MAEDEN, F. P. B., WILLEMSEN, A. C. C. M. Just How Pure are Your Monomers? A Chemical Analysis of some Common Reactive Diluents. *Radcure Europe '85*, Suíça, p. 1-17, maio 1985.
- [17] GILLHAM, J.K. Relationships Between Cure and Properties of Thermosetting Systems. *Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering*, v. 56, p.161-162, 1987.
- [18] MARTIN, J. Contribution of Dual UV coatings to Optical Fiber Strength and Durability. *Radcure Europe'87 - Conference Proceedings*, p. 15-25, 1987.
- [19] ZWANENBURG, C.W.R. The Monomer, Its Structure and the Physical Properties of the Film - Is there a Correlation? *Radcure Europe'89 - North America*, v.1, p. 80-98, 1990.
- [20] ROESLER, R. T. An Interpenetrating Polymer Network. *Radcure '86 - Conference Proceedings*, p. 13-28, 1986.
- [21] CHRISTMAS, K. B., ZEY, E.G. UV-Curable Monomer Comparisons:

- Cured Film Properties of Oligomer/ Monomer Blends (Part 1)
Speciality Chemicals, p. 24-26, 1988.
- [22] MILLER, H. C. Trifunctional Acrylate Backbone Structure
Physical Properties. *Rad.Tech.* 90, v. 1, p. 61-70, 1990.
- [23] THANAWALLA, C. B., VICTOR, J.G. Reactivity of Some Acrylates
in UV Formulations vs. Extent of Their Cure. *Journal of
Radiation Curing*, p. 2-8, 1985.
- [24] COLLINS, G.L., YOUNG, D.A., COSTANZA, J. R. Reactions of UV
Curable Resin Formulations and Neat Multifunctional
Acrylics. *Journal of Coatings Technology*, v. 48, p. 48-51,
1976.
- [25] SCHLEF, C.L., NARASIMHAM, P.L., OH, S.M. UV-Cured Resin Coating
for Optical Fiber/Cable. *Journal of Radiation Curing*,
p. 11-13, abr. 1982.
- [26] LIEBERMAN, R.A. Comparison of Several Trifunctional Acrylates
under Ultraviolet and Electron Beam Radiation Sources.
Journal of Radiation Curing, p. 22-29, jan. 1984.
- [27] CHRISTMAS, K.C., ZEY, E.G. UV-Curable Monomer Comparisons:
Cured Film Properties of Oligomer/Monomer Blends (Part 2).
Speciality Chemicals, p. 305-308-312, 1988.
- [28] SHAHIDI, I.K., TREBELLAS, J.C., VONA, J.A. Acrylated Polymers.
Modern Paint and Coatings, p. 21-26, jul. 1975.
- [29] KERR, S. Difunctional Acrylic Monomers: Evaluating the
Physical Properties of the Glycol Ether Series vs. the
Hydrocarbon Diol Series. *Radiation Curing*, p. 24-33, 1984.
- [30] SHAHIDI, I. K., TREBELLAS, J. C., VONA, J. A. Special
Multifunctional Monomers for UV-Cure. *Paint and Varnish
Production*, p. 32-36, 1974.
- [31] GISMONDI, T. The Influence of Acrylate Monomers on the
Resistance of UV-Cured Coatings to UV-Induced Degradation.
Journal of Radiation Curing, p. 14-18, 1984.
- [32] HICKNER, R.A. DOW Chemical's Radiation Curable Materials.

- Radiation Curing*, p. 9-12, ago. 1975.
- [33] GATECHAIR, L., WOSTRATZKY, D. Photoinitiators: An Overview of Mechanisms and Applications. *Journal of Radiation Curing*, p. 4-18, jul. 1983.
- [34] MCGINNISS, V., TING, V.W. Acrylated Systems for UV Curing. *Journal of Radiation Curing*, p. 14-18, jan. 1975.
- [35] KURPIEWSKI, T., McDOWELL, J.R. Effectiveness of Photoinitiators in Curing Acrylourethane Coating Formulations. *Journal of Radiation Curing*, p. 10-21, abr. 1979.
- [36] BERNER, G. et al. *Journal of Radiation Curing*, v. 4, n. 2, p. 2-9, 1979.
- [37] KAELBLE, D.H. *Physical Chemistry of Adhesion*. New York: John Wiley & Sons, 1971. 507 p.
- [38] HOWARD, D.D., HEINZE, R.E. Ultraviolet Cure of Acrylourethane in Air: Influence of Oligomer Structure. *Polymer Mater. Sci. Eng. Proc.* ACS Division of Polymeric Materials: Science and Engineering, v. 60, p. 562-567, 1989.
- [39] GAMBLE, A.A. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, v. 59, p. 240, 1976.
- [40] TING, V.W. U.S. Pat. 4.065.587 (1977), SCM.
- [41] TING, V.W. U.S. Pat. 4.072.770 (1978), SCM.
- [42] DRABY, W., WALSH, W. K. *Journal Applied Polymer Sci.*, v. 23, p. 3227, 1979.
- [43] MARTIN, B. Acrylated Polyurethane Oligomers. *Radiation Curing*, p. 4-16, ago. 1986.
- [44] BROWN, K.H. UV-Cure Coating Systems. *Modern Paint and Coatings*, p. 41-47, set. 1977.
- [45] NICOLAIS, L. e APICELLA, A. Calorimetric Quality Control of UV Cured Optical Fiber-Coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 23, p. 2077-2086, 1987.
- [46] Technical Report DB6676C. *The Curing of Coatings of Canada*,

Ltda., jan. 1974.

- [47] U.S. Patent n. 3.821.098, Ciba-Geigy Corp. (1974)
- [48] KINSTLE, J. F. Polymerization by UV Radiation Part I Principles. *Journal of Radiation Curing*, Connecticut, v.1, n.1, p. 1-10, jan. 1974.
- [49] TRYSON, G.R., SHULTZ, A.R. A Calorimetric Study of Acrylate Photopolymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 17, p. 2059-2075, 1979.
- [50] MCGINNIS, V.D., DUSEK, D. M. *Journal of Paint Technology*, v.46, n.46, p. 23, 1974.
- [51] WIGHT, F.R. *J. Polym. Sci. Ed. Polymer Lett.*, v.16, p 121, 1978
- [52] SANDNER, M. R. et al. *Journal of Polymer Science*, v.10, p. 3173, 1972.
- [53] ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. New York: McGraw-Hill, 1970. 652 p.
- [54] BURLANT, W. J. et al. U.S. Pat. 3.509.234 (1970), Motor Ford.
- [55] SMITH, O.W. et al. U.S. Pat. 3.700.643 (1972), Union Carbide, Reissue 29131.
- [56] BRITISH Patent 1.159.552 (1969), Motor Ford.
- [57] PARK, K. U.S. Pat. 4.151.056 (1979), Union Carbide
- [58] MILLER, H. C. Acrylourethane Resin Design. Connecticut, v.11, n. 2, p. 4-8, Mar./Maio 1984.
- [59] RYBNY, C.B. et al. Ultraviolet Radiation Cured Coatings. *Journal of Paint Technology*, New Jersey, v. 46, n. 596, p. 60-69, Set. 1974.
- [60] OKAMURA, S. et al. U.S. Pat. 3.664.861 (1972), Kansai Paint.
- [61] WATSON, S.L., Jr. U.S. Pat. 4.246.391 (1981), Union Carbide
- [62] DUSEK, K., SPÍRKOVÁ, M., HAVLÍČEK, I. Network Formation of Polyurethanes due to Side Reactions. *Macromolecules*, v. 23,

p. 1774-1781, 1990.

- [63] SPÍRKOVÁ, M., KUBIN, M., DUSEK, K. Side Reactions in the Formation of Polyuretanes: Model Reactions Between Phenylisocyanate and 1-Butanol. *Macromolecules Sci. - Chem.*, v. A24, n. 10, p. 1151-1166, 1987.
- [64] WANG, C.L., KLEMPNER, D., FRISCH, K. C. Morphology of Polyurethane-isocyanurate Elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.30, p. 4337-4344, 1985.
- [65] BECHARA, I.S. The Mechanism of Tin-Amine Synergism in the Catalysis of Isocyanate Reaction with Alcohols. *ACS Symp. Ser.* 1981, 172 (Urethane Chem. Appl.), p. 393-402, 1981.
- [66] BECHARA, I. S., MASCIOLI, R. L. *J. Cell. Plastics*, v. 15, p. 321, 1979.
- [67] KRESTA, J. E., HSIEH, K. H. *Macromol. Chem.*, v. 179, p. 2779, 1978.
- [68] KOGON, I. C. *Jornal Org. Chem.*, v. 24, p. 438, 1959.
- [69] ENTELIS, C.G., NESTEROV, D. V., TIGER, R. P. *Doklady Akademii Nauk USSR*, v.178, p. 661, 1968.
- [70] WONG, S., FRISCH, K. C. Catalysis in Competing Isocyanate Reactions. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, v. 50, p. 480-484, 1984.
- [71] SQUILLER, P. E., ROSTHAUSER, J. W. Catalysis in Aliphatic Isocyanate-Alcohol Reactions. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, v. 55, p. 640-9, 1986.
- [72] BRITAIN, J. W., GEMEINHARDT, P.G. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 4, p. 207, 1960.
- [73] THIELE, L. Vergleichende Betrachtung Katalytischen Aktivitaet von 1,4-Diazabicyclo [2,2,2] octan bei der Urethan und der Harnstoffbildung. *Plaste und Kautschuk*, v. 30, n.12, p. 668-700, 1983.
- [74] CARROLL, F.P., ZIV, M. Novel Amine Catalysts for Flat-top Flexible Slab Foam. *Proc. SPI Annu. Urethane Div. Tech.*

- Conf. 25th Polyurethanes-Looking Ahead to the Light*, p. 128-133, 1979.
- [75] WEBB, D.D. Urethane Systems Reactivity Measurement. *Proc. SPIE Annu. Tech./Mark. Conf.* 1984, 28th (Polyurethane Mark. Technology: Partners Prog.), p. 2-5, 1984.
- [76] FRISCH, K. C. Fundamental Chemistry and Catalysis of Polyurethanes. *Polyurethanes Technology*, Interscience Publishers: P. F. Bruius, 1969.
- [77] PIGOTT, K. A. Polyurethanes. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York, v. 11, John Wiley & Sons, 1969.
- [78] WONGKAMOLSESH, K., KRESTA, E.J. Organotin Catalysis in Urethane Systems. *ACS Symp. Ser.* 1985, 270 (React. Injection Molding), p. 111-121, 1985.
- [79] SAUNDERS, J. H., FRISCH, K. C. Polyurethanes: Chemistry and Technology. New York: Wiley-Interscience, 1962. Parte 1.
- [80] FRISCH, K.C., RUMAO, L.P. *J. Macromolec. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, v. 5, p. 103, 1970.
- [81] KAPLAN, M. *J. Chem. Eng. Data*, v. 6, p. 272, 1961.
- [82] WONGKAMOLSESH, K., KRESTA, J.E. Catalysis of Urethane Reactions with Tin and Amine Catalysts. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, v. 49, p. 465-468, 1983.
- [83] KRESTA, J. E., SHEN, C. S., LIN, I. S. *Polymer Preprints*, v. 631., p. 19-21, 1978.
- [84] AKO, M., KENNEDY, J.P. Polyisobutylene-based Urethane Foams. *Polymer Bulletin*, v. 19, p. 137-143, 1988.
- [85] BAKER, J. W., DAVIS, M.M., GAUNT, J. J. *Chem. Soc.*, v 24, 1949.
- [86] BAKER, J.W., HOLDSWORTH, J.B. *J. Chem. Soc.*, p. 713, 1947
- [87] SMITH, H. A. *J. Appl. Polymer Sci.*, v. 7, p. 85, 1963.
- [88] VOLMERT, B. *Polymer Chemistry*. New York: Springer-Verlag, 1973. 652 p.

- [89] *Preparation of Prepolymers Laboratory to Full Scale Production*. [Michigan, Midland, Thermoset Application Group], DOW Plastics, The Dow Chemical Company, Jan. 1990, 16 p. [catálogo].
- [90] KELEN, T. *Polymer Degradation*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1983. 211 p.
- [91] GAJEWSKI, V. Chemical Degradation of Polyurethane. *33rd Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference*, p. 506-513, 1990.
- [92] WENNINGER, F., GUGUMUS, F. Processing, Heat and Light Stabilization of Polyolefins. In: *Seminário Técnico sobre Polímeros, III*, Salvador - Ba, set. 1984. 57 p.
- [93] CHAN, M.G., SIMOFF, D.A., HEYWARD, I.P. Thermo-oxidative Degradation and Stabilization of UV-Cured Coatings. *ACS Polymer Preprints*, p. 204-208, 1986.
- [94] DECKER, C., MOUSSA, K. *Polymer Mat. Sci. Eng.*, v. 57, p. 900, p. 1987.
- [95] TERREL, D.R. *Polymer*, v. 23, p. 1045-1050, 1982.
- [96] HEYWARD I.P., CHANG, M.G., LUDWICK, A.G. The Effect of Antioxidants on the Thermo-oxidative Stabilities of UV-Cured Coatings. *Polymer Preprints* (Division of Polymer Chemistry ACS), v. 25, n. 1, p. 44-45, 1984.
- [97] CHAN, M. G. et al. The Stabilization of UV Curable Coatings for Optical Fibers. *Plastics in Telecommunications IV*, London, p. 1-9, 1986.
- [98] DECKER, C., MOUSSA, K. Photodegradation and Photostabilization of Crosslinked Polyurethane Elastomers. *Polym. Mater. Sci. Eng. Proc. ACS Division: Polymeric Materials Sci. and Engineering*, v. 58, p. 338-343, 1988.
- [99] AGNELLI, J. A. M. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Curso apresentado na ABPOL, 1991. 119 p
- [100] WEINBERG, M. Comportamento dos Polímeros sob a Ação das

- Radiações UV. *Plásticos em Revista*, v. 25, n. 228, p. 12-20, nov. 1986.
- [101] GATECHAIR, L. R., MILLER, H. *Plastics Additives Handbook*. Munich, Hanser Publishers, 1985. 754 p.
- [102] WARREN, L. M. UV Stabilizers Why HALS are Taking Over. *Plastics Technology*, v. 34, n. 12, p. 67-71, 1988.
- [103] GANDE, E. M., CORDOLA, E., KLEMCHUK, P. P. Mechanistic Investigation on the Action of Hindered Amine Stabilizers. *Polymer Mater. Soc. Eng. Proc.*, v. 558, p. 4445-4450, 1988.
- [104] CARLSSON, D. J. et al. Hindered Amines as Antioxidants in UV Exposed polymers. *Proceedings of the International Symposium on Polymer Additives*, Jiri Kresta, p. 35-47, 1984.
- [105] CAPOLUPO, J.D., CHUCTA, T. M. Antioxidants. *Modern Plastics Encyclopedia*, p. 127-128, 1988.
- [106] BRAKSMAYER, D. Antioxidant Synergist Cuts Odor, Protects Color. *Modern Plastics International*, p. 44-46, 1989.
- [107] RIVER, B.H. Accelerated Real-Time Aging For 4 Construction Adhesives. *Adhesives Age*, p. 16-21, fev. 1984.
- [108] CUTLER, O.R., Jr. Thermal and Aging Characteristics of UV Curable Optical Fiber Coatings. *International Conference on Radiation Curing*, Atlanta, set. 1984.
- [109] GRUNE, G.L., TALARICO, T. L. An Initial Investigation on the Accelerated Aging and Lifetime Predictions of Wire and Cable Insulations Used for Local Network Installations. *International Wire & Cable Symposium Proceedings*, p. 187-212, 1985.
- [110] MERRALL, G.T., MEEKS, A.C. Effect of Thermal Aging and Mechanical Properties of an Epoxy Resin System. v. 16, p. 3389-3392, 1972.
- [111] SCHNABEL, W. *Polymer Degradation - Principles and Practical*

Applications. Hanser International, 1981, 227 p.

- [112] GABORIAUD, F., VANTELON, J. P. Thermal Degradation of Polyurethane Based on MDI and Propoxylated Trimethylol Propane. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition.*, v.19, p. 139-150, 1981.
- [113] AZUMA, M., ORIMO, K., KAJIWARA, M. A Study on Life of Communication Cable Insulation. *TI-7201 The Furukawa Electric Co. Ltd.*, Tóquio, Japão, set. 1972.
- [114] HUSSAIN, A. Characterization of UV Curable Coatings for Optical Fibers. *Journal of Radiation Curing*, p. 18-21, jul. 1985.
- [115] REGGIANI, A. E. *Estudo de Formulações de Revestimentos Fotocuráveis para Fibras Ópticas sob o Aspecto da Adesão com a Superfície Vítrea*. Tese de mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1991.
- [116] BRETAS, R. E. S., RODAS, A. H. Recobrimentos Poliméricos Fotocuráveis para Fibras ópticas. *Anais do VI CBECIMAT*, T-78, PUC/RJ, p. 355-358, dez. 1984.
- [117] Technical Bulletin 109-774-86, *ISONATE PURE and MODIFIED-991 Test Procedures*, DOW Chemical Co. USA, 1986.
- [118] Catálogo: DOW Chemical Co. *VORANOL-Poliol Poliéter-série 2000*
- [119] Catálogo da Ciba-Geigy Corp., *IRGACURE 651*.
- [120] Catalog Handbook of Fine Chemicals. Aldrich Chemicals Co., USA, 1988.
- [121] BILLMEYER, F. W., Jr. *Textbook of Polymer Science*, 33. ed., New York: John Wiley & Sons, 1984. 578 p.
- [122] JOHNSON, E. L., STEVENSON, R. Basic Liquid Chromatography. *Varian*, p. 149-150, 1978.
- [123] KALLENDORF, J. C., PANSING, E.H. Practical Use of Modern Analytical Techniques for Radiation Curable Materials. *Journal of Radiation Curing*, p. 18-28, 1985.

- [124] ALPERT, N. L., KEISER, N. E., SEYMANSKY, H.A. *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1970. 380 p.
- [125] PARIKH, V. M. *Absorption Spectroscopy of Organic Molecules*. New York: Addison - Wesley, 1974. 325 p.
- [126] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 4. ed., USA: John Wiley & Sons, 1981. 442 p.
- [127] JASSE, B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Synthetic Polymer. *Developments in Polymer Characterization - 5*, London: J.V.Dawkins, Elsevier Applied Science Publishers, p. 91-129, 1983.
- [128] KOENIG, J.L. Analytical Applications of FTIR to Molecular and Biological Systems. Dortrecht: J.R. Durig, D. Reidel, p. 80, 1980.
- [129] WILLIAMS, D. H. *Spectroscopic Method in Organic Chemistry*. 2.ed., London: McGraw-Hill, 1973. 244 p.
- [130] SISLER, H. W. *Journal Molec. Struct.*, v. 59, p. 15, 1980.
- [131] HENDRICKSON, J. B., CRAM, D. J., HAMMOND, G.S. *Organic Chemistry*, 3. ed., Tóquio: McGraw-Hill Kogakusha, 1970. 1279 p.
- [132] ROSA, P. T. V. *Escoamento Radial de Fluidos Não-Newtonianos em Meios Porosos*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1991.
- [133] KAELBLE, D. H. Dynamic and Tensile Properties of Epoxy Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, v.9, p. 1213-1225, 1965.
- [134] ARMBRUSTER, D.C., MOLINA, J.F. Thermal Stability of Radiation Curable Coatings. *Radiation Curing*, p. 4-13, nov. 1981.
- [135] WETTON, R.E. Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems. *Developments in Polymer Characterization - 5*, London: J.V. Dawkins, Elsevier

Applied Science Publishers, 1983.

- [136] NIELSEN, L. E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. New York: Marcel Decker Inc., 1974. 2 v.
- [137] GEDEMER, J. T. The Use of Derivative Thermogravimetry to Estimate Degree of Thermal Degradation. *Polymer Characterization by Methods of Analyses*, New York: J. Chiu, Marcel Decker, p. 96, 1974.
- [138] TURI, A. E. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Florida: Academic Press, 1981. 972 p.
- [139] HIRSHLER, R. A medição da Cor na indústria Têxtil, *CETIOT Ensino e Tecnologia*, p 19-27, 1988.
- [140] Catálogo Comercial de Colorimetria MacBeth Color Communications, 1990, São Paulo.
- [141] EHKENBERG, K. *O Ensaio de Tração*. UFSCar, 1982, 43 p.
- [142] De Solite Optical Fiber Coatings Product Book. De Soto, USA, 1986.
- [143] PAIXÃO, A.E.A. *Escoamento Anular de Fluidos Não-Newtonianos Utilizando Modelo Reológico a Três Parâmetros*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1990.
- [144] KALLENDORF, C. J., WOODRUFF, R. T. The Effect of Water Contamination on The Performance of Urethane Acrylate Coatings. *Journal of Radiation Curing*, v. 14, n.3, p. 12-18, 1987.
- [145] MARTIN, J. Contribution of Dual Cured Coating to Optical Fiber Strength and Durability. *Radcure Europe '89 Conference on Radiation Curing*. Munique, p.4-25, maio 1987.

APÊNDICE

Este apêndice traz as tabelas de dados dos testes de tensão-deformação, os gráficos do logaritmo do módulo de elasticidade à 2,5% em função do tempo de envelhecimento utilizados no cálculo da previsão do tempo de vida útil das resinas, tabela de dados da análise colorimétrica, algumas curvas obtidas no ensaio de tração-deformação e cromatogramas de permeação em gel dos oligômeros.

Tabela A.1: Resultados dos ensaios mecânicos em filmes R-TD.

Ambiente de teste	FILME R-TD					
	Dias de envelhecimento	0	7	14	28	35
50°C	Dias de envelhecimento	0	7	14	28	35
	Módulo à 2,5% (MPa)	4,96	5,00	4,96	4,96	5,20
	% de alongamento	27,64	27,64	26,52	27,64	21,35
	Tensão de ruptura (MPa)	0,59	1,32	0,83	1,24	0,99
100°C	Dias de envelhecimento	0	7	14	28	35
	Módulo à 2,5% (MPa)	4,96	5,10	5,00	4,96	6,00
	% de alongamento	27,64	26,97	20,45	26,45	15,79
	Tensão de ruptura (MPa)	0,59	0,91	1,28	0,90	0,58
125°C	Dias de envelhecimento	0	4	6	8	14
	Módulo à 2,5% (MPa)	4,96	6,61	9,91	6,61	10,43
	% de alongamento	27,64	26,29	19,56	17,30	13,05
	Tensão de ruptura (MPa)	0,58	1,24	1,86	1,74	2,73
150°C	Dias de envelhecimento	0	2	4	6	8
	Módulo à 2,5% (MPa)	4,96	4,96	6,61	8,26	9,91
	% de alongamento	27,64	28,31	21,57	19,33	24,94
	Tensão de ruptura (MPa)	0,58	1,33	1,24	1,20	1,82

Tabela A.2: Resultados dos ensaios mecânicos em filmes R-TDA.

Ambiente de teste	FILME R-TDA					
	Dias de envelhecimento	0	7	14	28	35
50°C	Módulo à 2,5% (MPa)	4,96	4,96	4,00	4,96	4,96
	% de alongamento	25,17	26,52	23,60	27,64	33,71
	Tensão de ruptura (MPa)	0,62	0,91	0,91	0,99	1,24
	Dias de envelhecimento	0	7	14	28	35
100°C	Módulo à 2,5% (MPa)	4,96	4,96	4,00	4,96	5,00
	% de alongamento	25,17	30,11	29,89	18,43	27,19
	Tensão de ruptura (MPa)	0,62	0,96	0,99	0,62	0,91
	Dias de envelhecimento	0	4	6	8	11
125°C	Módulo à 2,5% (MPa)	4,96	6,61	5,30	6,61	6,61
	% de alongamento	25,17	21,35	27,42	21,80	20,67
	Tensão de ruptura (MPa)	0,62	0,83	0,87	0,80	0,80
	Dias de envelhecimento	0	2	4	6	8
150°C	Módulo à 2,5% (MPa)	4,96	9,92	8,26	6,61	8,26
	% de alongamento	25,17	18,80	14,40	19,27	15,33
	Tensão de ruptura (MPa)	0,62	1,12	0,80	1,80	2,50
	Dias de envelhecimento	0	2	4	6	8

Tabela A.3: Resultados dos ensaios mecânicos em filmes R-MD.

Ambiente de teste	FILME R-MD					
	Dias de envelhecimento	0	7	14	28	35
50°C	Módulo à 2,5% (MPa)	11,57	12,00	13,00	12,50	12,00
	% de alongamento	24,49	22,70	15,73	27,07	22,92
	Tensão de ruptura (MPa)	1,55	1,24	1,27	1,53	1,49
	Dias de envelhecimento	0	7	14	28	35
100°C	Módulo à 2,5% (MPa)	11,57	9,91	11,47	18,47	11,47
	% de alongamento	24,49	20,67	10,34	15,39	8,10
	Tensão de ruptura (MPa)	1,55	5,33	8,60	5,80	7,35
	Dias de envelhecimento	0	4	6	8	11
125°C	Módulo à 2,5% (MPa)	11,57	18,17	31,39	34,70	34,70
	% de alongamento	24,49	20,90	20,45	14,16	15,73
	Tensão de ruptura (MPa)	1,55	1,65	2,98	3,43	4,71
	Dias de envelhecimento	0	2	4	6	8
150°C	Módulo à 2,5% (MPa)	11,57	24,78	26,44	26,44	24,78
	% de alongamento	24,49	28,54	16,18	22,25	17,98
	Tensão de ruptura (MPa)	1,55	5,95	5,70	6,20	3,80
	Dias de envelhecimento	0	2	4	6	8

Tabela A.4: Resultados dos ensaios mecânicos em filmes R-MDA.

Ambiente de teste	FILME R-MDA					
	Dias de envelhecimento	0	7	14	28	35
50°C	Módulo à 2,5% (MPa)	18,17	18,17	18,70	18,70	18,50
	% de alongamento	29,21	26,97	27,42	20,67	23,15
	Tensão de ruptura (MPa)	5,90	4,83	4,75	4,21	4,05
	Dias de envelhecimento	0	7	14	28	35
100°C	Módulo à 2,5% (MPa)	18,17	19,83	20,10	19,80	20,50
	% de alongamento	29,21	7,64	11,01	8,10	6,29
	Tensão de ruptura (MPa)	5,90	5,33	6,94	7,35	7,45
	Dias de envelhecimento	0	4	6	8	14
125°C	Módulo à 2,5% (MPa)	18,17	31,40	33,00	31,40	35,44
	% de alongamento	29,21	4,59	9,90	2,45	6,70
	Tensão de ruptura (MPa)	5,90	5,80	6,70	6,60	9,40
	Dias de envelhecimento	0	2	4	6	8
150°C	Módulo à 2,5% (MPa)	18,17	26,44	33,04	33,04	34,00
	% de alongamento	29,21	26,52	18,40	16,80	19,80
	Tensão de ruptura (MPa)	5,90	14,50	15,70	15,60	15,60
	Dias de envelhecimento	0	2	4	6	8

Tabela A.5: Resultados da análise de colorimetria.

FILMES	INDICE DE AMARELECIMENTO				
	T=25 ^o C	T=50 ^o C	T=100 ^o C	T=150 ^o C	T=200 ^o C
	0 DIA	35 DIAS	35 DIAS	14 DIAS	8 DIAS
R-TD	9,29	20,56	82,72	124,89	135,25
R-TDA	7,50	13,18	73,63	105,39	110,32
R-MD	9,87	16,16	50,64	85,16	111,93
R-MDA	5,12	9,18	31,67	68,40	84,67

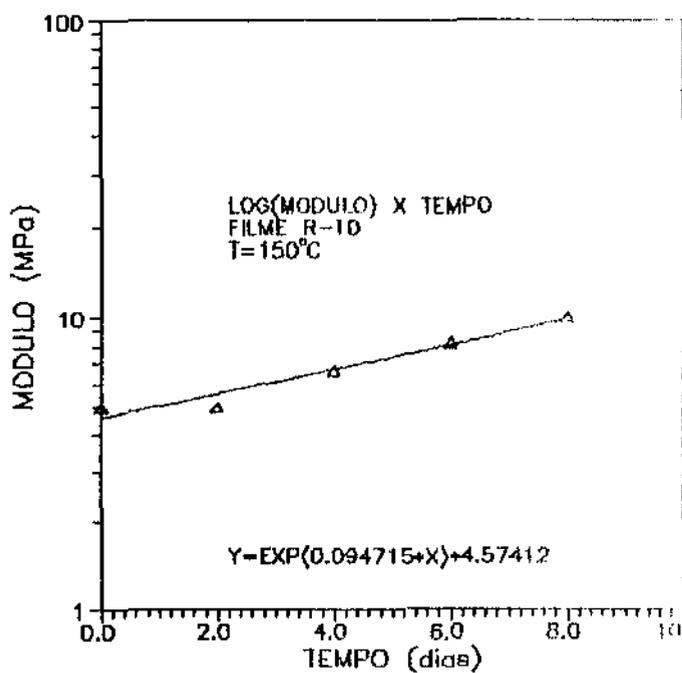
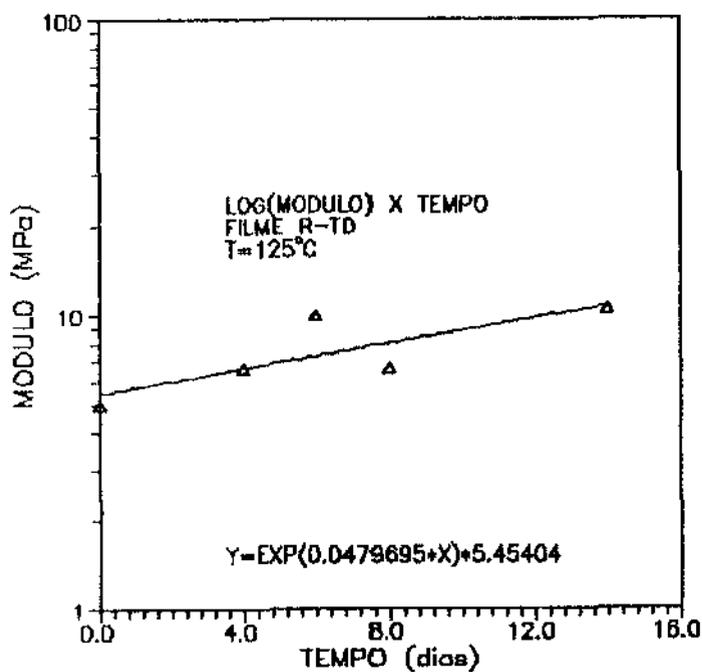
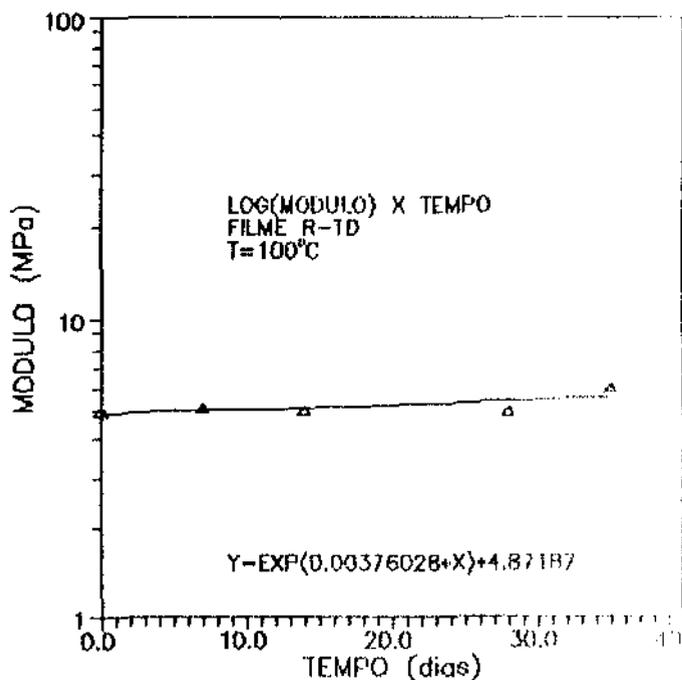
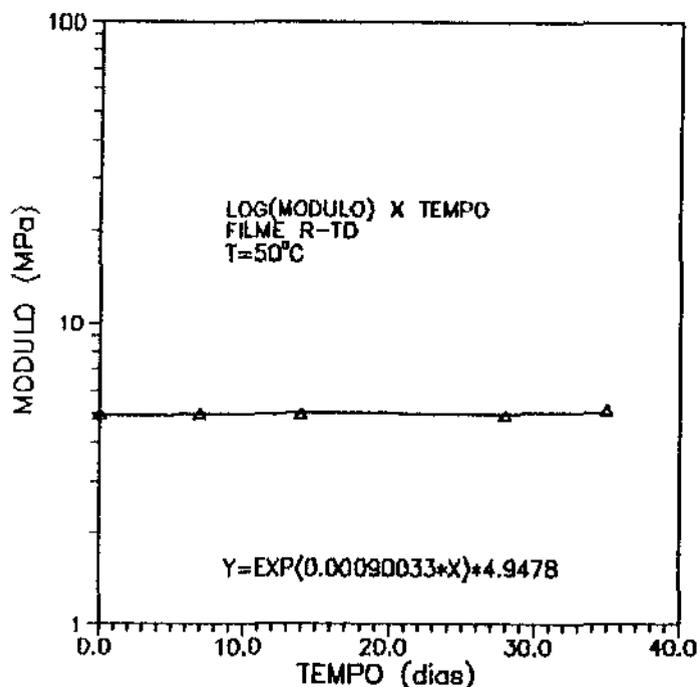


Figura A.1: Log do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas (R-TD).

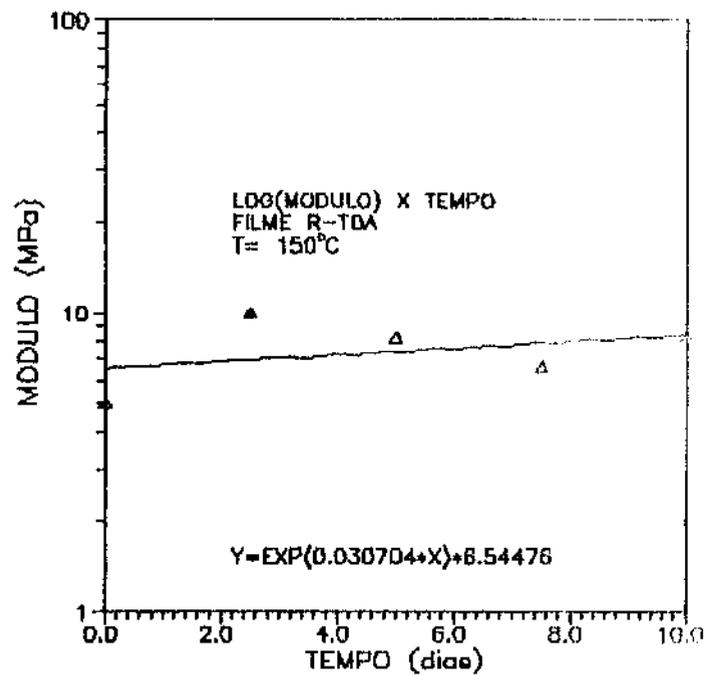
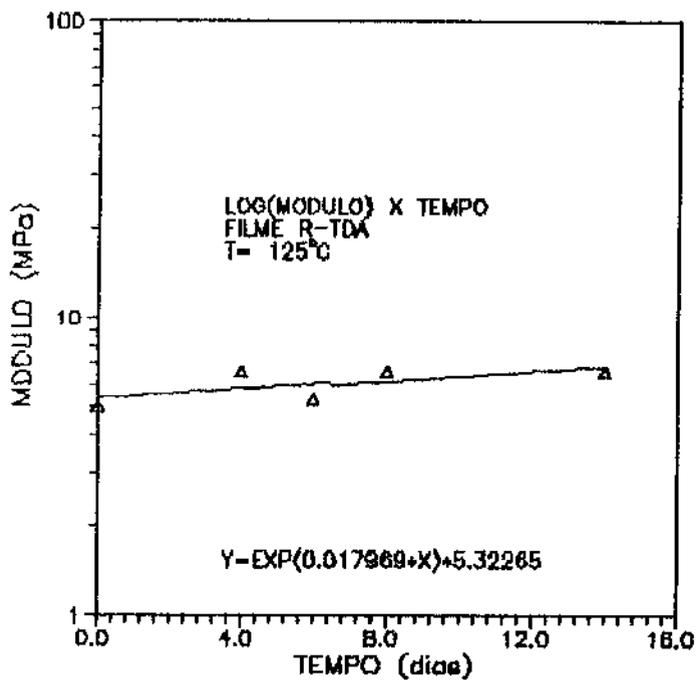
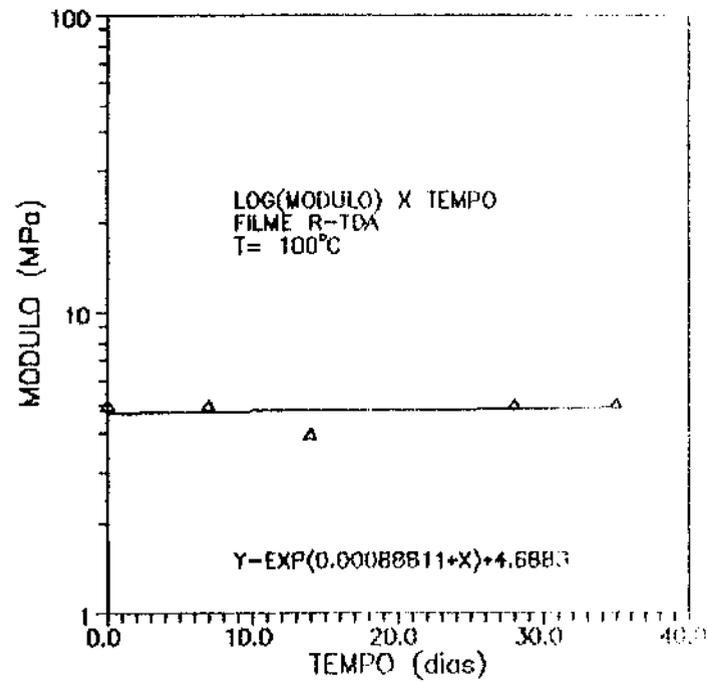
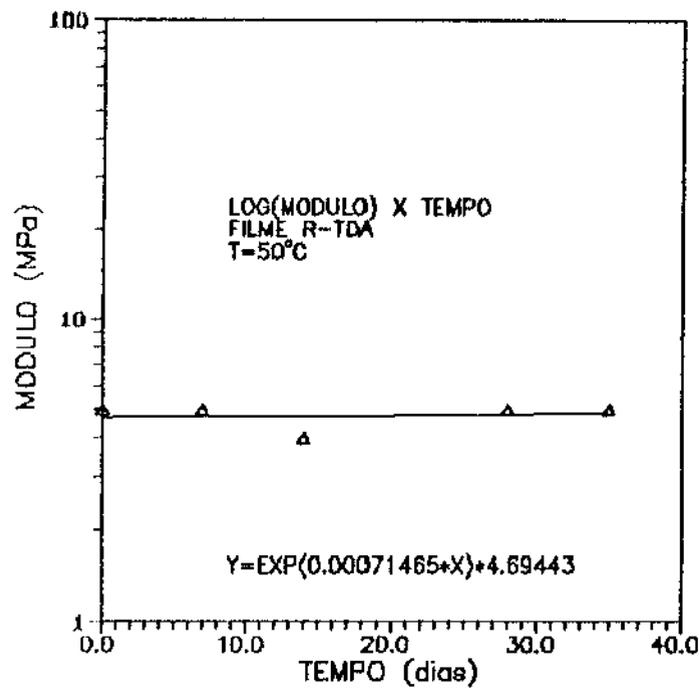


Figura A.2: Log do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas (R-TDA).

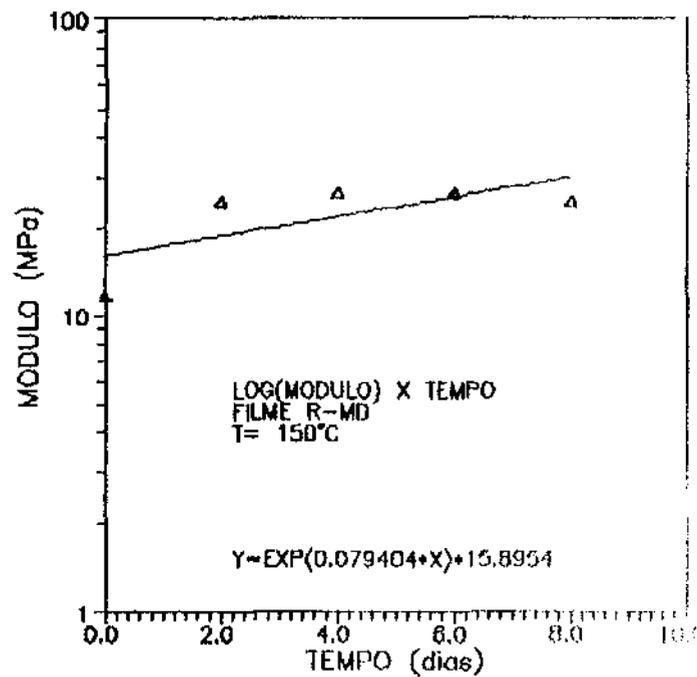
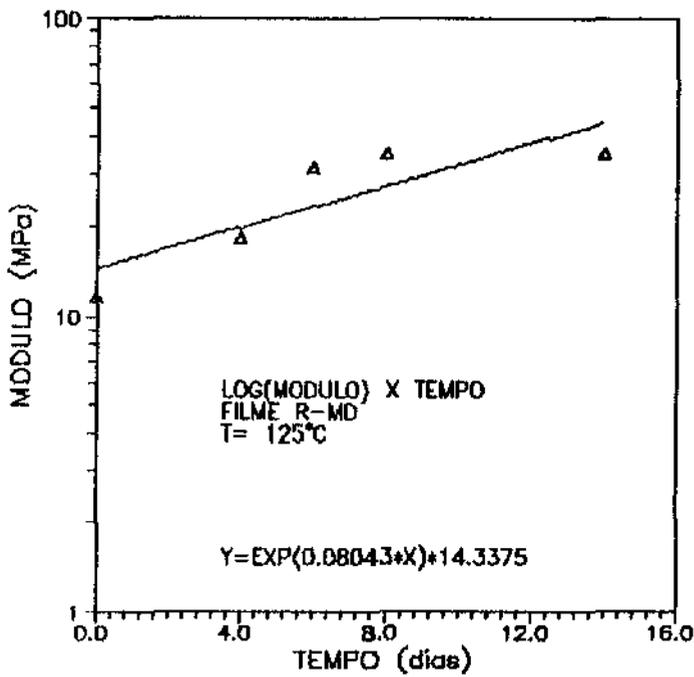
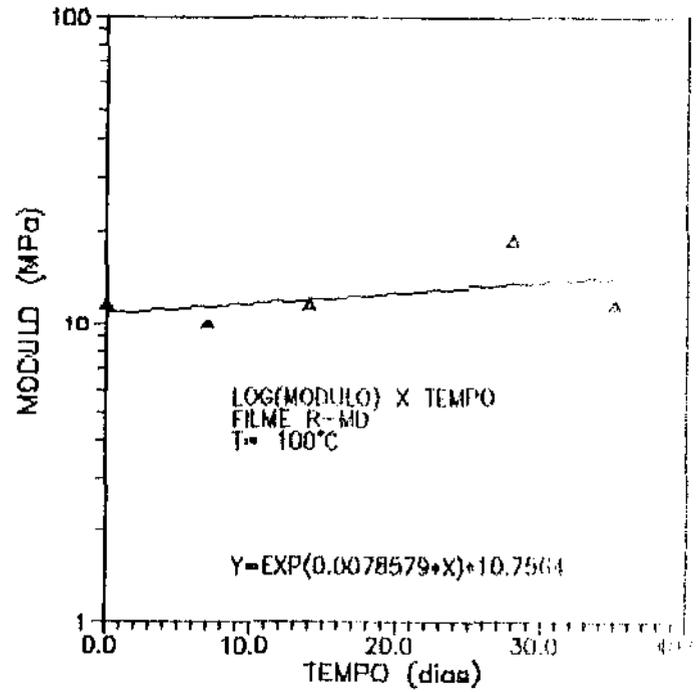
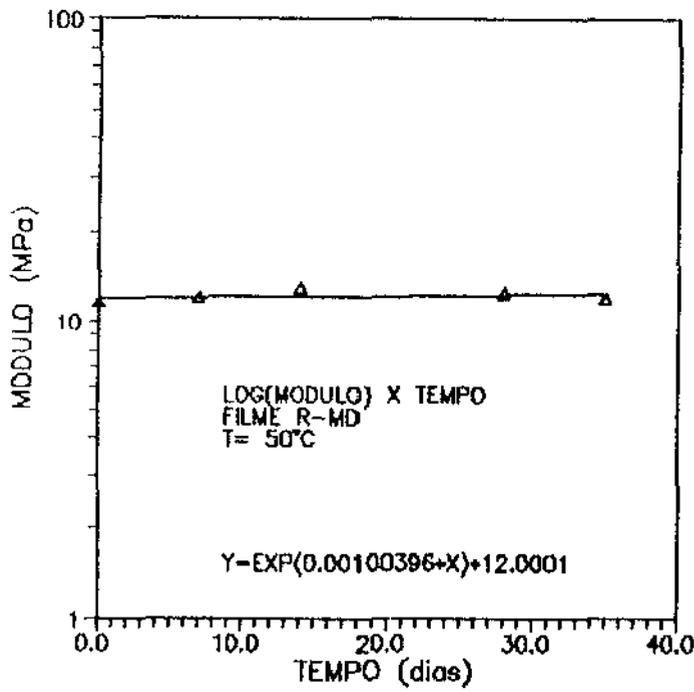


Figura A.3: Log do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas (R-MD).

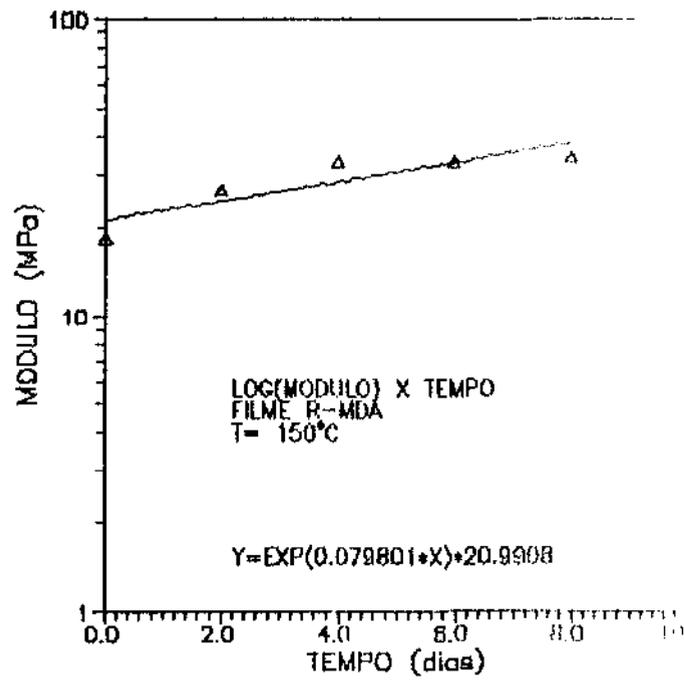
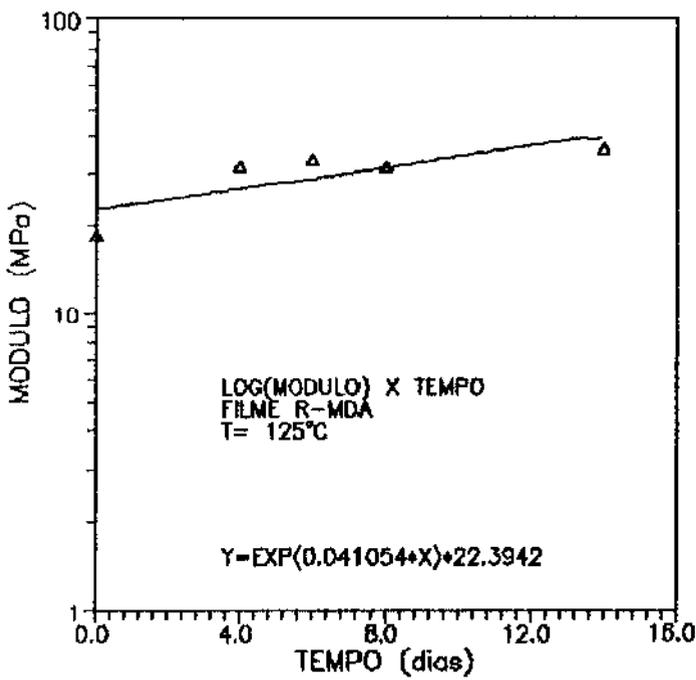
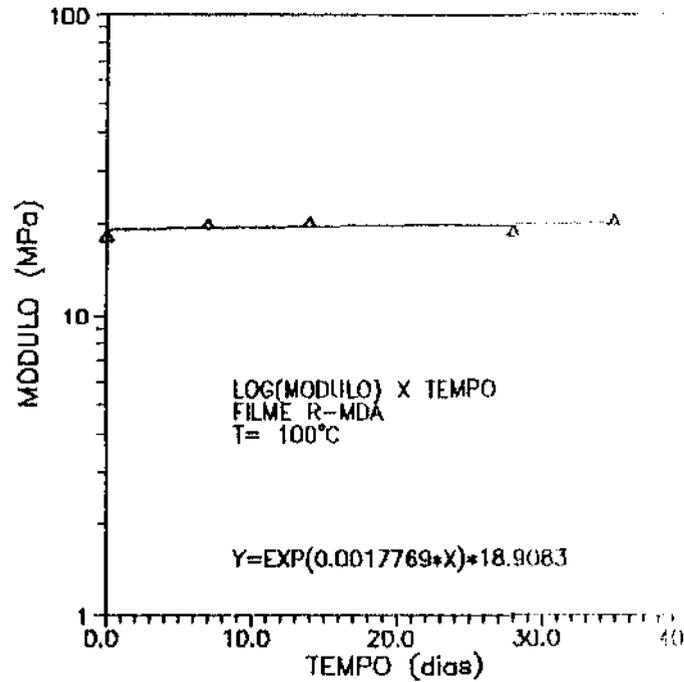
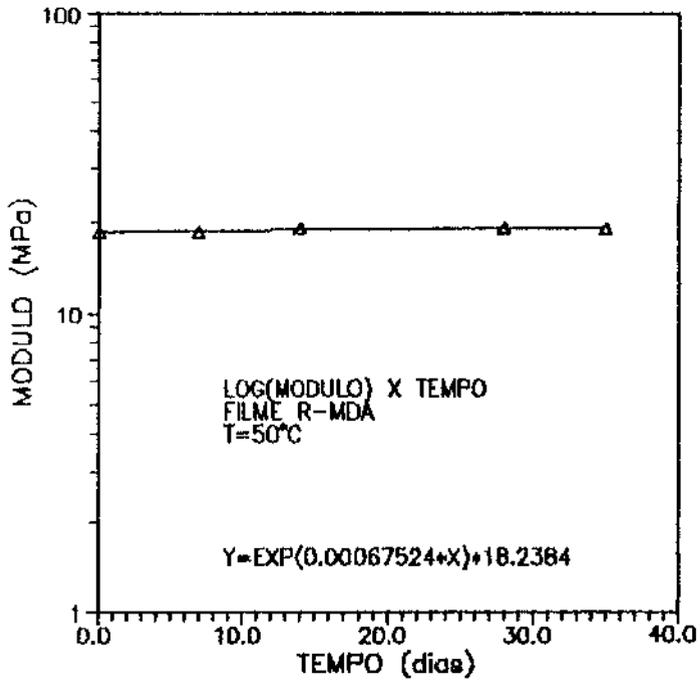
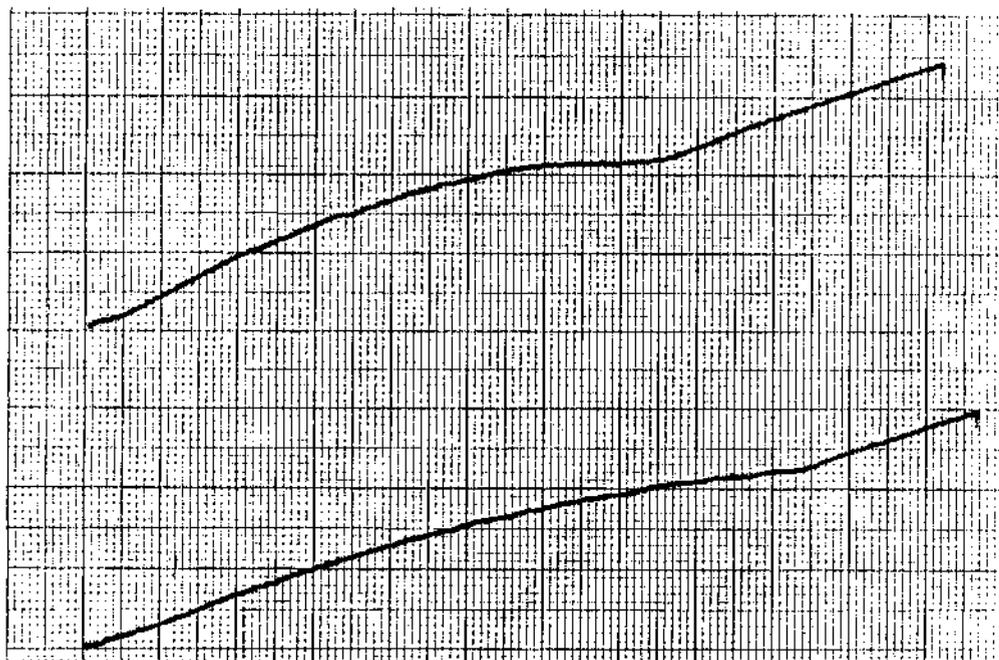


Figura A.4: Log do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas (R-MDA).

FILMES R-TD



FILMES R-MD

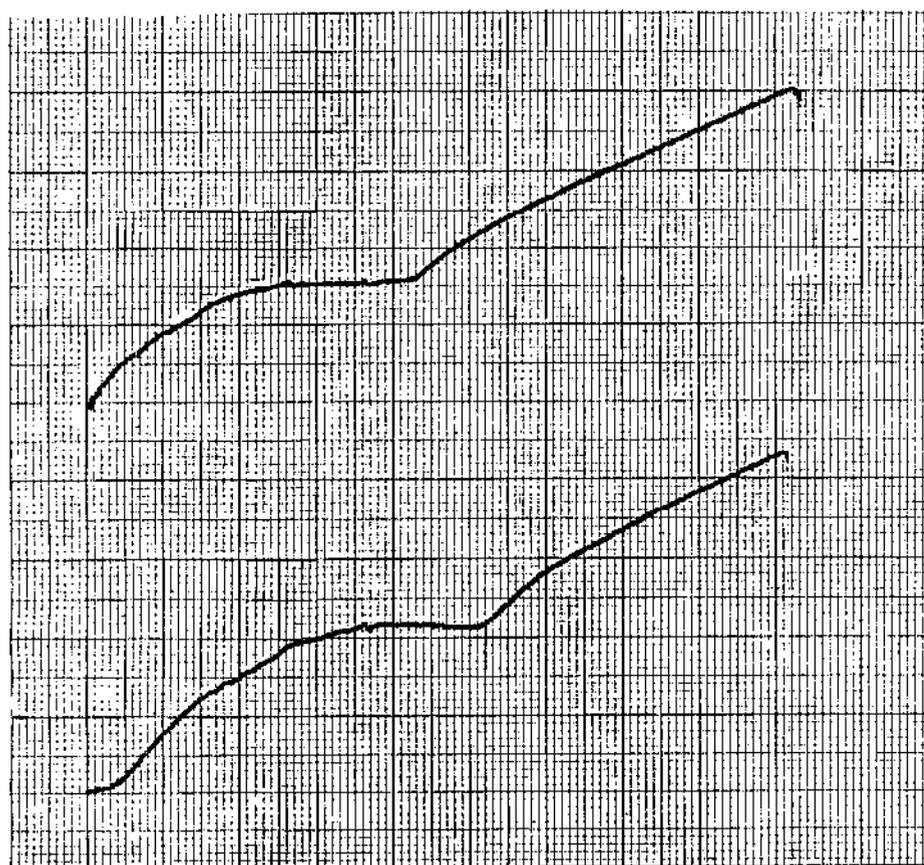
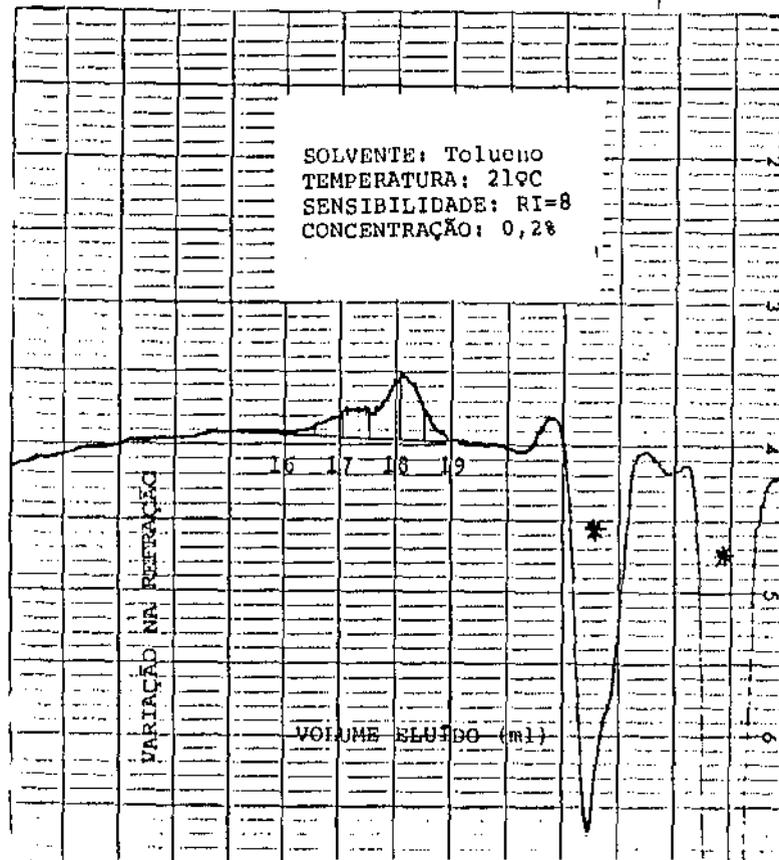


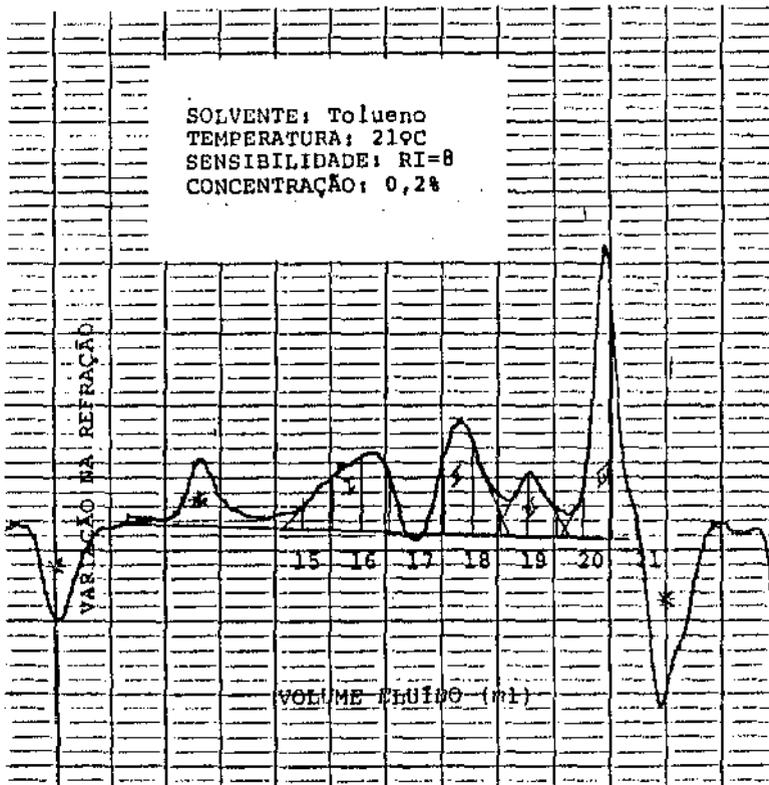
Figura A.5: Algumas curvas obtidas do ensaio de tração-deformação para os filmes R-TD e R-MD.

AU-TD



* Impurezas contidas no solvente

AU-MD



* Impurezas contidas no solvente

Figura A.6: Cromatogramas de permeação em gel dos oligômeros AU-TD e AU-MD.