

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DA RESINA NAS PROPRIEDADES DE UMA TINTA BASE ÁGUA

Cláudia Ferrari Pilz

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2004

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DA RESINA NAS PROPRIEDADES DE UMA TINTA BASE ÁGUA

Cláudia Ferrari Pilz
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos - LAPOL da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2004

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ferreira

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Denise Lenz – ULBRA

Prof. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft – PUC-RS

Prof. Dr. Celso Carlino Maria Fornari Junior - ULBRA

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho a Tiago, meu marido, Terezinha, minha mãe e Jane e Gastão, meus sogros, pelo apoio e pela compreensão durante o período de realização do mesmo.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

A minha mãe, pelo estímulo e oração dedicados diariamente e pela compreensão dos momentos de ausência.

Ao meu marido, Tiago, pelo apoio.

Aos meus sogros, Jane e Gastão, pelo carinho e amizade em todos os momentos e também pela compreensão dos momentos de ausência.

Ao professor Dr. Carlos Arthur Ferreira por acreditar no trabalho e contribuir com seu conhecimento e com os recursos disponíveis no LAPOL para a sua realização.

À equipe de análise térmica do LAPOL pela ajuda nas técnicas de DSC e DMA.

À Renner Sayerlack, por ter permitido a realização do trabalho e pela disponibilização de seus recursos. Em especial, agradeço a Luiz André Ortiz e Leandro Galuschka.

Ao colega Leandro Lima, pela ajuda nas pesquisas e pela amizade.

Aos colegas do Laboratório Analítico pelo apoio e estímulo e aos colegas do Laboratório de Desenvolvimento pela contribuição técnica durante a confecção das tintas e na realização dos testes de avaliação.

À amiga Schirley Wirtti, pela colaboração técnica e pelas palavras de estímulo.

A Deus, por ter colocado todas estas pessoas em meu caminho e ter me ajudado a tornar este objetivo uma realidade.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XII
OBJETIVO.....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	3
2.2 TINTAS A BASE DE ÁGUA.....	4
2.2.1 Histórico.....	4
2.2.2 Composição, aplicações, vantagens e desvantagens	5
2.3 EMULSÕES AQUOSAS OU LÁTEX.....	11
2.4 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO.....	12
2.4.1 Componentes.....	13
2.4.1.1 Monômeros.....	14
2.4.1.2 Meio dispersante.....	16
2.4.1.3 Tensoativos.....	16
2.4.1.4 Colóides ou espessantes.....	19
2.4.1.5 Controladores de pH.....	20
2.4.1.6 Iniciadores.....	20
2.4.2 Mecanismo.....	20
2.5 PRINCIPAIS TIPOS DE EMULSÕES AQUOSAS.....	24
2.5.1 Emulsões de poli(acetato de vinila) - PVA.....	26
2.5.2 Emulsões vinil-acrílicas.....	27
2.5.3 Emulsões de acetato de vinila-Veova.....	29
2.5.4 Emulsões acrílicas.....	31
2.5.5 Emulsões de estireno-butadieno.....	35
2.6 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE FILME.....	35
2.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A FORMAÇÃO DO FILME.....	39
2.8 AGENTES DE COALESCÊNCIA OU COALESCENTES.....	41
2.9 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA FORMAÇÃO DO FILME.....	43
2.10 VISCOELASTICIDADE.....	44
2.11 REOLOGIA.....	46
2.12 INFLUÊNCIA DA NATUREZA DA RESINA NAS PROPRIEDADES DAS TINTAS.....	48
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	53
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	53
3.2 FORMULAÇÃO DA TINTA.....	53
3.3 MÉTODOS DE ENSAIO.....	54
3.3.1 Viscosidade Krebs Stormer (ASTM-D 562).....	54
3.3.2 Viscosidade Brookfield (ASTM-D 2196).....	55
3.3.3 Peso específico – método do picnômetro (ASTM-D 1475).....	56
3.3.4 Teor de não-voláteis.....	57
3.3.5 Teste de abrasão úmida com resalto (ASTM-D 2486).....	57

3.3.6	Determinação do tamanho de partícula - método espectofotométrico	58
3.3.7	Análise espectroscópica ao infravermelho de resinas (ASTM-D 3168)	59
3.3.8	DSC – Calorimetria diferencial de varredura	60
3.3.9	Análise reológica	60
3.3.10	DMA – Análise dinâmico mecânica	61
3.3.11	Temperatura mínima de formação de filme (ASTM 2354)	62
3.3.12	Cobertura – método de razão de contraste	63
3.3.13	Porosidade (ASTM-D 3258)	63
3.3.14	Dureza pêndulo ou dureza König (ASTM-D 4366)	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS	65
4.1.1	Resina vinil-acrílica (VAcr)	65
4.1.2	Resina vinil- Veova (Vveova)	69
4.1.3	Resina acrílica pura (AcrP)	71
4.1.4	Resina estireno-acrílica (St-Acr)	74
4.1.5	Resina estireno-butadieno (St-Bt)	75
4.1.6	Ensaio mecânicos	79
4.2	AVALIAÇÃO DAS TINTAS	82
4.2.1	Caracterização inicial	82
4.2.2	Abrasão úmida, cobertura e porosidade	83
4.2.3	Análise reológica	90
4.2.4	Análise dinâmico mecânica	99
5	CONCLUSÕES	105
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da obtenção da resina látex e sua aplicação como filme de tinta	8
Figura 2 – Atuação dos aditivos nas etapas de fabricação da tinta	10
Figura 3 – Interação de um tensoativo nos meios apolar e polar	17
Figura 4 – Polimerização em emulsão, segundo a teoria de Harvins.....	22
Figura 5 – Etapas da polimerização em emulsão.....	23
Figura 6 – Representação do efeito da temperatura de transição vítrea na dureza	26
Figura 7 – Estruturas da unidade do PVA e do monômero de acetato de vinila	27
Figura 8 – Estrutura do monômero de acrilato de butila.....	28
Figura 9 – Estrutura da molécula do éster vinílico do ácido versático – Veova.....	29
Figura 10 – Representação da proteção da cadeia do acetato de vinila contra a hidrólise por grupos de Veova.....	30
Figura 11 – Influência do monômero de Veova 10 em copolímero com PVA.....	31
Figura 12 – Estrutura de acrilatos e de metacrilatos, respectivamente	32
Figura 13 – Estrutura de poliacrilatos e de polimetacrilatos, respectivamente	32
Figura 14 – Etapas da formação de filme de uma resina látex.....	36
Figura 15 – Representação da interpenetração parcial e completa das partículas de látex	40
Figura 16 – Viscosímetro Krebs Stormer	55
Figura 17 – Picnômetro metálico.....	57
Figura 18 – Aparelho de lavabilidade Gardner	58
Figura 19 – Clamp Tension Film para análise de filmes por DMA.....	62
Figura 20 – Aparelho de dureza pêndulo	64
Figura 21 – Espectro de infravermelho da resina vinil-acrílica	67
Figura 22 – Termograma de DSC da resina vinil-acrílica	68
Figura 23 – Espectro de infravermelho da resina vinil-Veova.....	70
Figura 24 – Termograma de DSC da resina vinil-Veova	71
Figura 25 – Espectro de infravermelho da resina acrílica pura.....	72
Figura 26 – Termograma de DSC da resina acrílica pura	73
Figura 27 - Espectro de infravermelho da resina estireno-acrílica.....	74
Figura 28 – Termograma de DSC da resina estireno-acrílica.....	75
Figura 29 – Espectro de infravermelho da resina estireno-butadieno.....	76
Figura 30 – Termograma de DSC da resina estireno-butadieno.....	77

Figura 31 – Relação entre Tg e TMFF das resinas	78
Figura 32 – Relação entre Tg e dureza pêndula das resinas	78
Figura 33 – Análise dinâmico mecânica da resina vinil-acrílica.....	79
Figura 34 – Análise dinâmico mecânica da resina vinil-Veova..	80
Figura 35 – Comparativo das curvas de $\tan\delta$ das resinas vinil-acrílica e vinil-Veova	80
Figura 36 – Curva de tensão x deformação das resinas vinil-acrílica e vinil-Veova a 30 °C.....	82
Figura 37 – Perfil reológico método <i>flow</i>	91
Figura 38 – Perfil reológico método <i>creep</i>	94
Figura 39 – Perfil reológico método <i>creep</i>	94
Figura 40 – Perfil reológico método <i>oscillation</i> para a tinta a base de resina vinil-acrílica	96
Figura 41 – Perfil reológico método <i>oscillation</i> para a tinta a base de resina vinil-Veova	97
Figura 42 – Perfil reológico método <i>oscillation</i> para a tinta a base de resina estireno-acrílica	97
Figura 43 – Perfil reológico método <i>oscillation</i> para a tinta a base de resina acrílica pura	98
Figura 44 – Perfil reológico método <i>oscillation</i> para a tinta a base de resina estireno-butadieno	98
Figura 45 – Análise dinâmico mecânica para a tinta a base de resina acrílica pura.....	99
Figura 46 – Análise dinâmico mecânica para a tinta a base de resina estireno-butadieno	99
Figura 47 – Análise dinâmico mecânica para a tinta a base de resina vinil-acrílica	100
Figura 48 – Análise dinâmico mecânica para a tinta a base de resina estireno-acrílica	100
Figura 49 – Análise dinâmico mecânica para a tinta a base de resina vinil-Veova	101
Figura 50 – Análise dinâmico mecânica: gráfico comparativo do módulo de perda das tintas	102
Figura 51 – Análise dinâmico mecânica: gráfico comparativo do módulo de armazenamento das tintas.....	102

Figura 52 – Análise dinâmico mecânica: gráfico comparativo de $\tan\delta$ das tintas 103

Figura 53 – Análise dinâmico mecânica: comparativo tensão x deformação das tintas a 30°C.....104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de polímeros nas formas de solução, dispersão coloidal e látex	12
Tabela 2 – Propriedades de alguns monômeros empregados na produção de emulsões.....	15
Tabela 3 – Influência da composição do polímero sobre a Tg	26
Tabela 4 – Monômeros acrílicos empregados na obtenção de resinas acrílicas.....	33
Tabela 5 – Comparativo de propriedades entre polímeros a base de estireno e metacrilato de metila	35
Tabela 6 – Resultados das propriedades medidas nas resinas	65
Tabela 7 – Viscosidade, peso específico, pH, NV e dureza pêndulo das tintas.....	82
Tabela 8 – Dureza pêndulo das tintas e resinas.....	83
Tabela 9 – Abrasão úmida, cobertura e porosidade das tintas	85
Tabela 10 – Viscosidade de alto cisalhamento, viscosidade de recuperação e tensão limite de escoamento.....	91
Tabela 11 – Tamanho de partícula, viscosidade de recuperação e tensão limite de escoamento	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Tg: temperatura de transição vítrea

TMFF: temperatura mínima de formação de filme

VOC: conteúdo orgânico volátil (volatile organic content)

UV: ultra-violeta

CMC: carbóxi metil celulose

HEC: hidróxi etil celulose

PVA: poli(acetato de vinila)

VEOVA: éster vinílico do ácido versático (vinyl ester of versatic acid)

DMA: análise dinâmico mecânica

DMTA: análise termodinâmico mecânica

E' e G'': módulos de armazenamento

E' e G'': módulos de perda

tan δ : tangente de perda

η : viscosidade

τ : tensão de cisalhamento

γ : taxa de cisalhamento

PVC: concentração volumétrica de pigmento (pigment volume concentration)

CPVC: concentração volumétrica crítica de pigmento (critical pigment volume concentration)

rpm: rotações por minuto

KU: unidades Krebs Stormer de viscosidade

cps: centipoise

σ : turbidez

λ : comprimento de onda

Å: angstrom

N: Newton

Hz: hertz

Dw: tamanho de partícula médio em peso

DSC: calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry)

NV: não-voláteis

Pa: Pascal

OBJETIVO

O objetivo do trabalho é avaliar, comparativamente, as características de resinas acrílicas, vinílicas e estireno-butadieno em emulsão e sua influência nas propriedades de uma tinta base água, como resistência mecânica, qualidade do filme formado e propriedades reológicas.

Para este estudo foram utilizadas técnicas como temperatura mínima de formação de filme, temperatura de transição vítrea, tamanho de partícula, bem como testes para avaliação das propriedades de filmes de tinta obtidos a partir destas resinas, como a determinação da resistência à abrasão úmida (lavabilidade), dureza, cobertura, porosidade, análise dinâmico mecânica e perfil reológico.

RESUMO

No presente trabalho foram avaliadas as propriedades de cinco resinas látex e sua influência nas propriedades de uma tinta base água formulada com estas resinas. As resinas látex empregadas foram do tipo estireno-acrílica, acrílica pura, vinil-acrílica, vinil-Veova e estireno-butadieno. As mesmas foram avaliadas através da determinação da composição monomérica e através da determinação de propriedades como tamanho de partícula, Tg e TMFF. Para avaliação das tintas foram utilizadas técnicas de determinação de perfil reológico, análise dinâmico mecânica, além de testes usuais na indústria de tintas como cobertura, resistência à abrasão úmida e porosidade, entre outros testes auxiliares. A avaliação dos resultados demonstra que o tamanho de partícula exerce grande influência na formação do filme de tinta, e conseqüentemente, em seu desempenho, evidenciado através dos resultados dos testes de abrasão úmida, cobertura e porosidade. Esta propriedade também demonstrou correlação com os resultados de reologia do método *flow*. A composição monomérica, Tg e TMFF também influenciaram nestas propriedades, além da influência sobre as propriedades mecânicas avaliadas por método de análise dinâmico-mecânica.

ABSTRACT

The aim of this study is to analyze the properties of five latex resins and correlate them with the performance of the paints produced with these resins. The latex resins used in this study are styrene-acrylic, acrylic, vinyl-acrylic, vinyl-Veova and styrene-butadiene. To analyze them, techniques to define the monomeric composition, particle size, Tg and MFFT have been applied. The paints have been analyzed in terms of their rheological profile, mechanical behavior by DMA, hiding, scrub resistance and porosity. By the evaluation of the results obtained from the study, it is clear that the particle size has a major role in the film formation, and therefore, in the paint performance. This relationship is verified in the scrub resistance, hiding and porosity results. The particle size has shown relationship with the flow rheological results too. Monomeric composition, Tg and MFFT results had influenced these properties and the mechanical properties results.

1 INTRODUÇÃO

A indústria de tintas mudou da arte para a ciência nos últimos anos e, por isto, vem se envolvendo em diversas áreas de conhecimento. A tecnologia de tintas e vernizes pode envolver muitas ciências, tais como a química orgânica e inorgânica, a química dos polímeros, a eletroquímica, a química de superfície, a físico-química e diversas engenharias. O resultado prático desta tecnologia é a busca por proteção e embelezamento, funções estas consideradas as principais no uso de revestimentos em casas, edifícios, carros, eletrodomésticos, além de uma variedade imensa de produtos industriais.

Sob o binômio custo-benefício, as tintas constituem provavelmente um dos materiais mais efetivos para a proteção e embelezamento. Assim, uma tinta com espessura de 75 μm representa 0,8% do valor total de um carro médio e ainda assim o protege da corrosão, além de proporcionar cor e aspecto que tornam o produto esteticamente agradável. Uma tinta com a espessura de um décimo de um fio de cabelo humano protege a lata de alimento da corrosão, mantém o sabor e embeleza a lata, tudo a um custo não superior a 0,4% do custo total de venda ao consumidor ⁽¹⁾.

Novas tecnologias estão proporcionando um número crescente de novas matérias-primas, juntamente com novos equipamentos de produção, processos de aplicação e substratos a serem revestidos ⁽²⁾. Esta evolução constante tem sido responsável pela introdução de uma variedade grande de novos produtos na área de tintas e vernizes, não só estimulados pela necessidade de fabricantes e usuários, mas também por restrições ambientais.

A necessidade de proteger o meio ambiente tem sido um fator importante no desenvolvimento tecnológico de tintas e tem gerado a busca por sistemas tanto decorativos como de uso industrial mais voltado para produtos base água. Nos últimos anos foram alcançados progressos que permitiram a redução considerável da emissão de solventes orgânicos quando da aplicação e cura das tintas.

Por estas razões, a indústria de tintas está em processo constante de desenvolvimento e assim, novos materiais são pesquisados e testados a cada dia.

Dentro deste propósito, este trabalho tem por objetivo a avaliação comparativa de propriedades e do desempenho de cinco resinas látex, matéria-prima essencial na fabricação de tintas base água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Segundo Fazenda ⁽¹⁾, tinta é uma composição geralmente líquida e viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerado líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar os mais variados substratos como madeira, metal, reboco, concreto, plástico, telhados, pisos, entre outros.

A tinta tem como componentes básicos:

- ✦ Resina: parte não-volátil, que possui como função ser formador de filme, sendo também chamado de veículo, agregante ou *binder*. Sem a presença da resina, todos os demais componentes da tinta não teriam aderência ao substrato. A resina atribui à tinta o maior número de características e propriedades, tais como brilho, dureza, flexibilidade, adesão, resistência mecânica e química. A escolha da resina correta é a chave para a formulação de uma boa tinta. A resina normalmente denomina o tipo de revestimento, ou seja, acrílico, alquídico, epóxi, etc. Antigamente as resinas eram a base de compostos naturais, vegetais ou animais. Atualmente são obtidas através da indústria química ou petroquímica, originando as resinas sintéticas, que são polímeros que conferem às tintas propriedades de resistência e durabilidade superiores às antigas.
- ✦ Pigmento: material sólido, orgânico ou inorgânico, finamente dividido e insolúvel no meio, cuja finalidade é conferir cor, opacidade, poder de cobertura, proteção anticorrosiva, entre outros efeitos.
- ✦ Aditivos: ingredientes que são adicionados em pequena quantidade na tinta (em geral de 1 a 3%), proporcionando características especiais ou melhoria nas propriedades ⁽³⁾. Utilizados como auxiliares nas diversas fases de fabricação, influenciam na manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme aplicado. São exemplos de aditivos: secantes, antisedimentantes,

niveladores, antipele, antiespumantes, espessantes, plastificantes, biocidas, surfactantes ou tensoativos, entre outros.

- ✧ **Solvente:** líquido volátil, geralmente de baixo ponto de ebulição, utilizado para solubilizar a resina e conferir viscosidade adequada ao produto. A correta seleção dos solventes implica em boas propriedades da tinta líquida e bom desempenho após a aplicação.

- ✧ **Cargas:** são pós de natureza inorgânica que servem para melhorar algumas características do revestimento, porém, sem conferir cor nem opacidade. Na sua maioria são quimicamente inertes e beneficiadas em diversas faixas granulométricas de acordo com a aplicação desejada. As cargas têm como atribuição baratear a tinta, ajustar o brilho, aumentar sólidos e dureza, aumentar a resistência à abrasão e modificar as propriedades reológicas da tinta. As cargas mais empregadas são carbonato de cálcio, talco, mica, barita, quartzo, entre outros.

2.2 TINTAS BASE ÁGUA

2.2.1 Histórico

A origem das tintas vem da pré-história, onde os povos faziam suas pinturas e desenhos no interior das cavernas. Os arqueólogos têm descoberto tais figuras, que datam de antes da última Era Glacial. Alguns destes desenhos foram feitos em monocromia, com óxido de ferro natural ou ocre vermelho. Outros artistas paleolíticos usavam um conjunto de materiais que consistia de cal, carvão, ocre vermelho ou amarelo e terra verde. Naturalmente, esses desenhos possuíam pouca durabilidade e só persistiram por estarem localizadas em ambientes favoráveis, como por exemplo, em cavernas ⁽⁴⁾.

O acontecimento mais importante no campo dos revestimentos protetores desde a Segunda Guerra Mundial foi o rápido desenvolvimento das tintas base água ou tintas látex. O desenvolvimento maior ocorreu na linha de tintas decorativas, porém também ocorreu nas linhas de manutenção e industrial. Este desenvolvimento foi

possível graças à disponibilidade de novos materiais, principalmente as resinas em emulsão ⁽¹²⁾.

Conforme McDonald ⁽⁵⁾, a tendência da indústria de tintas decorativas pelo uso crescente de tintas base água em substituição aos sistemas base solvente se deve a diversas razões. Entre elas estão a aceitação do consumidor pela facilidade de limpeza e desempenho do produto, custo e também questões ambientais devido a menor quantidade de orgânicos voláteis presentes na sua composição.

Tintas a base de água já eram utilizadas na pré-história ⁽⁴⁾. Os homens das cavernas costumavam expressar suas habilidades artísticas através de desenhos nas paredes das cavernas. A adição de materiais como sangue, clara e gema de ovos, leite, cera de abelha, entre outros produtos como ligantes, trouxe novas aplicações, uma vez que aumentavam a adesão e a utilidade. Os egípcios decoravam suas paredes com pinturas feitas com têmpera, de 2000 a 3000 AC. O termo “têmpera” é de origem britânica e refere-se a materiais a base de água contendo cola, caseína, clara de ovos, gomas vegetais, entre outros.

O primeiro látex a ser empregado foi de estireno-butadieno, material que pode ser produzido com diferentes proporções de cada componente na resina, através da polimerização em emulsão. A primeira tinta contendo emulsão de estireno-butadieno foi comercializada em 1948 ⁽⁶⁾.

A partir daí, outros monômeros passaram a ser desenvolvidos, como os monômeros vinílicos e acrílicos, gerando variadas composições de resinas em emulsão que proporcionaram variedade de propriedades em relação a dureza, flexibilidade, resistência à temperatura, adesão, durabilidade e resistência química.

2.2.2 Composição, Aplicações, Vantagens e Desvantagens

Tintas látex são formadas pelo emprego de dispersões de polímeros reativos ou termoplásticos em água, também conhecidos como látex ou emulsões ^(4,7). Estas tintas normalmente contêm de 2 a 5% de compostos orgânicos voláteis e representam uma alternativa interessante ao meio ambiente quando comparada às tintas base solvente.

Na maioria das situações, os termos látex e emulsão são usados indistintamente na literatura para descrever o fluido com aspecto leitoso utilizado como ligante (veículo) de tintas aquosas. Neste estudo também não se fez distinção entre resina látex ou emulsão, apesar de existir diferença entre estes termos.

As emulsões poliméricas são um componente essencial de qualquer formulação de produto base água e estão disponíveis comercialmente em uma ampla variedade de composições, pesos moleculares e tamanhos de partícula, além da grande variedade de preços para as mais variadas aplicações ⁽⁸⁾.

Em geral, os componentes de uma tinta a base de emulsão são ^(9,10):

- ✧ Emulsão polimérica: as partículas do polímero serão responsáveis pela união de todos os componentes da tinta. É um dos principais responsáveis pelo desempenho da tinta.
- ✧ Pigmento(s): responsáveis pela cor e opacidade. Um pigmento típico deste tipo de tinta é o dióxido de titânio (TiO_2).
- ✧ Carga(s): são compostos inorgânicos, cuja função principal é baratear o produto. São exemplos o talco, a calcita e silicatos.
- ✧ Dispersantes, emulsificantes, umectantes: atuam na dispersão durante a fabricação e estabilização da emulsão e da tinta.
- ✧ Plastificantes: têm por função aumentar a flexibilidade e a aderência dos revestimentos.
- ✧ Espessantes: aditivo reológico usados para aumentar a viscosidade da tinta. São geralmente compostos de alto peso molecular e solúveis em água, como os espessantes celulósicos, os espessantes a base de polímeros acrílicos e como os espessantes do tipo associativos.
- ✧ Coalescentes: auxiliam na formação do filme e na sua aparência.
- ✧ Biocidas: previnem a degradação da tinta.

- ✧ Antiespumantes: materiais hidrofóbicos que previnem a formação de espuma durante a produção e aplicação da tinta.

As tintas base água podem ser empregadas em diferentes aplicações, como linhas decorativas de uso interior e exterior, seladores, acabamentos para madeira, tintas para metal, gesso, entre outros. Algumas de suas vantagens, que promoveram sua boa aceitação no mercado são a facilidade de aplicação e limpeza, o bom nivelamento, a secagem rápida, o baixo odor, a durabilidade, o baixo conteúdo orgânico volátil (VOC), a versatilidade e a facilidade de repintura.

Entretanto, as tintas base água também apresentam algumas desvantagens, tais como sensibilidade à água e à umidade, propriedades mecânicas, brilho, adesão e reologia inferiores quando comparadas com tintas base solvente. Estas desvantagens estão relacionadas principalmente ao uso da água como componente principal da tinta e à natureza das resinas.

Na Figura 1 ⁽⁹⁾ observa-se esquematicamente a obtenção de uma resina látex até a sua aplicação.

O emprego de aditivos tem por finalidade melhorar as características de aplicação e as propriedades do filme, influenciando parâmetros como a TMFF, características reológicas, brilho e adesão.

Segundo Verkholtantsev ⁽¹²⁾, os aditivos para as tintas látex podem ser classificados em três categorias: aditivos que compensam o efeito negativo da água como diluente, aditivos para compensar a baixa afinidade termodinâmica entre a água e a resina e aditivos que compensam a excessiva hidrofildade de filmes de látex.

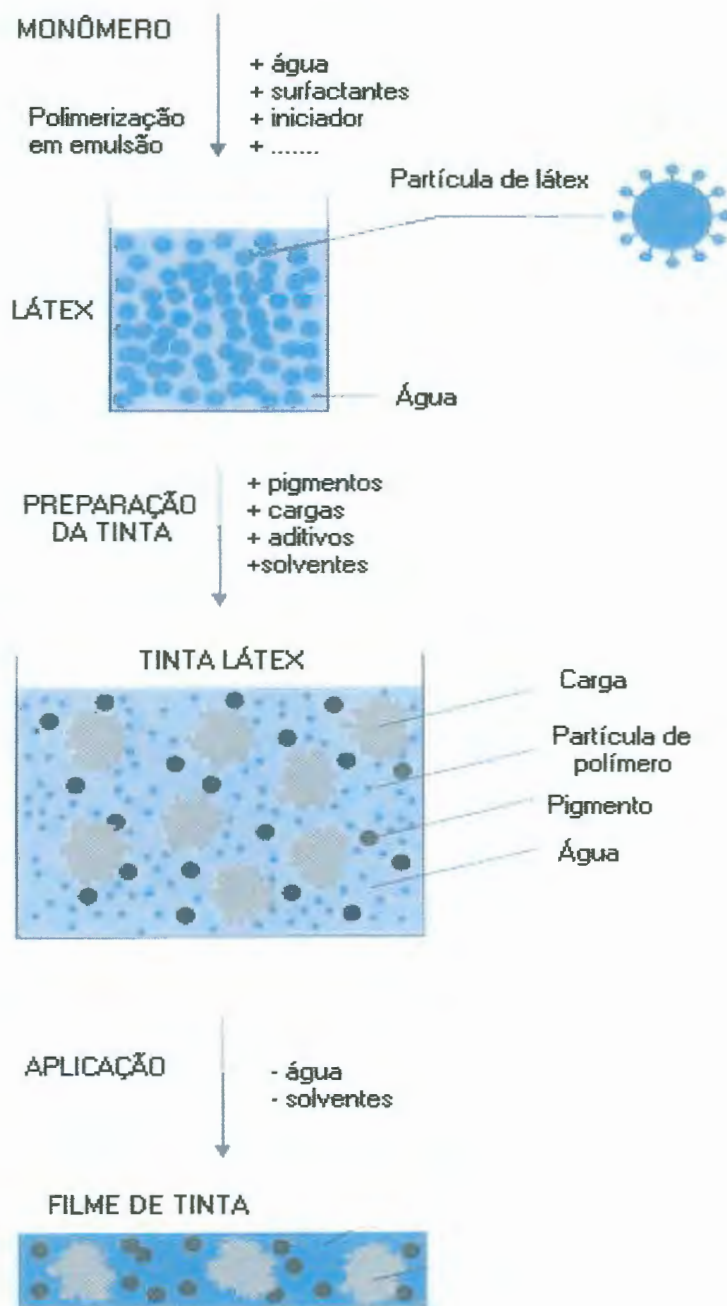


Figura 1 - Representação da obtenção da resina látex e sua aplicação como filme de tinta.

Como exemplos de aditivos que compensam os efeitos negativos da água como diluente pode-se citar:

- ✦ **Umectantes:** auxiliam na redução da elevada tensão superficial da água. A tensão superficial da água provoca baixa molhabilidade dos pigmentos e do substrato, ocasionando problemas de adesão (4,7);
- ✦ **Antiespumantes:** têm a função de reduzir a tendência de formação de espuma;

- ✦ Controladores de pH: controlam a eficiência dos componentes iônicos e a atuação da água nas reações de hidrólise das resinas;
- ✦ Aditivos para “água dura”: a tinta que contém elevada concentração sais de cálcio e magnésio pode produzir um filme com baixa resistência mecânica e com pouca capacidade de proteção contra a corrosão;
- ✦ Aditivos inibidores de corrosão da embalagem e preservativos: a água é um meio propício para a corrosão e para processos de biodegradação.

Dentre os aditivos que compensam a baixa afinidade termodinâmica da água e da resina estão emulsificantes e neutralizadores (que tem a função de manter ou acentuar a estabilidade da emulsão) e agentes de coalescência (auxiliares na formação do filme de tinta).

Aditivos que compensam a excessiva hidrofiliade de filmes látex auxiliam nas propriedades superficiais, como nivelamento e espalhamento.

Os aditivos têm grande importância na tecnologia de tintas, podendo atuar desde a produção, estocagem, aplicação até a formação do filme e sua preservação. Na Figura 2 ⁽¹²⁾ pode-se observar esquematicamente a função de alguns aditivos durante este processo.

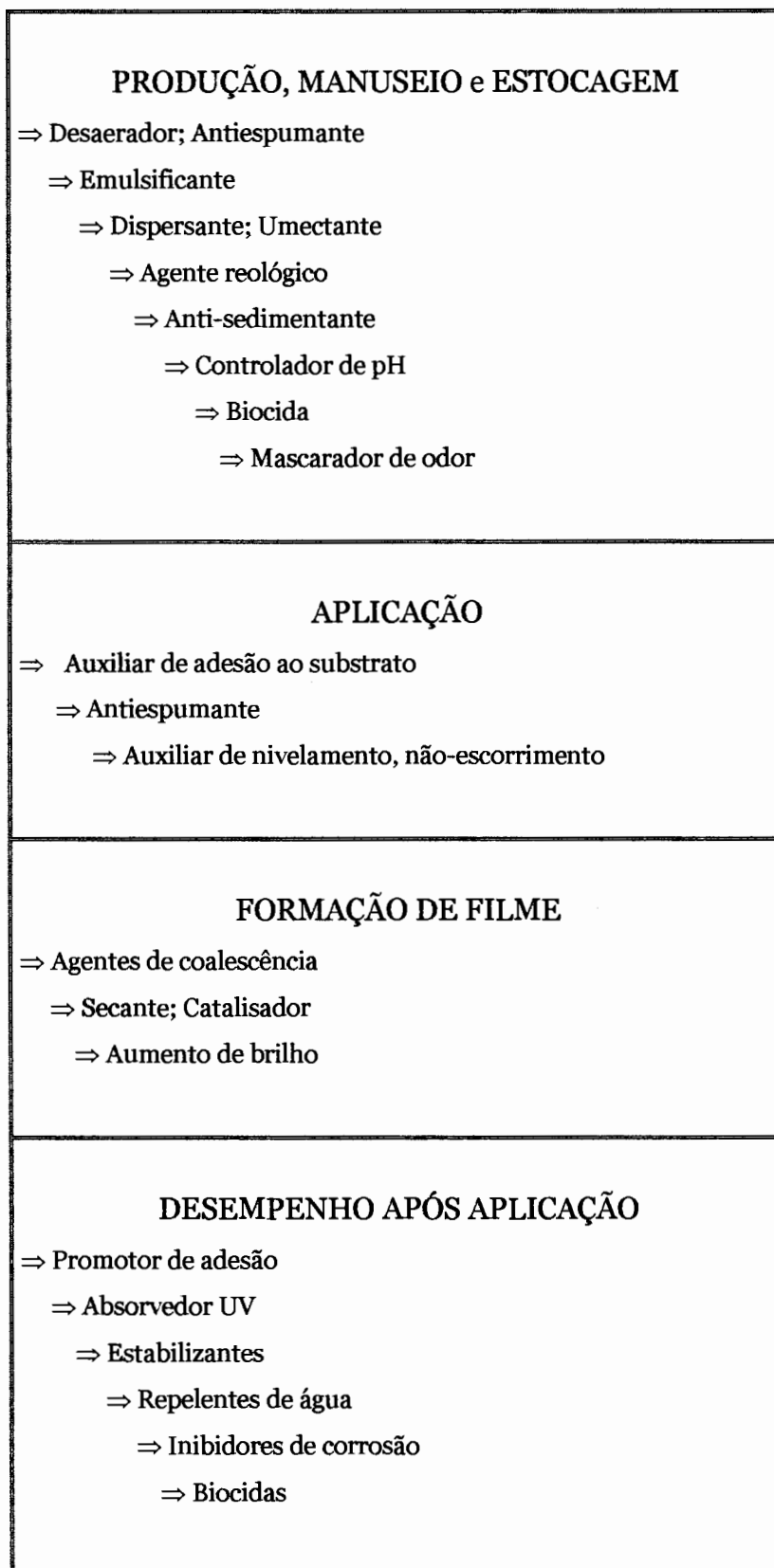


Figura 2: Atuação dos aditivos nas etapas de fabricação da tinta.

2.3 EMULSÕES AQUOSAS OU LÁTEX

Conforme McDonald e Nicholson ^(5,11), o *Chemical Dictionary* define látex como um líquido leitoso no qual pequenos glóbulos ou partículas de polímeros naturais ou sintéticos estão dispersos em água. A definição geral para emulsão é a mistura permanente de dois ou mais líquidos que normalmente não se dissolvem um no outro, mas que são mantidos dispersos.

A maioria dos sistemas base água usados comercialmente são látex, embora sejam produzidos através da polimerização em emulsão. As partículas do polímero apresentam de 100 a 600 nm, estando cercadas por uma combinação de tensoativos e opcionalmente também por colóides protetores, que protegem o polímero da coagulação ⁽⁹⁾.

Os látex acrílicos e vinílicos constituem uma classe muito importante de veículos para tintas, pois combinam as vantagens dos monômeros acrílicos e vinílicos (baixo custo, grande variedade de espécies químicas que permitem obter polímeros para variadas aplicações, facilidade de polimerização, etc) com o uso da água em substituição aos solventes orgânicos. As conseqüências do emprego do látex se traduzem em vantagens econômicas, segurança e menor potencial poluidor.

Os látex representam uma das possibilidades de substituição dos solventes orgânicos por água, porém outras formas são possíveis como as dispersões coloidais aquosas e as soluções aquosas. A diferença entre a solução aquosa de um polímero e um látex é visível. Na solução a molécula do polímero constitui a menor unidade, isto é, está completamente solvatada pela água. No látex a menor unidade é uma partícula, que é constituída por um grande número de moléculas poliméricas e que está estabilizada por uma superfície onde se localizam emulsionantes. Entre a solução e o látex existe ainda a forma denominada dispersão coloidal, onde as partículas são tão pequenas que a olho nu parece tratar-se de uma solução. Na Tabela 1, estão relacionadas, comparativamente, as principais características das soluções, dispersões e látex em meio aquoso.

Conforme se observa na Tabela 1 ⁽¹⁾, as propriedades do látex são superiores as das dispersões e soluções, motivo pelo qual este é o material utilizado comercialmente na produção de tintas base água.

Tabela 1: Propriedades de polímeros nas formas de solução, dispersão coloidal e látex.

<i>PROPRIEDADE</i>	<i>SOLUÇÃO AQUOSA</i>	<i>DISPERSÃO COLOIDAL</i>	<i>LÁTEX</i>
<i>Peso Molecular</i>	<i>20.000 a 50.000</i>	<i>20.000 a 200.000</i>	<i>100.000 a 2.000.000</i>
<i>Viscosidade</i>	<i>Depende do peso molecular</i>	<i>Depende do peso molecular e do pH</i>	<i>Baixa, independe do peso molecular</i>
<i>Teor de sólidos na viscosidade de aplicação</i>	<i>O mais baixo</i>	<i>Intermediário</i>	<i>O mais alto</i>
<i>Propriedades reológicas</i>	<i>Newtoniana</i>	<i>Próximo ao Newtoniano</i>	<i>Pseudoplástico</i>
<i>Resistência química</i>	<i>Ruim</i>	<i>Boa</i>	<i>Excelente</i>
<i>Flexibilidade</i>	<i>Ruim</i>	<i>Média</i>	<i>Excelente</i>

2.4 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão foi usada pela primeira vez em escala industrial durante a Segunda Guerra Mundial para produzir borrachas sintéticas à base de estireno e butadieno (buna S). Ainda hoje esse tipo de polimerização é bastante usado na obtenção de diferentes borrachas sintéticas. Esse processo traz uma série de vantagens sobre os outros processos de polimerização por adição:

- ✧ O processo é de fácil controle térmico;

- ✧ A emulsão em si pode ser usada diretamente sem que haja necessidade de operações posteriores à polimerização;
- ✧ A viscosidade da emulsão é relativamente baixa e independe do peso molecular do polímero;
- ✧ É possível obter altos pesos moleculares sem que seja necessário diminuir a velocidade de polimerização. É importante recordar que na polimerização por adição em solução, há a necessidade de diminuir a temperatura de reação, bem como a quantidade de iniciador; em consequência disso, a velocidade de polimerização é relativamente baixa. Mesmo assim não se consegue obter pesos moleculares tão altos quanto na polimerização por emulsão. Na maioria dos casos pode-se afirmar que na polimerização por emulsão o peso molecular, a velocidade de reação e a viscosidade são independentes entre si.

Ainda não existe um modelo capaz de explicar satisfatoriamente a polimerização em emulsão. O mecanismo é mais complexo do que a polimerização por adição em solução e Harvins, em 1947, foi o primeiro cientista a elaborar um modelo no qual procurava explicar qualitativamente os fenômenos envolvidos neste tipo de polimerização. Posteriormente, Smith e Ewart completaram esta explicação de forma quantitativa ⁽¹⁾. Entretanto, esses modelos constituem apenas uma aproximação do processo e por isso, a polimerização por adição em emulsão é, na prática, um processo eminentemente empírico.

2.4.1 Componentes

Na polimerização em emulsão vários componentes são necessários, como monômeros, iniciador, água, colóide protetor, emulsificantes/surfactantes, tampões e outros aditivos.

Segundo Kondekar ⁽¹³⁾, muitos são os fatores que controlam ou influenciam o comportamento das emulsões em sistemas base água, destacando entre estes a composição química, a qualidade da água utilizada, o tamanho de partícula, peso molecular do polímero, viscosidade e aditivos.

A seguir, segue a descrição dos principais componentes necessários na polimerização em emulsão.

2.4.1.1 Monômeros

É o segundo maior componente em peso na polimerização em emulsão e é o determinante das propriedades finais da resina, uma vez que a composição química do polímero depende somente da seleção dos monômeros.

Os monômeros influenciam nas propriedades de filmes de seus polímeros, como dureza, flexibilidade, secagem, pegajosidade, propriedades mecânicas, alongação e durabilidade ^(8,13).

Atualmente existe uma variedade de monômeros que podem ser utilizados na obtenção de resinas látex com as mais variadas características. De um modo geral, estes monômeros são classificados como monômeros que conferem dureza ou flexibilidade (em função da Tg do homopolímero) e monômeros com efeitos específicos. Monômeros como o acetato de vinila, metacrilato de metila, estireno, vinil tolueno e acrilonitrila são exemplos de monômeros que conferem dureza ao polímero, enquanto que o acrilato de etila, acrilato de butila, acrilato de 2-etil hexila, metacrilato de butila, maleato de dibutila, maleato de dioctila e fumarato de dibutila são monômeros que conferem flexibilidade. Como exemplo de monômeros com funções específicas tem-se os amino acrilatos, acrilato de hidróxi etila, ácido acrílico e metacrílico e acrilamida.

Na Tabela 2 são apresentados alguns monômeros com sua respectiva estrutura e principais propriedades ⁽¹³⁾.

Tabela 2: Propriedades de alguns monômeros empregados na produção de emulsões.

MONÔMERO	ESTRUTURA	PROPRIEDADES
Acetato de vinila	$\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{COCH}_3$	Dureza, aderência, alta resistência à tração, moderada a alta absorção de água, baixa elongação, baixa resistência ao álcali, resistência UV.
Versatato de vinila	$\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{COC}(\text{CH}_3)\text{R}_1\text{R}_2$ $\text{R}_1\text{R}_2 = \text{grupos alquila}$	Flexibilidade, resistência ao álcali, elevada resistência à água, boa resistência UV.
Estireno	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{R} = \text{grupo fenila}$	Dureza, alguma resistência química, baixo custo, resistência ao álcali, baixa estabilidade à luz, alta resistência à tração, baixa absorção de água.
Butadieno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Flexibilidade.
Etileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Flexibilidade, menor custo.
Acrilato de etila	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	Flexibilidade, aderência, resistência a solventes, pouco resistente à água, flexibilidade, baixa resistência à tração.
Acrilato de butila	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	Flexibilidade, boa resistência ao álcali, boa retenção de brilho, baixa resistência à tração, baixa absorção de água.
Acilonitrila	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	Dureza, resistência ao álcali ruim, baixa resistência UV.
Acrilamida	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	Resistência a solventes.
Ácido acrílico	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	Dureza, reatividade.
Ácido metacrílico	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Dureza, reatividade.
Metacrilato de metila	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	Dureza, durabilidade, resistência UV, alta resistência à tração, moderada absorção de água.

Há três considerações que devem ser feitas em relação aos monômeros no processo de polimerização ⁽⁵⁾:

- ✦ O monômero deve ser parcialmente solúvel na fase aquosa;
- ✦ O monômero deve ser polimerizável na temperatura em que ocorrerá a reação;
- ✦ O monômero não deve ser reativo com a água, tensoativo ou qualquer outro aditivo da reação.

2.4.1.2 Meio dispersante

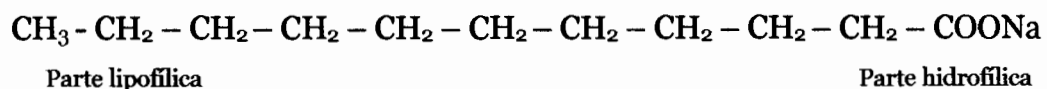
Na grande maioria dos casos o meio dispersante é a água. É o meio líquido no qual os diferentes componentes estão dispersos ou dissolvidos, sendo o componente majoritário na emulsão. Um látex típico contém de 30 a 85% de água.

2.4.1.3 Tensoativos

O termo tensoativo é a denominação geral dada a compostos químicos que influenciam nas forças superficiais de um líquido ou sólido em relação a outros líquidos, sólidos ou gases ⁽⁴⁾. Ou de outro modo, composto que tem a função de agir como conciliador entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão superficial ⁽¹⁴⁾. Esta denominação inclui os umectantes, detergentes, emulsificantes, dispersantes, antiespumantes, entre outros.

Os tensoativos possuem várias aplicações no processo de fabricação das tintas, uma vez que são usados agentes dispersantes durante o processo de moagem do pigmento, emulsificantes no processo de polimerização em emulsão e estabilizantes no produto acabado ⁽¹⁵⁾.

O tensoativo normalmente consiste de uma molécula na qual existe uma porção hidrofílica (grupos polares) e outra lipofílica (grupos apolares). Sais de sódio de ácidos graxos são um exemplo deste tipo de composto, conforme ilustrado abaixo:



Na Figura 3 ⁽¹⁾ observa-se a interação de uma molécula de tensoativo em um meio polar (água) e apolar (óleo).

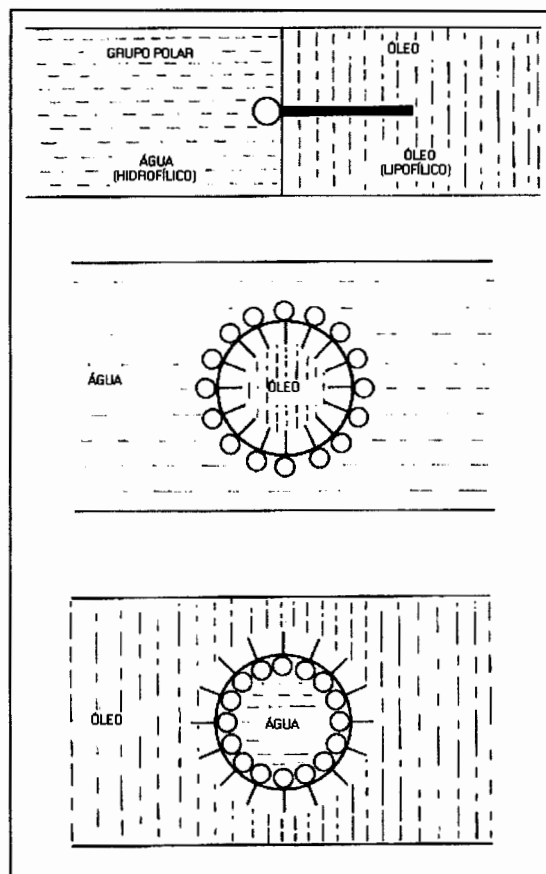


Figura 3 – Interação de um tensoativo nos meios apolar e polar.

Na polimerização em emulsão, a função dos emulsionantes é reduzir a tensão superficial entre a fase que contém o monômero e a fase aquosa, sendo fundamentais neste processo.

O papel do emulsionante varia durante o processo de polimerização, sendo importante tanto na formação das partículas bem como na velocidade de polimerização. Uma vez terminada a reação, os emulsionantes irão contribuir para a estabilidade da emulsão. É interessante notar que também são importantes na formulação da tinta, pois contribuem para que ela tenha estabilidade a variações de temperatura (ciclo frio-calor) e estabilidade mecânica.

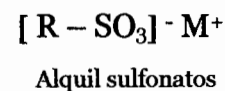
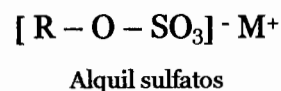
A seleção do emulsionante é muito importante, pois esse componente desempenha funções fundamentais tais como :

- ✧ Solubilização de parte do monômero dentro das micelas, tornando-as ativas. Nesta condição passam a ser sítio da polimerização, transformando-se simultaneamente em partículas poliméricas com o prosseguimento da reação.
- ✧ Emulsiona a parte restante do monômero, formando gotas estabilizadas e que constituem verdadeiros reservatórios de monômeros para alimentar a polimerização.
- ✧ Estabilização das partículas poliméricas tanto durante a polimerização como na emulsão final.

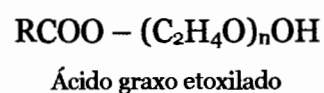
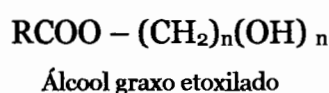
Os emulsionantes atuam também no controle do tamanho de partícula do látex. De um modo geral, aumentando-se a concentração do emulsionante, diminui-se o tamanho de partícula.

Os emulsionantes são classificados em aniônicos, não-iônicos, catiônicos e anfóteros, dependendo de sua carga elétrica ou da ausência de carga ⁽⁵⁾.

Os tensoativos aniônicos são compostos que apresentam a parte hidrófila formada por grupos com carga negativa. São até hoje o tipo de tensoativo mais empregado ⁽¹⁵⁾, sendo exemplos desta classe os carboxilatos (sais de ácidos graxos), alquil sulfatos e alquil sulfonatos.



O segundo tipo mais empregado são os tensoativos não-iônicos que são compostos que apresentam a parte hidrófila formada por cadeias alcooxiladas, como por exemplo, os álcoois e fenóis etoxilados. O lauril álcool etoxilado e o nonil fenol etoxilado são exemplos típicos.



Os outros dois grupos, catiônicos (onde a parcela representativa da molécula é formada por grupos de carga positiva) e anfóteros (onde a carga é positiva ou negativa conforme o pH do meio), não têm muita aplicação na área de emulsões e tintas aquosas.

Um parâmetro importante na escolha do emulsionante é o balanço hidrofílico-lipofílico, que mede a relação lipofílica e hidrofílica do composto ou de uma mistura de emulsionantes.

A quantidade do emulsionante usada na polimerização em emulsão varia de 1 a 5% do peso dos monômeros ⁽¹⁾.

2.4.1.4 Colóides ou espessantes

São substâncias de alto peso molecular que, quando solubilizadas em água, resultam em uma solução de alta viscosidade que contribui para a estabilidade da emulsão durante a reação e durante a armazenagem.

Segundo McDonald ⁽⁵⁾, o mecanismo pelo qual o colóide atua não é totalmente claro. Uma das possibilidades é que o colóide protetor atue cercado o polímero, sendo o colóide cercado ou solvatado por moléculas de água. Este fenômeno evita a interação das moléculas do polímero entre si, reduzindo a tendência à coagulação ou aglomeração das partículas. Outra possibilidade, no entanto, é que o aumento da viscosidade da fase aquosa que seria a responsável pela não aglomeração das partículas quando estas estão muito próximas ⁽⁵⁾.

Os colóides podem ser classificados como naturais ou sintéticos. São colóides naturais a goma arábica, amidos e alginatos e compostos celulósicos modificados como o CMC (carbóxi metil celulose) e o HEC (hidróxi etil celulose). São colóides sintéticos o poli(álcool vinílico), sais do ácido metacrílico e do ácido acrílico.

Nem todas as emulsões necessitam de colóide protetor. As emulsões acrílicas e acrílicas-estirenadas, por exemplo, não o necessitam, enquanto é comum o seu emprego em emulsões de acetato de vinila.

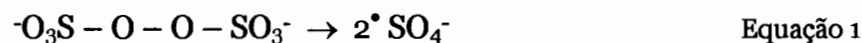
2.4.1.5 Controladores de pH

São substâncias necessárias para manter o pH adequado para que a reação de polimerização se processe e ao mesmo tempo evitar que haja a hidrólise dos monômeros.

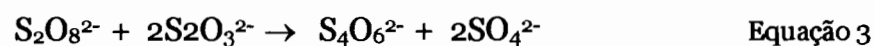
2.4.1.6 Iniciadores

Na polimerização em emulsão são empregados iniciadores solúveis em água, como o persulfato de sódio, potássio ou amônio, ou a água oxigenada. Os peróxidos parcialmente solúveis em água também são usados em casos especiais, como por exemplo, o hidroperóxido de p-t-butila ⁽¹⁾.

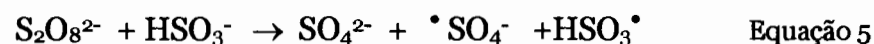
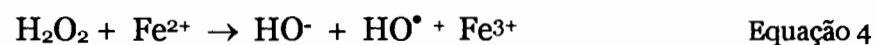
Quando se emprega o persulfato como fonte de radicais livres, através da decomposição térmica, obtém-se o radical sulfato, conforme a Equação 1:



Quando se emprega o persulfato associado ao processo redox, obtém-se os radicais livres mostrados nas Equações 2 e 3:



Outras reações que fornecem radicais livres através do processo redox são mostradas nas Equações 4 e 5:



2.4.2 Mecanismo

A polimerização em emulsão é uma reação de adição e ocorre pela reação com radicais livres, estando, portanto, sujeita às etapas de iniciação, propagação e

terminação comuns a este tipo de polimerização ⁽¹⁰⁾. A polimerização inicia-se com a dissociação do iniciador em radicais livres e estes radicais colidem com os monômeros para formar radicais livres mais complexos que continuam a reação com moléculas de monômero adicional para formar o polímero.

Quando se adiciona o emulsionante à água, uma pequena quantidade se dissolve, enquanto que a maior parte permanece agrupada na forma de micelas de tamanho coloidal. Há um equilíbrio dinâmico entre as forma dissolvida e a micelar. Estas micelas constituídas de 50 a 100 moléculas de emulsionante, apresentam-se na forma de bastonetes, onde a parte lipofílica orienta-se para o interior enquanto a parte hidrofílica fica na superfície da micela. O número e o tamanho das micelas depende da estrutura química do emulsionante e da sua concentração. Aumentando a concentração, aumenta o número de micelas e diminui o seu tamanho, o que significa um grande aumento na superfície micelar.

Quando o monômero insolúvel ou ligeiramente solúvel em água é adicionado à composição, uma parte entra na micela e a outra coexiste com a água se dissolvendo e formando gotas. O tamanho das gotas do monômero depende da agitação e na maioria dos casos são maiores que as micelas que contém monômeros.

A afinidade do emulsionante com o monômero é fundamental, sendo necessário a escolha adequada a cada composição monomérica.

O iniciador está dissolvido na fase aquosa onde os radicais livres são produzidos.

A polimerização ocorre, quase na sua totalidade, dentro das micelas que vão se transformando em partículas poliméricas. A polimerização do monômero em solução é insignificante, porque na maioria dos casos, o monômero é praticamente insolúvel em água. Também não ocorre na gota monomérica porque na maioria das polimerizações em emulsão, o iniciador é solúvel em água e insolúvel no monômero. As micelas são o lugar principal para a polimerização, porque atraem o monômero para o seu interior devido à natureza lipofílica desta parte ^(1,5).

A Figura 4 ⁽⁵⁾, representa o mecanismo da polimerização em emulsão, segundo a proposta de Harvins.

Logo que a polimerização se inicia, as micelas ativas (micelas onde está ocorrendo a reação) aumentam de tamanho e vão absorvendo as moléculas de emulsionante em solução. Quando a concentração do emulsionante em solução cai abaixo do valor denominado “concentração micelar crítica”, as micelas não ativas começam a se desintegrar a fim de fornecer moléculas de emulsionante à solução, que por sua vez, passarão às partículas poliméricas em crescimento.

Em certo ponto, as micelas não ativas desaparecem, todo emulsionante está absorvido pelas partículas poliméricas e 15 a 25% do monômero foi convertido em polímero. A partir deste instante, o número dessas partículas permanece constante.

A polimerização continua nas partículas poliméricas onde, de acordo com a literatura ⁽¹⁾, sempre existe monômero em uma concentração constante devido à difusão do mesmo a partir das gotas reservatórios. O iniciador também é absorvido pela partícula polimérica no interior da qual irá formar radicais livres, reagir com o monômero e formar uma cadeia em crescimento. Nessas condições ocorre também a reação de terminação, quando duas cadeias em crescimento, que são dois macrorradicais livres, reagem entre si.

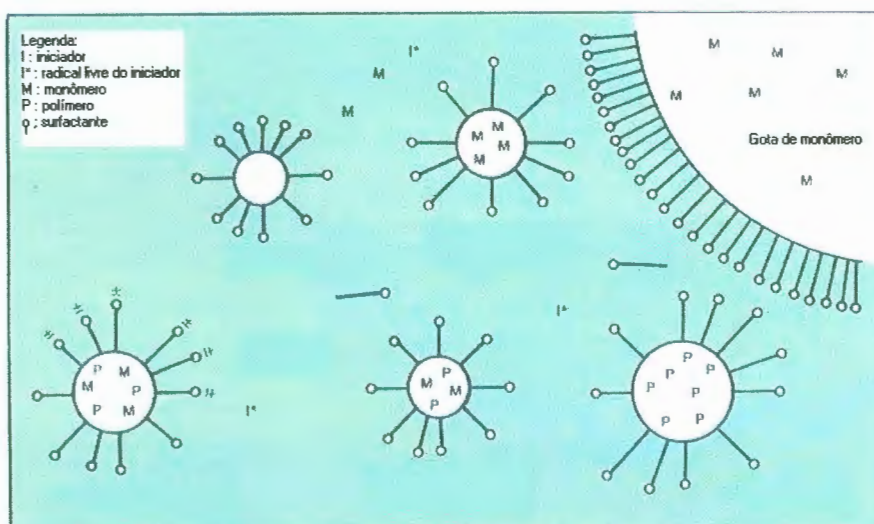


Figura 4 - Polimerização em emulsão, segundo a teoria de Harvins.

Quando é atingida 50 a 80% da conversão do monômero em polímeros, as gotas do monômero desaparecem. Quando é atingido 100% de conversão, as partículas têm diâmetro que varia de 0,05 a 0,5 μm .

Smith e Ewart ⁽¹⁾ demonstraram que, para certos sistemas, a velocidade de polimerização por adição em emulsão é diretamente proporcional ao número de partículas, e este, por sua vez, depende da concentração do iniciador.

O tamanho da partícula diminui exponencialmente com o aumento da concentração do emulsionante até atingir um valor mínimo. O peso molecular do polímero aumenta exponencialmente com a diminuição da concentração do iniciador.

O peso molecular não afeta a viscosidade, que depende somente da presença de colóides protetores, do teor de emulsionantes e do tamanho das partículas.

As etapas da polimerização em emulsão estão representadas na Figura 5 ⁽¹⁾.

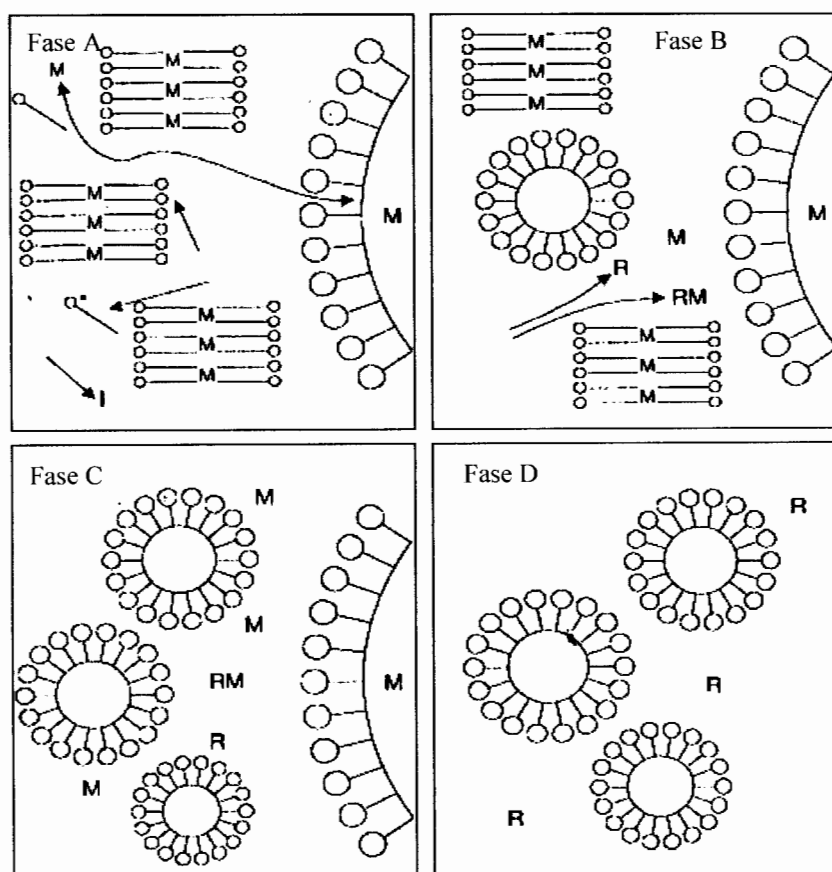


Figura 5 – Etapas da polimerização em emulsão

☒ Fase A: início do processo

O monômero M encontra-se dissolvido, em pequena quantidade, nas micelas e em gotas, enquanto o emulsionante está em micelas ativas e não ativas, dissolvido e adsorvido na superfície da gota de monômero.

☒ Fase B: início da polimerização

Nesta fase ocorre a transformação das micelas ativas em partículas poliméricas em crescimento. Há a presença de radicais livres da decomposição e oligoméricos e ocorre a difusão dos radicais para as micelas ativas e para as partículas poliméricas em crescimento.

☒ Fase C: crescimento das partículas

Não existem mais micelas e há a diminuição do número e do tamanho das gotas de monômero. O número de partículas permanece praticamente constante durante o resto da polimerização.

☒ Fase D: finalização da polimerização

Ocorre o desaparecimento de todas as gotas de monômero e a polimerização prossegue no interior das partículas.

2.5 PRINCIPAIS TIPOS DE EMULSÕES AQUOSAS

A seleção dos monômeros é feita em função das propriedades requeridas da emulsão. A mistura monomérica em conjunto com os parâmetros de copolimerização são fundamentais para a obtenção de polímeros com determinada estrutura molecular, que por sua vez são determinantes das propriedades finais do polímero.

Na emulsão deve ser controlado um número razoável de propriedades para que se obtenha os resultados para uma determinada aplicação. Como exemplo, pode-se citar o tamanho de partículas, peso molecular, pH, viscosidade, entre outros.

A composição do polímero geralmente inclui um monômero base, que é responsável por grande parte das propriedades, com destaque para a dureza e a

resistência em geral, e que por essa razão, geralmente caracteriza o tipo de emulsão^(1,6). Os principais tipos de emulsões aquosas para tintas são:

- ⌘ Vinílicas: são homopolímeros do acetato de vinila e copolímeros do acetato de vinila com maleato de dibutila, fumarato de dibutila, acrilato de butila, versatato de vinila, etileno, etc.
- ⌘ Estireno-acrílicas: copolímeros de estireno com monômeros acrílicos, como o acrilato de butila e o acrilato de 2-etil hexila.
- ⌘ Acrílicas puras: em geral baseadas em metacrilato de metila copolimerizado com outros monômeros acrílicos como o acrilato de etila e o acrilato de butila.
- ⌘ Estireno-butadieno: copolímero a base dos monômeros de estireno e butadieno.

Os monômeros funcionais são os que estão presentes em menor quantidade na resina e sua função é conferir grupos funcionais específicos ao polímero para que atuem sobre uma determinada propriedade, como é o caso do ácido acrílico ou ácido metacrílico que melhoram a adesão. Outros monômeros funcionais são a acrilamida, metacrilato de hidróxi propila, metacrilato de glicidila e o metacrilato de dimetilaminoetila⁽¹⁶⁾, que conferem maior resistência química.

A Tg é definida como a temperatura na qual o polímero passa do estado vítreo ao estado borrachoso, em função da capacidade dos segmentos da molécula de se movimentar. Quanto maior a flexibilidade da cadeia menor a Tg e vice-versa. Nesta temperatura, há mudanças significativas nas propriedades físico-químicas do polímero. A Tg depende significativamente da natureza química do polímero e do método empregado para a medição^(18,19), além de outros fatores como peso molecular, adição de plastificantes, presença de ramificações, entre outros.

Na Tabela 3⁽¹⁾ são mostrados exemplos da influência da composição monomérica sobre a Tg.

Tabela 3 – Influência da composição do polímero sobre a Tg.

Composição do polímero	%	Tg (C°)
<i>Acetato de vinila</i>	100	32
<i>Estireno</i>	100	100
<i>Acrilato de 2-etil hexila</i>	100	- 85
<i>Acrilato de butila</i>	100	- 54
<i>Acetato de vinila/Acrilato de 2-etil hexila</i>	85/15	4
<i>Acetato de vinila/Acrilato de butila</i>	83/17	1
<i>Estireno/Acrilato de butila</i>	47/53	0

Na Figura 6 (9) é mostrado o efeito da Tg sobre a dureza.

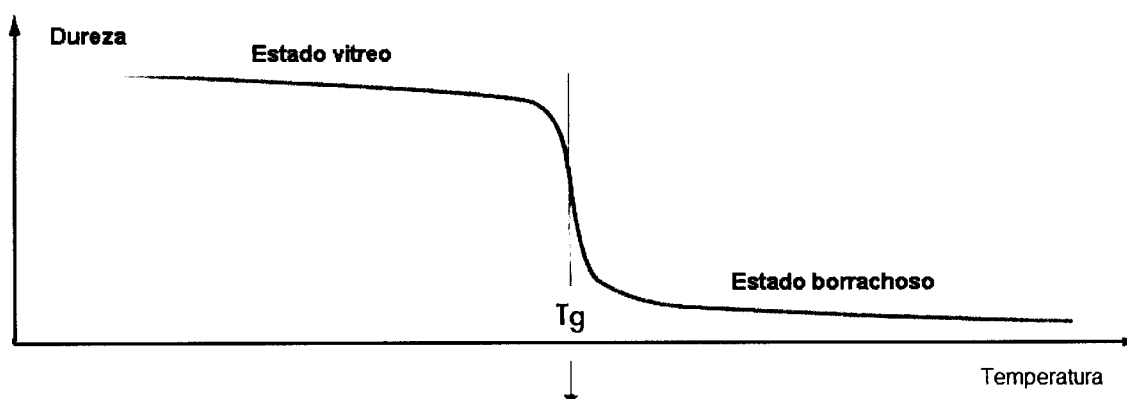


Figura 6 – Representação do efeito da temperatura de transição vítrea na dureza.

2.5.1 Emulsões de poli(acetato de vinila) – PVA

Esta classe de emulsões inclui as emulsões de poli(acetato de vinila) - PVA plastificadas e não plastificadas. Os polímeros de acetato de vinila são largamente empregados em tintas base água, adesivos, tintas para papel e aplicações que não requeiram serviço em temperaturas elevadas. Filmes de emulsões de PVA aderem bem a maior parte das superfícies e tem boa capacidade ligante para pigmentos e cargas.

Normalmente requerem a adição de plastificantes, pois as resinas não plastificadas formam um filme quebradiço em temperatura ambiente em relação às plastificadas uma vez que, conforme se observa na Tabela 3, a Tg do poli(acetato de

vinila) é relativamente alta, caracterizando sua principal propriedade que é a dureza (16,17).

O poli(acetato de vinila) apresenta Tg mais elevada em relação a polímeros como o polietileno (-20°C) e polipropileno (5°C) em função do grupamento COCH_3 ser um grupamento mais volumoso em relação ao H e CH_3 , presentes no polietileno e polipropileno, respectivamente. Grupamentos mais volumosos necessitam de mais energia para o movimento destes segmentos em função de tamanho e fatores estéricos, motivo pelo qual a Tg é maior.

Apesar de ser possível a formulação de tintas com boas propriedades baseadas nestas emulsões, atualmente estão mais restritas a formulações de produtos de baixo custo, pois conduzem a tintas com propriedades inferiores quando comparadas às acrílicas, vinil-acrílicas e vinil-Veova.

Na Figura 7 é apresentada a estrutura da unidade repetitiva do PVA e a estrutura do monômero de acetato de vinila.

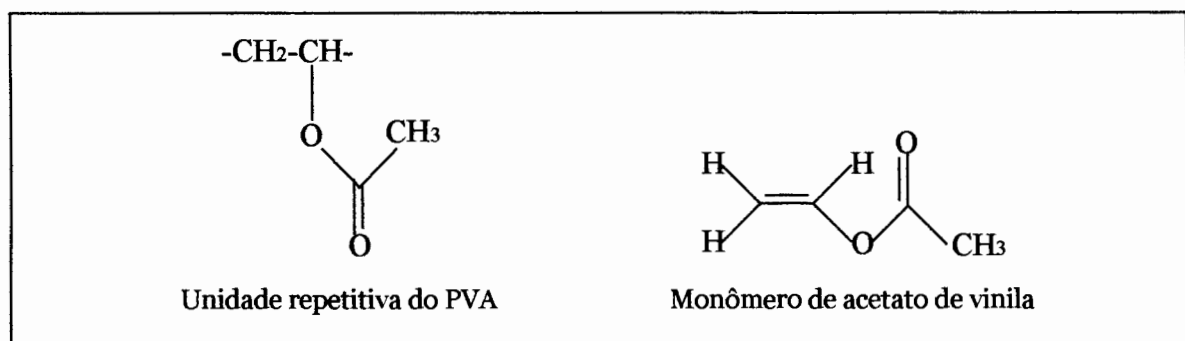


Figura 7– Estruturas da unidade repetitiva do PVA e do monômero de acetato de vinila.

2.5.2 Emulsões vinil-acrílicas

Emulsões vinil-acrílicas são largamente empregados na indústria de tintas devido ao seu desempenho em relação ao fluxo, poder de cobertura e nivelamento, dentre outras propriedades e também custo (6,20).

A utilização de monômeros de baixa Tg no processo de copolimerização com o acetato de vinila resulta em um copolímero de menor dureza, conforme a proporção dos monômeros no polímero final. A utilização de comonômeros que conferem

flexibilidade ao polímero é considerada por alguns autores como uma forma de plastificação interna, ao invés do uso de plastificantes, considerada uma plastificação externa ^(16,17).

A utilização, por exemplo, do acrilato de butila como comonômero, reduz a Tg do polímero resultante já que o homopolímero de acrilato de butila possui Tg em torno de -54°C . Este valor baixo se deve principalmente à presença da cadeia de grupos metilenos deste monômero, pois o aumento de unidades CH_2 em cadeia linear, conforme mostrado na Figura 8, propicia maior liberdade de movimento a esta parte da molécula, diminuindo a Tg ⁽¹⁸⁾.

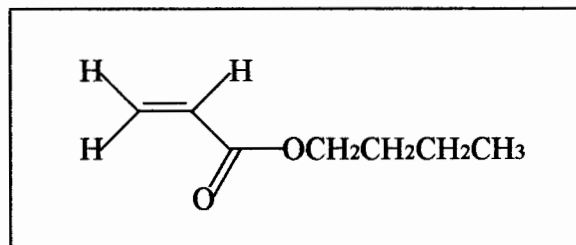


Figura 8 - Estrutura do monômero de acrilato de butila

A seleção dos monômeros acrílicos é baseada em custo e desempenho, porém também existem limitações químicas. É comum que alguns monômeros não copolimerizem ou que a reação ocorra com taxas de conversão tão diferenciadas entre os monômeros que impossibilitem a obtenção de uma composição polimérica uniforme.

Baseado nos critérios custo, desempenho e reatividade, normalmente os monômeros empregados na copolimerização com o acetato de vinila são o acrilato de butila ou o acrilato de 2-etil hexila. Dentre estes, o acrilato de butila é o monômero mais utilizado ⁽⁴⁸⁾.

As resina látex PVA modificadas apresentam bom balanço custo-desempenho, sendo usadas principalmente em tintas foscas de boa qualidade e econômicas.

2.5.3 Emulsões de acetato de vinila – Veova

Veova 9,10,11 representam uma família de monômeros do tipo éster vinílico com estrutura química similar ⁽²²⁾, conforme mostrado na Figura 9 ⁽⁹⁾.

Veova é a abreviação de éster vinílico do ácido versático (Vinyl Ester of Versatic Acid), onde o ácido versático é um ácido monocarboxílico saturado ramificado que pode conter 9, 10 ou 11 carbonos. R₁ e R₂ são radicais alquila que juntos somam 8 átomos de carbono para a Veova 11, 7 átomos de carbono no caso da Veova 10 e 6 no caso da Veova 9 ⁽²³⁾. Estes monômeros são usados na copolimerização com o acetato de vinila devido a reatividade similar na polimerização, produzindo um copolímero com unidades monoméricas aleatoriamente distribuídas ao longo da cadeia polimérica. Também são excelentes monômeros para copolimerização com monômeros acrílicos.

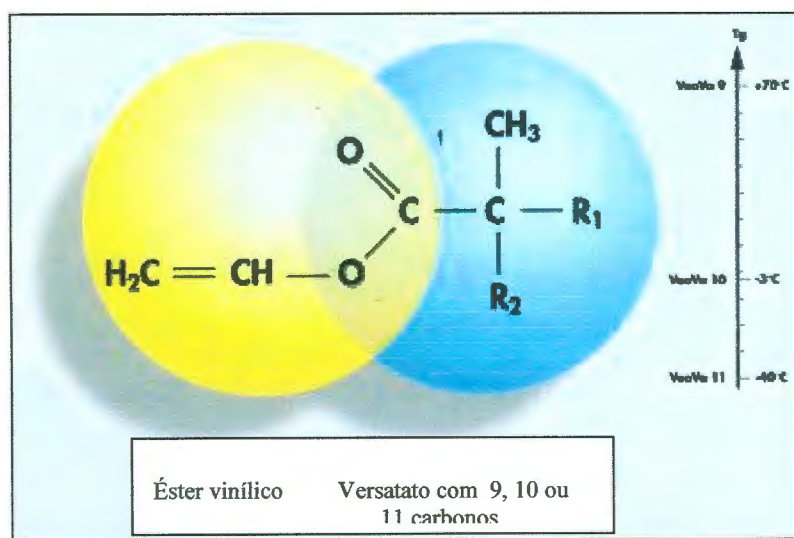


Figura 9 – Estrutura da molécula do éster vinílico do ácido versático – Veova

A estrutura ramificada e com número elevado de carbonos da Veova contribui principalmente para as propriedades de hidrofobicidade (aumento da resistência à água e a substâncias polares), resistência alcalina (pela proteção estérica que as ramificações oferecem às ligações éster do polímero) ^(9,24,25) e flexibilização do polímero, conforme pode ser observado na Figura 10 ⁽²⁶⁾.

Polímeros deste tipo também apresentam boa resistência à radiação ultravioleta, pois devido às ramificações, não há hidrogênio ligado ao átomo de carbono alfa, apenas radicais alquila ⁽²³⁾.

A diferença entre os monômeros de Veova 9, 10 e 11 está na Tg de seus homopolímeros. A Veova 9 possui cadeia carbônica menor e mais ramificada do que a Veova 10, possuindo Tg mais elevada e sendo portanto mais rígido ⁽¹⁷⁾. A Veova 11, por sua vez, possui a maior cadeia carbônica e a estrutura mais linear, proporcionando maior flexibilidade.

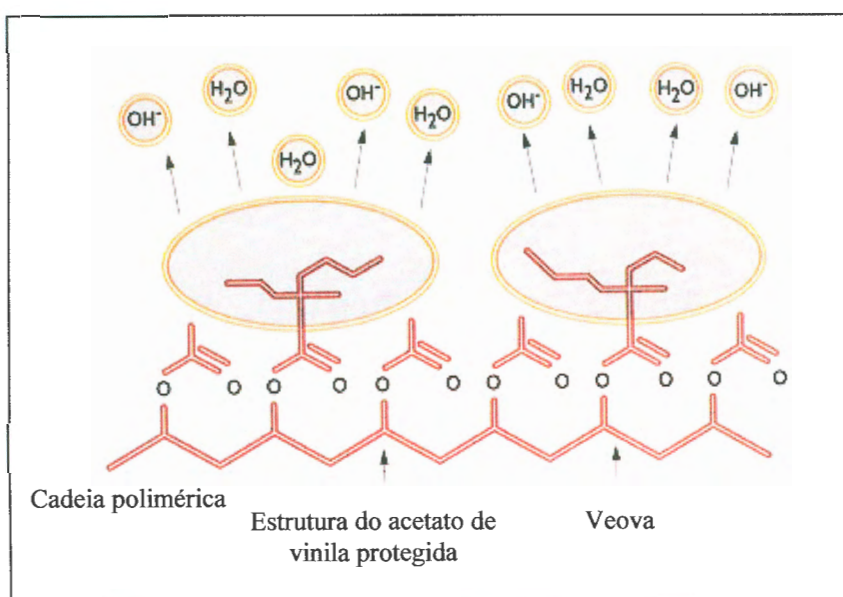


Figura 10 – Representação da proteção da cadeia do acetato de vinila contra a hidrólise por grupos de Veova.

Assim, o Veova 10 e 11 são considerados bons monômeros flexibilizadores para o PVA, cuja Tg do homopolímero é em torno de 32 °C. A copolimerização do acetato de vinila com 20 a 30% de Veova 10 reduz a Tg copolímero PVA para 17-20°C, proporcionando melhoria em propriedades para a maioria das aplicações em tintas. Na Figura 11 ⁽⁹⁾ observa-se o gráfico da influência da quantidade da Veova 10 na Tg e na temperatura mínima de formação de filme (TMFF) de copolímeros de PVA e Veova 10.

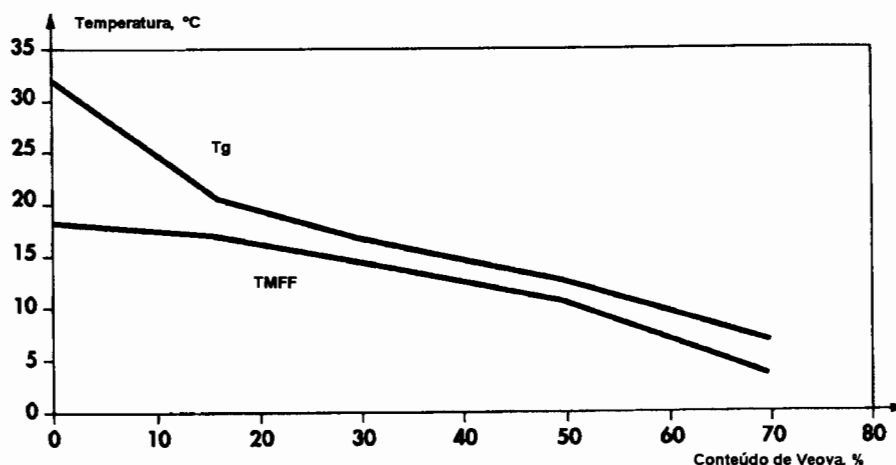


Figura 11 – Influência do monômero de Veova 10 em copolímero com PVA.

Em algumas aplicações específicas, pode ser vantajoso a copolimerização com o Veova 9 como terceiro monômero, já que a Tg do homopolímero Veova 9 é 70°C e ele pode proporcionar dureza para o copolímero mantendo o seu desempenho em outras propriedades ^(9,23). A quantidade ideal de Veova 10 para um bom polímero é em torno de 30%, pois este possui bom balanço dureza/flexibilidade e bom desempenho. Porém, onde certas aplicações requerem mais resistência à água e maior resistência química, a solução seria aumentar o teor de Veova 10. Nestes casos, porém, não é recomendado o aumento no teor deste monômero devido à demasiada plastificação que este conferiria ao filme, produzindo um filme pegajoso. Assim, a solução pode ser utilizar a combinação com Veova 9 e Veova 10 ⁽¹⁷⁾.

Apesar das diversas possibilidades de combinações entre os monômeros de Veova, para gerar produtos de variada Tg, segundo Sholten e Van Westrenen ⁽¹⁷⁾ e segundo Hendricks e Nootens ⁽²⁶⁾, o monômero de Veova 10 é o monômero geralmente empregado na copolimerização com o acetato de vinila, tendo construído uma boa reputação como *binder* para aplicações interiores e exteriores. Isso se deve a facilidade de copolimerização, as boas características reológicas, boas propriedades de formação de filme, bom poder ligante da resina e custo.

2.5.4 Emulsões acrílicas

Os primeiros estudos sobre o ácido acrílico e metacrílico e seus ésteres datam de mais de um século. A tese de doutoramento de Rhom, na Alemanha, em 1901, foi o

marco inicial dos estudos dos polímeros acrílicos e metacrílicos. A produção industrial destes polímeros foi iniciada em 1927 na Alemanha pela empresa Rhom and Haas e nos Estados Unidos em 1931, pela coligada Rhom and Haas Corp. A DuPont e a ICI foram outras empresas que realizaram importantes trabalhos relacionados com a síntese dos monômeros e sua polimerização ⁽¹⁾.

Os acrilatos são olefinas monosubstituídas, enquanto os metacrilatos são olefinas 1,1 disubstituídas, conforme Figura 12.

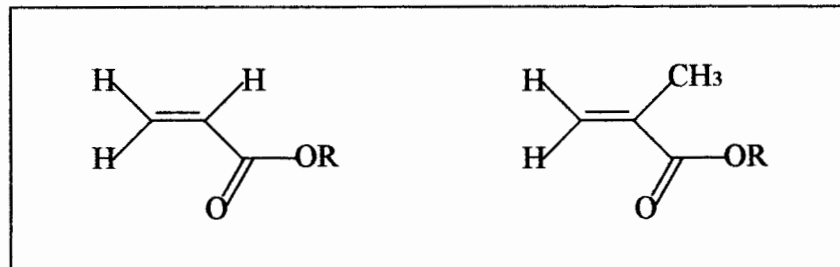


Figura 12 - Estrutura de acrilatos e de metacrilatos, respectivamente.

Os poliacrilatos e polimetacrilatos apresentam a fórmula geral mostrada na Figura 13.

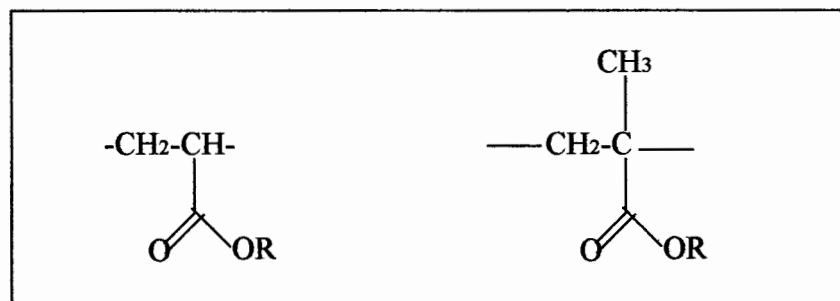


Figura 13 - Estrutura de poliacrilatos e de polimetacrilatos, respectivamente.

Há neste grupo de resinas dois tipos de copolímeros diferentes ⁽²⁷⁾: emulsões de acrílicas puras e emulsões estireno-acrílicas. Classificam-se como acrílicas puras as emulsões de polímeros cujos monômeros são ésteres de ácido acrílico e metacrílico. Já os copolímeros estireno-acrílicos são compostos predominantemente por ésteres do ácido acrílico e estireno. Existe uma grande quantidade de monômeros para a fabricação dos dois tipos de emulsões, sendo alguns deles apresentados na Tabela 4 ⁽¹⁾.

Tabela 4 – Monômeros acrílicos empregados na obtenção de resinas acrílicas

Monômero	Abreviatura	Tg do homopolímero (°C)
<i>Acrilato de metila</i>	<i>AM</i>	<i>6°C</i>
<i>Acrilato de etila</i>	<i>AE</i>	<i>-26°C</i>
<i>Acrilato de n-butila</i>	<i>AnB</i>	<i>-53°C</i>
<i>Acrilato de t-butila</i>	<i>AtB</i>	<i>55°C</i>
<i>Acrilato de 2-etil hexila</i>	<i>A2EH</i>	<i>-60°C</i>
<i>Metacrilato de metila</i>	<i>MAM</i>	<i>105°C</i>
<i>Metacrilato de butila</i>	<i>MAB</i>	<i>40°C</i>
<i>Estireno</i>	<i>St</i>	<i>100°C</i>

Em função da grande quantidade de monômeros existentes, é possível obter copolímeros de composição variada e com propriedades consideravelmente distintas. Portanto, segundo Schwartz e Kossmann ⁽²⁷⁾, não é correto afirmar que basicamente um acrilato puro seja igual a outro e o mesmo vale para um estireno-acrílico. Como exemplo, cita-se o fato de que para uma mesma temperatura de transição vítrea, sejam necessárias proporções diferentes entre os monômero estireno e acrilato de 2-etil hexila e entre estireno e acrilato de butila.

Um ácido polimerizável, geralmente ácido acrílico ou metacrílico, é incluído na formulação. A quantidade usual é de 1 a 2% na mistura monomérica. Além de conferir maior estabilidade às emulsões, o ácido ajuda na umectação dos pigmentos, ajudando na obtenção de filmes com maior brilho.

Acrilatos puros, que consistem somente de monômeros acrílicos, são caracterizados pela sua boa resistência química e fotoquímica, motivo de sua boa resistência ao intemperismo. De um modo geral também se pode assumir que quanto maior a Tg da resina acrílica, maior será a sua dureza e que polimetacrilatos possuem Tg superior aos poliacrilatos, em função da metila na cadeia principal restringir mais o movimento dos segmentos de cadeia do que o hidrogênio presente na cadeia poliacrilatos ^(18, 28).

A TMFF e a Tg são diretamente influenciadas pela composição monomérica do polímero. Por exemplo, se a Tg do homopolímero de estireno é 100°C e do acrilato de

butila 54°C, então o copolímero formado por estes dois monômeros terá Tg entre 54 e 100°C, dependendo da proporção relativa de cada monômero.

As primeiras emulsões acrílicas a serem desenvolvidas foram as acrílicas puras, em meados dos anos 50, e que vem sendo utilizados desde então. Em 1964 apareceu no mercado europeu a primeira emulsão estireno-acrílica.

Até meados de 1960, os homopolímeros e copolímeros de éster de vinila dominaram o mercado de emulsões. Porém, a sujeira prematura, a grande absorção de água e os danos causados pela hidrólise da resina sobre bases alcalinas foram inconvenientes que não puderam ser ignorados.

Por outro lado, o alto preço das emulsões acrílicas puras não compensava as suas vantagens técnicas. Assim, acabou sendo necessário o desenvolvimento de uma emulsão, cujo filme apresentasse baixa absorção de água com elevada resistência alcalina a um custo mais competitivo no mercado ⁽²⁷⁾.

Este conjunto de características conduziu a um novo tipo de emulsão, baseado principalmente no acrilato de butila e no estireno. O estireno é um monômero muito reativo e consideravelmente mais barato do que os monômeros acrílicos. Contribui para a dureza (a Tg do homopolímero é cerca de 100°C), resistência à água, à hidrólise, ao *salt spray* e ao manchamento. Por outro lado, sua presença aumenta a suscetibilidade ao amarelamento e diminui a retenção de brilho após exposição ao exterior. O efeito é tanto mais pronunciado quanto maior for o teor de estireno, em função dos grupamentos aromáticos presentes na estrutura. A dureza elevada do homopolímero de estireno se deve ao impedimento estérico proporcionado pelos grupos aromáticos na cadeia, diminuindo a mobilidade dos segmentos ^(18, 19).

A seguir na Tabela 5 ⁽¹⁾, pode-se ter uma idéia comparativa das propriedades do estireno (menor custo) com o metacrilato de metila (maior custo) que são monômeros que conferem dureza similar ao polímero final em função de seus valores de Tg.

Tabela 5 – Comparativo de propriedades entre polímeros a base de estireno e metacrilato de metila

<i>Propriedades</i>	<i>Estireno</i>	<i>Metacrilato de metila</i>
<i>Dureza</i>	<i>Alta</i>	<i>Muito alta</i>
<i>Resistência à umidade</i>	<i>Boa</i>	<i>Baixa</i>
<i>Resistência a manchas</i>	<i>Boa</i>	<i>Razoável</i>
<i>Estabilidade à luz</i>	<i>Baixa</i>	<i>Excelente</i>
<i>Retenção de brilho</i>	<i>Razoável</i>	<i>Excelente</i>

2.5.5 Emulsões de estireno-butadieno

A proporção entre os monômeros de estireno e butadieno ajusta o grau de flexibilidade deste tipo de resina. O poliestireno é um polímero rígido, que não forma um filme contínuo em temperatura ambiente, a menos que seja plastificado. Por outro lado, o butadieno é um monômero que proporciona flexibilidade, formando filme a temperatura ambiente, porém um filme sem nenhuma resistência. Copolímeros estireno-butadieno com mais de 70% de estireno formam filmes a temperatura ambiente e em aplicação de tintas, normalmente são usados copolímeros que possuem de 50 a 65% de estireno ⁽⁶⁾.

Apesar da boa resistência à água e boa resistência química, o desempenho de emulsões estireno-butadieno em relação à luz é relativamente fraco, devido ao efeito da radiação ultravioleta que afeta o copolímero em função dos grupamentos aromáticos e também devido à lenta oxidação causada pela vulnerabilidade da ligação dupla do butadieno que permanece no polímero polimerizado.

2.6 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE FILME

A formação do filme ou da película é um fenômeno importantíssimo na tecnologia das emulsões usadas em tintas, pois desse filme dependem muitas das propriedades dos revestimentos correspondentes. Em outras palavras, uma emulsão com composição monomérica adequada pode apresentar desempenho negativo se não formar uma película com qualidade satisfatória.

No caso de um sistema aquoso a formação do filme ocorre através do processo denominado coalescência, e trata-se de um fenômeno físico, pois não envolve

alteração de natureza química. De acordo com Winnik, Wang e Haley ⁽²⁹⁾, o fenômeno de coalescência é um dos aspectos mais importantes na formação de filme de tintas aquosas. De fato, este processo que ocorre em tintas aquosas é em geral, mais complexo do que a formação de filme em sistemas base solvente ⁽³⁰⁾.

A formação do filme pode ser dividida em várias etapas, conforme ilustrado na Figura 14 ⁽²⁹⁾. Na etapa inicial ocorre a evaporação da água, sendo esta etapa controlada pela difusão da água e quando concluída, polímero, pigmentos e os demais constituintes da tinta já estão em contato ⁽¹¹⁾.

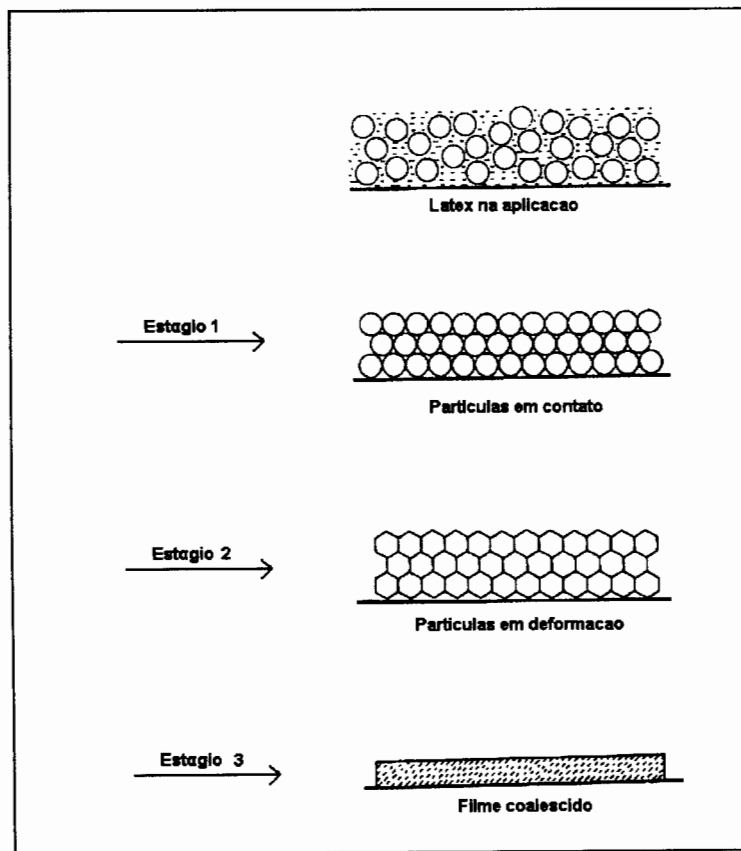


Figura 14 – Representação das etapas de formação de filme de uma resina látex

Para que a tinta possua desempenho satisfatório, no segundo estágio de secagem as partículas de polímero precisam se deformar e fundir entre si (coalescer). Também é necessário que as partículas de pigmento e cargas fiquem completamente incorporados ao filme ⁽¹⁶⁾. Esta etapa é dependente de fatores como:

- ✧ A rigidez natural do polímero;
- ✧ A utilização de coalescentes adequados;

- ⌘ A facilidade com que as forças eletrostáticas repulsivas da superfície do polímero podem ser superadas pelo uso de agentes dispersantes.

Outros fatores que influem na formação do filme são a porosidade do substrato, temperatura e umidade relativa do ambiente ^(31,32).

Ao final do processo, o resultado da fusão das partículas do látex é que conduz à formação de um filme seco e uniforme. Este fenômeno não é instantâneo, ou seja, ocorre ao longo de vários dias ⁽³³⁾.

Vários estudos têm sido desenvolvidos para explicar o fenômeno de coalescência, e, embora ainda não totalmente explicado ⁽¹¹⁾, os mecanismos de sinterização, capilaridade e difusão mútua têm sido os mais aceitos.

O primeiro mecanismo proposto para o fenômeno de coalescência foi conduzido por Bradford et al ⁽³⁴⁾ sendo conhecido como modelo da sinterização ^(11,30,35). Segundo esta teoria, após a evaporação da água, as partículas do látex estão em íntimo contato umas com as outras, sendo que, devido à necessidade de minimizar sua energia superficial, o polímero flui viscosamente de modo que as partículas sinterizam.

Existem diversas críticas a este mecanismo. A principal delas, apontada por Brown ⁽³⁶⁾ e Imoto ⁽³⁷⁾, está relacionada ao fato de não haver evidências que a formação do filme ocorra após a evaporação da água. Ao contrário, antes da saída da água chegar ao fim, há um momento em que ambos os processos parecem ocorrer simultaneamente. Por outro lado, existem evidências através de estudos de microscopia eletrônica, que sugerem que a sinterização possui papel importante na formação do filme ⁽³⁰⁾.

Em função destas críticas, Brown propôs um segundo mecanismo de formação de filme, denominado teoria da capilaridade ⁽³⁶⁾. Este mecanismo leva em conta o fato de que a coalescência parece iniciar quando ainda há água no filme, e considera duas forças principais agindo sobre a partícula do látex neste estágio, que são:

- ⌘ Força capilar, que surge em função da presença de água nos espaços intersticiais entre as partículas. Esta força é designada F_c .

⌘ Força de resistência à deformação das partículas esféricas, denominada F_g .

Para haver a formação do filme a força capilar precisa superar a resistência à deformação das partículas, sendo portanto, a condição para a formação do filme, $F_c > F_g$.

Brown também considerou a natureza da resistência à deformação e concluiu que era dependente do módulo elástico do polímero (G) e que poderia ser correlacionado às forças capilares. Desta maneira, Brown redefiniu a condição para a formação do filme como:

$$G < 35\gamma/r \quad \text{Equação 6}$$

onde γ é a tensão superficial da interface polímero-água e r é o raio das partículas (consideradas esféricas). Trabalhos experimentais têm sido realizados em relação ao critério de formação de filme proposto por Brown, que pode ser reescrito como:

$$Gr/\gamma < 35 \quad \text{Equação 7}$$

Existem algumas evidências que esta relação seja correta, como por exemplo, para o látex de metacrilato de butila, cujo valor Gr/γ calculado é 8,5 e verifica-se que forma filme rapidamente. Entretanto, também foi verificado que vários polímeros com valor de Gr/γ superior a 35 formam filmes sem dificuldade ⁽³⁷⁾.

O terceiro mecanismo de formação de filme foi proposto por Voyutskii e é conhecido como modelo da difusão mútua ⁽³⁸⁾. Ambas as teorias anteriores assumem que a formação do filme se deva somente a forças que agem sobre as partículas poliméricas. Entretanto, na formulação existem outras substâncias que podem afetar o comportamento das partículas e, portanto, ter participação no mecanismo de formação do filme. A influência destes outros componentes é considerada no modelo de Voyutskii, principalmente em relação ao dispersante, que segundo ele, é o componente de maior influência na formação de filme após a evaporação de grande parte da água e quando as partículas estão iniciando seu contato. Neste momento, o dispersante está tanto na superfície do polímero quanto entre as partículas. O dispersante entre as partículas causa heterogeneidade no filme, removendo o

dispersante da superfície do polímero. Quando isto acontece, cessa a repulsão superficial das partículas e como resultado, as partículas se aproximam, coalescem e formam um filme coerente. Assim, este mecanismo relaciona a coalescência com a natureza do dispersante, conforme verificado em diversos experimentos ^(11,30).

Apesar dos diversos modelos propostos, segundo Nicholson ⁽³⁰⁾, não é possível escolher entre eles. De fato, pode não ser possível deduzir um único modelo que se aplique a todos os látex, sendo provável que todos estes fenômenos contribuam em diferentes proporções, dependendo da formulação. Uma variedade grande de monômeros é usada na preparação de látex comerciais e cada um contribui diferenciadamente em características como durabilidade, dureza, resistência à água, por exemplo. Por isso, provavelmente, eles também têm diferentes mecanismos de formação de filme.

Entretanto, segundo Winnick, Wang e Haley ⁽²⁹⁾, apesar de haver muitos aspectos que contribuem para o desempenho final de uma tinta, é unânime entre diversos autores que a “qualidade da coalescência” de tintas látex possui papel fundamental nas propriedades finais do filme, sendo este um dos aspectos mais importantes.

2.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A FORMAÇÃO DO FILME

Os diversos modelos que explicam o processo de formação de filmes látex diferem quanto ao modo como o mecanismo é explicado, entretanto, de um modo geral, este fenômeno é sempre descrito como a aproximação das partículas do polímero à medida que a água evapora. A partir de certo ponto, as partículas são forçadas a entrar em contato e a coalescência se inicia. As partículas se interpenetram e formam o filme ⁽⁹⁾.

Durante a coalescência o polímero precisa ter certa mobilidade para permitir a deformação das partículas e em estágio posterior, o entrelaçamento das cadeias para a formação irreversível do filme. Se a interpenetração não ocorrer, o filme irá ter aspecto craqueado ou pulverulento.

A habilidade do polímero em formar o filme é um fenômeno que está associado à temperatura ⁽³³⁾. Cada composição polimérica possui uma temperatura característica abaixo da qual a formação do filme não ocorre, pois a mobilidade é insuficiente para permitir a coalescência. Esta temperatura é chamada de temperatura mínima de formação de filme (TMFF) e é uma propriedade normalmente medida visualizando-se a temperatura a partir da qual o filme apresenta-se contínuo e transparente. Abaixo desta temperatura crítica, o segundo estágio de formação de filme não ocorre, e a evaporação da água resulta ou em um filme turbido, significando a presença de muitos vazios entre partículas de tamanho suficiente para dispersar a luz, ou em um filme craqueado e pulverulento, significando que até há certa continuidade mecânica devido à fusão de algumas partículas, porém ainda insuficiente para a formação adequada do filme ^(29,35). A representação desta situação é mostrada esquematicamente na Figura 15 ⁽²⁹⁾.

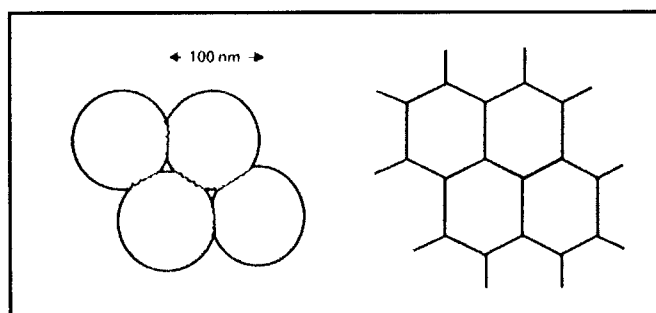


Figura 15 – Representação da interpenetração parcial e completa das partículas de látex

A TMFF é influenciada por diversos fatores e não corresponde a uma propriedade do polímero somente, mas de toda a formulação, ao contrário da Tg que é uma propriedade do polímero ^(9,11). Ela costuma ser inferior a Tg devido ao efeito plastificante dos surfactantes e outros componentes residuais do processo de polimerização ⁽³⁹⁾.

A TMFF é afetada pelos mesmos fatores baseados na estrutura da molécula que afetam a Tg, ou seja, a inclusão de monômeros “macios” fazem com que tanto a Tg quanto a TMFF decresçam.

Na ausência de agentes de coalescência, a TMFF usualmente é bastante próxima à Tg, sendo que na maioria das aplicações a Tg está entre 15 e 40°C. Em temperatura

ambiente abaixo de 15°C, em geral as tintas não terão a formação de um bom filme, então, para facilitar o processo a baixas temperaturas, são adicionados coalescentes com o objetivo de reduzir a TMFF.

2.8 AGENTES DE COALESCÊNCIA OU COALESCENTES

Em muitas situações os sistemas aquosos são aplicados em situações adversas de temperatura e umidade. Mesmo nestas situações, eles devem ter a capacidade de formar um bom filme. Além da capacidade de formação de filme, também é necessário que o sistema apresente resposta satisfatória em propriedades como resistência à abrasão, dureza, resistência química, pegajosidade, entre outros.

Estas propriedades podem não ser alcançadas com um polímero de baixa Tg⁽¹⁶⁾, e a utilização de polímeros de Tg mais elevada, em geral, vai exigir condições de temperatura de aplicação altas, caso contrário o filme formado será quebradiço e pulverulento, por ter se formado abaixo da TMFF.

Esta é a razão do emprego de coalescentes como componentes de tintas aquosas, uma vez que eles atuam diretamente sobre o processo de coalescência, permitindo que a formação do filme ocorra mesmo em baixas temperaturas⁽⁴⁰⁾.

Por definição, um coalescente ou agente de coalescência, é um solvente de ponto de ebulição médio a elevado que melhora a formação do filme de uma dispersão facilitando a interpenetração das partículas. Ele atua como um plastificante temporário, pois não permanece no filme após a secagem completa^(31, 41, 42).

A adição de coalescentes inibe a retenção de ar nos estágios finais da secagem, geralmente não afetando a taxa de evaporação da água no estágio inicial. Retarda, porém, a evaporação da água no estágio final pela redução da pressão parcial⁽⁴³⁾.

A presença do coalescente produz os seguintes efeitos:

- ✦ Redução da energia superficial total do sistema pela redução da área superficial do polímero;

- ⌘ Aumento das forças capilares pelo controle da taxa de evaporação da água;
- ⌘ Redução das forças repulsivas entre as partículas poliméricas;
- ⌘ Auxílio na deformação das partículas que estão em contato, pela redução da TMFF do sistema.

Diversos compostos são usados como coalescentes, como por exemplo, hidrocarbonetos (aguarrás), glicóis (etilenoglicol, propilenoglicol), éteres glicólicos (propilenoglicol fenil éter, etilenoglicol propil éter), ésteres glicólicos (acetato de butildiglicol), ésteres álcoois (2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3-monoisobutirato).

As principais características necessárias para um agente de coalescência são:

- ⌘ Taxa de evaporação: deve apresentar taxa de evaporação inferior à da água, pois caso contrário, evaporará antes ou junto da água, não estando presente no sistema quando da formação do filme. Entretanto, esta taxa também não pode ser muito baixa, pois senão ele permanecerá por tempo demasiado no filme, provocando pegajosidade.
- ⌘ Resistência à hidrólise: permite o uso em sistemas látex de baixo e elevado pH.
- ⌘ Solubilidade em água: o coalescente deve ter baixa solubilidade em água, pois se a tinta for aplicada sobre um substrato poroso e o agente de coalescência utilizado for bastante solúvel em água, haverá absorção de água pelo substrato e conseqüentemente haverá menos coalescente disponível durante a formação do filme. Além disto, conforme Randall ⁽⁴⁰⁾ e Mori ⁽³²⁾, o coalescente tem o seu melhor desempenho quando situado na interface polímero-água, uma vez que solventes muito lipofílicos são atraídos para a fase polimérica e poderiam ocasionar a coagulação das partículas dispersas e uma prematura segregação na formulação. Por outro lado, solventes muito hidrofílicos com alta solubilidade em água tendem a permanecer na fase aquosa e conseqüentemente, não atuam na deformação das partículas para que ocorra a coalescência. Assim, o balanço das propriedades ocorre na interface polímero-líquido.

- ⌘ Ponto de congelamento: o ponto de congelamento deve ser baixo, devido a estocagem da tinta látex em temperaturas baixas (regiões de inverno rigoroso). Evita-se o emprego de coalescentes com ponto de congelamento superior a 10°C.
- ⌘ Odor: deve ser mínimo, principalmente em tintas para interiores.
- ⌘ Cor: deve ser incolor, para evitar a interferência na coloração do produto.
- ⌘ Eficiência de coalescência: segundo Wolfgang ⁽⁴⁴⁾, a TMFF é um indicador do poder de coalescência de um solvente, isto é, da habilidade para facilitar a fusão das partículas e promover a formação do filme. Quanto menor a TMFF, melhor o poder de coalescência e conseqüentemente, melhor será a qualidade do filme. O desempenho do coalescente está relacionado a estrutura do polímero envolvido. Assim, a quantidade de um dado coalescente para atingir o desempenho desejado irá variar para cada tipo de polímero ⁽⁴⁴⁾ e quanto menor a concentração para atingir uma dada TMFF, mais eficiente será considerado o coalescente ⁽³²⁾.

2.9 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA FORMAÇÃO DO FILME

O tamanho de partícula do polímero e a sua distribuição afetam o poder ligante sobre os pigmentos, a reologia, o brilho e o poder de cobertura, entre outras propriedades de uma tinta. De um modo geral as emulsões com partículas menores têm poder ligante superior ao das emulsões com partículas maiores ⁽¹⁾. Estas observações estão de acordo com a afirmação de Rudin e Eckersley ⁽³⁵⁾, onde o tamanho de partícula é citado como uma propriedade que pode afetar a formação do filme látex.

O efeito do tamanho de partícula do látex no processo de formação do filme tem sido assunto bastante discutido e pesquisado. Enquanto alguns autores concluíram que o aumento do tamanho de partícula resulta em maior TMFF, outros não. Argumentos teóricos sustentam as duas teorias, mas o fato é que este assunto ainda não tem uma definição clara. Bradford e Vanderhoff ⁽⁴⁵⁾ afirmam que o decréscimo no tamanho de partícula deveria diminuir a TMFF uma vez que as forças capilares no processo de secagem seriam menores. Kan ⁽⁴⁶⁾ também demonstra a correlação entre

o tamanho de partícula e a TMFF e esta correlação foi utilizada como evidência em seus estudos para propor que as forças capilares são as forças responsáveis pela coalescência. Eckersley e Rudin ⁽³⁵⁾ demonstraram a correlação entre estes dois parâmetros, porém, defendem que as forças envolvidas são capilares e de tensão interfacial.

Vandezand e Rudin ⁽⁴⁷⁾ mostram em suas experiências que partículas maiores têm menor tensão superficial na interface látex-água, reduzindo as forças que favorecem a coalescência, e portanto, aumentando a TMFF. Mason ⁽⁴⁸⁾, por outro lado, afirma que o tamanho de partícula pode não afetar a formação do filme, uma vez que partículas coalescidas diminuem de tamanho, aumentando a força de coalescência. Assim, se o material não for muito rígido, o látex sempre forma filme, independente do tamanho de partícula.

Os aparentes conflitos na relação tamanho de partícula e TMFF podem estar relacionados ao uso de amostras de látex polidispersos em algumas das experiências ⁽⁴⁷⁾ e também ao fato desta correlação, quando encontrada, ser de ordem de grandeza pequena, o que poderia facilmente ter conduzido a resultados não conclusivos em alguns trabalhos ⁽³⁵⁾.

Atualmente, o que sem dúvida é aceito, é que o tamanho de partícula influencia na formação do filme e que látex de menores tamanhos de partícula tendem a coalescer mais facilmente, melhorando a qualidade do filme formado. El-Aasser e Robertson ⁽⁴⁹⁾ demonstraram através do emprego de microscopia eletrônica de varredura para análise de filmes látex, que o grau de fusão das partículas diminui com o aumento do tamanho de partícula, sob iguais condições de secagem. Em outros estudos, como o de Mulvihill, Toussaint e Wilde ⁽⁵⁰⁾ e Butt e Kuroпка ⁽⁵¹⁾, foi utilizado microscópio de força atômica no estudo da formação de filme.

2.10 VISCOELASTICIDADE

Polímeros são materiais viscoelásticos, ou seja, conforme as condições a que estão submetidos, podem apresentar características dos sólidos elásticos e características de líquidos viscosos ⁽⁵²⁾.

Sólidos perfeitamente elásticos, quando submetidos a uma deformação, armazenam toda a energia sob a forma de energia potencial. Na deformação de líquidos, toda a energia usada é dissipada sob a forma de calor. Materiais poliméricos apresentam um comportamento viscoelástico, intermediário entre sólido e líquido: parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob a forma de calor^(53, 54).

Em geral, os polímeros podem exibir diversos comportamentos mecânicos em função da temperatura e/ou tempo. Um plástico, por exemplo, pode apresentar certa rigidez à temperatura ambiente e tornar-se um material mais flexível se submetido a uma temperatura mais elevada.

Uma técnica que tem sido empregada para medir as propriedades viscoelásticas é o DMA (Análise Dinâmico Mecânica) ou DMTA (Análise Termodinâmico Mecânica)⁽³⁰⁾. Esta técnica é capaz de desmembrar o módulo mecânico em dois componentes: a contribuição elástica, ou seja, o módulo de armazenamento (*storage modulus* – E') e a contribuição viscosa, ou seja, o módulo de perda (*loss modulus* – E''). Também é determinada a razão entre estas duas contribuições, denominada $\tan\delta$ (E''/E') ou tangente de perda.

Em outras palavras, a tangente de perda, também denominada fricção interna ou amortecimento, é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Esta relação é muito útil na caracterização de sistemas poliméricos. Assim, materiais mais rígidos irão apresentar valores de $\tan\delta$ menores e, do mesmo modo, materiais mais flexíveis irão apresentar valores de $\tan\delta$ maiores.

No ensaio de DMA as grandezas definidas acima são, em geral, dadas em função da temperatura ou da frequência, obtendo-se a curva E' , E'' e $\tan\delta$.

Recentemente, tem sido considerável o interesse na determinação das propriedades viscoelásticas de filmes de látex e de tintas, uma vez que eles podem também fornecer informações complementares sobre a formação do filme. O processo de deformação das partículas e as propriedades mecânicas do filme seco,

são dependentes da natureza viscoelástica do polímero. Por exemplo, a investigação sobre a presença de mais de uma fase durante a secagem, que poderia surgir em função da presença de vários componentes no látex resultaria em pelo menos dois picos na curva de E'' em função da temperatura na análise de DMA, enquanto um filme homogêneo resultaria somente em um pico. A distribuição de monômeros polares funcionais, como o ácido acrílico e metacrílico, e o emprego no estudo do efeito dos surfactantes em sistemas látex também são citados na literatura ⁽³⁰⁾.

2.11 REOLOGIA

De acordo com Whittingstall ⁽⁵⁵⁾ tintas são sistemas complexos que normalmente compreendem a fase líquida (água ou solvente), um polímero formador de filme (látex ou solução de resina) e pigmentos, bem como aditivos que melhoram diversas propriedades. As tintas são produtos influenciados por forças externas de magnitudes diferentes durante seu processo de manufatura, estocagem, aplicação e uso final, sendo que formulações inadequadas podem levar a produtos com escorrimento, nivelamento ruim, separação de fases e/ou sedimentação de pigmentos e aplicação difícil.

Atualmente uma das técnicas analíticas mais empregadas para avaliar as propriedades de uma tinta quando submetida a uma variedade de processos de deformação, que simulam as condições reais de exposição durante o processo manufatura, estocagem, preparação para a aplicação, aplicação e estabilização do filme úmido após a aplicação, é a avaliação do perfil reológico. As propriedades reológicas são uma medida da resposta mecânica da tinta a estas forças e define suas características de desempenho ⁽⁵⁶⁾. Faixas de baixo cisalhamento permitem avaliar propriedades de aplicação como nivelamento, escorrimento, entre outros e as de médio e alto cisalhamento, propriedades de transporte e manuseio.

A reologia é definida como o estudo da deformação e fluxo dos materiais ^(60, 62). A primeira associação da palavra reologia sempre é feita com a medida de viscosidade, quando na verdade a viscosidade é apenas umas das propriedades dos materiais que pode ser avaliada através do perfil reológico. Outras propriedades são a tensão limite de escoamento e parâmetros para avaliação da viscoelasticidade. É

necessário considerar no entanto, que a viscosidade não é um valor discreto e sim uma propriedade que depende das condições da medida, como por exemplo, da taxa de deformação ou cisalhamento (*shear rate*). Assim, desde a manufatura até a aplicação, a tinta é submetida a processos de diferentes tensões de cisalhamento, que podem resultar em diferentes valores de viscosidade aparente.

De acordo com Newton ⁽⁵⁷⁾, a viscosidade (η) de um fluido é definida como a razão entre a tensão de cisalhamento (*shear stress* - τ) e a taxa de cisalhamento (*shear rate* - γ), conforme a Equação 8. É uma medida da resistência interna do líquido ao movimento, ou seja, a medida da resistência ao fluxo devido ao atrito entre as camadas internas do fluido. A tensão de cisalhamento é definida como a força aplicada por unidade de área.

$$\eta = \tau / \gamma \qquad \text{Equação 8}$$

O comportamento de um fluido sobre a influência de diferentes taxas de cisalhamento pode variar de um sistema a outro. Assim, existem materiais que tem sua viscosidade aumentada e tornam-se mais resistentes ao fluxo com o incremento da taxa de cisalhamento bem como aqueles em que a viscosidade diminui com o incremento da taxa de cisalhamento. O primeiro caso corresponde aos materiais denominados dilatantes e o segundo aos pseudoplásticos. Os fluidos cuja viscosidade permanece constante independentemente da taxa de cisalhamento são denominados newtonianos ⁽⁵⁸⁾. As principais causas do fluxo não-newtoniano são a formação de uma estrutura através do sistema e a orientação de partículas assimétricas ⁽¹⁾.

A tensão limite de escoamento (*yield stress*) é a propriedade medida que está relacionada à estrutura do fluido, pois reflete a força de interação entre as partículas ⁽⁵⁹⁾. É definida como a mínima tensão de cisalhamento a qual o fluido deve ser submetido para que ocorra fluxo ou deformação. Abaixo deste valor o fluido comporta-se como um sólido elástico, que pode deformar-se, mas não flui. A tensão limite escoamento também pode ser considerada como a tensão correspondente à passagem da deformação elástica para a plástica ⁽⁵⁷⁾.

As tintas, na maioria dos casos, são pseudoplásticas, ou seja, na medida que a taxa de cisalhamento aumenta, a estrutura interna formada é rompida e

enfraquecida, resultando na diminuição da resistência ao fluxo e conseqüente decréscimo da viscosidade. Considerando que em tintas a recuperação é dependente do tempo, ou seja, não ocorre imediatamente, elas também podem apresentar tixotropia. A tixotropia é um fenômeno reversível, de diminuição e aumento da viscosidade de certos líquidos quando submetidos, durante um certo período de tempo, a um cisalhamento. Após um período de repouso, a estrutura do material é gradualmente refeita, não reconstituindo, contudo, a estrutura anterior ^(60,61).

A natureza e a proporção de cada componente da tinta (pigmentos, cargas, resina e solventes) tem efeito diferenciado sobre o perfil reológico da tinta. Em condições de taxa de cisalhamento mais elevadas (como as que ocorrem na aplicação) o efeito destes componentes predomina. Em taxas de cisalhamento mais baixas, os aditivos reológicos determinam a reologia da tinta ^(39, 57, 58).

Tintas látex normalmente contêm espessantes poliméricos para atingir as características reológicas adequadas. No entanto, além da influência do tipo e peso molecular destes aditivos, também tem influência na reologia da tinta o tipo de látex, sua distribuição de tamanho de partícula, entre outras características ⁽⁶²⁾.

Ao final de tudo, independente do método de aplicação, a viscosidade da tinta precisa ser baixa o suficiente para permitir o manuseio, fluxo e nivelamento da superfície úmida. Por outro lado, a viscosidade precisa ser elevada o suficiente para prevenir a sedimentação dos pigmentos e cargas, escorrimento em superfícies verticais e respingos do rolo ou pincel.

2.12 INFLUÊNCIA DA NATUREZA DA RESINA NAS PROPRIEDADES DAS TINTAS

As propriedades das resinas influenciam o desempenho final de um verniz ou tinta. A utilização de diferentes tipos de monômeros possibilita a obtenção de filmes de propriedades variadas ⁽⁶³⁾, porém, mesmo uma emulsão com composição monomérica adequada pode apresentar resultados insatisfatórios se não formar um bom filme. Em função deste papel fundamental desempenhado pelas resinas e pelos diversos fatores envolvidos na formação do filme de tintas base água, encontra-se na literatura vários estudos relacionados a estes materiais.

Baumstark, Costa e Schwartz ⁽⁶³⁾ desenvolveram estudo para avaliar o modo como a composição monomérica de resinas acrílicas afeta as propriedades do filme de resina e da tinta formulada com as mesmas. Foram empregadas seis resinas, três acrílicas puras e três acrílicas estirenadas, com valores de Tg entre 10 e 20°C e tamanho de partícula entre 160-170 nm. Nos polímeros sintetizados para este estudo utiliza-se monômeros cujos homopolímeros apresentam elevada Tg (metacrilato de metila e estireno) e monômeros cujos homopolímeros apresentam menor Tg (acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etil hexila). A tinta formulada com estas resinas contém 35 % de PVC (concentração volumétrica de pigmentos), e foram realizados testes de TMFF, absorção de água, permeabilidade ao vapor, alongação e intemperismo. Neste estudo foi evidenciado que as acrílicas estirenadas, tanto em filmes pigmentados quanto em filmes não pigmentados, são mais hidrofóbicas e menos permeáveis ao vapor. O grau de absorção de água e a permeabilidade decrescem com o aumento do comprimento dos grupamentos laterais dos acrilatos.

O PVC da tinta (concentração do pigmento em volume) corresponde ao percentual em volume ocupado por cargas e pigmentos na tinta seca e tem influência nas propriedades finais da tinta ⁽⁹⁾. O PVC é calculado pela expressão:

$$\text{PVC} = \frac{\text{Volume de pigmentos} + \text{Volume de cargas}}{\text{Volume total de sólidos (polímero + pigmentos + cargas)}} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

O cálculo do valor de PVC da tinta também é importante para compará-lo com o CPVC (concentração do pigmento em volume crítica), que é o valor de PVC para o qual existe a quantidade estritamente necessária de polímero para preencher todos os espaços vazios existentes entre pigmentos e cargas ⁽¹⁾. A partir do CPVC ocorre uma transição de propriedades do filme de tinta. O CPVC é calculado pela expressão abaixo:

$$\text{CPVC} = \frac{\text{Volume de pigmentos} + \text{Volume de cargas}}{\text{Volume de pigmentos} + \text{Volume de cargas} + \text{Volume de óleo de linhaça máximo}} \times 100$$

Equação 10

onde o volume de óleo de linhaça dá uma idéia da quantidade de veículo que pode ser absorvida pelo pigmento ou carga.

No estudo de Baumstark, Costa e Schwartz ⁽⁶³⁾ foi evidenciado também que a alongação em filmes a base de resinas acrílicas puras é menor do que nos filmes com resinas que contém estireno. Quanto a estabilidade à luz, foi verificado que filmes não pigmentados com resinas acrílicas estirenadas apresentaram maior amarelamento após exposição à luz UV. Entretanto, em filmes pigmentados, esta diferença não foi tão perceptível, em função do efeito equalizador dos pigmentos e cargas presentes.

Trabalho anterior de Schwartz ⁽⁶⁴⁾ havia focado o desempenho de acrílicas puras e estirenadas em tintas com PVC entre 40 e 60% somente em relação à exposição ao exterior (intemperismo). Foram utilizadas nos experimentos resinas acrílicas com tamanho de partícula similar, sendo as acrílicas puras com metacrilato de metila e acrilato de butila e as acrílicas estirenadas com estireno e acrilato de butila. Os resultados deste estudo mostraram que após anos de exposição ao exterior não foram observadas diferenças significativas entre acrílicas puras e estirenadas, tendo sido demonstrado que mais importante que o tipo de resina, é a combinação de pigmentos e cargas.

Schwartz e Zhao ⁽⁶⁵⁾ também desenvolveram estudo avaliando três resinas acrílicas estirenadas de diferentes proporções entre o acrilato de butila e o estireno, mantendo o tamanho de partícula constante e variando a TMFF, ou seja, um dos polímeros obtido é macio, outro de dureza média e o terceiro de dureza elevada. O objetivo do trabalho foi a discussão de diferenças e similaridades entre emulsões estireno-acrílicas com diferentes TMFF na exposição ao intemperismo natural e acelerado. As resinas foram empregadas na fabricação de uma tinta de 45% de PVC e além dos testes de intemperismo, foi avaliado o valor de Tg, absorção de água, alongação e dureza superficial (empregando o método de dureza pêndulo). Neste estudo os autores não encontraram boa correlação entre o intemperismo natural e acelerado. Foi observado também que a sujeira protege o filme da degradação, já que os filmes expostos ao ambiente externo tiveram menor grau de calcinação do que os expostos à luz artificial. Não foi encontrada correlação entre a dureza do polímero e a retenção de sujeira, a calcinação e a degradação nem nos testes de intemperismo natural como nos testes de intemperismo acelerado.

Prior et al ⁽²⁰⁾ avaliaram o efeito de três tipos de copolímeros do acetato de vinila nas propriedades da resina e na tinta, correlacionando estrutura e propriedades. Os

copolímeros empregados foram de acetato de vinila com versatato de vinila (Veova), acrilato de butila e acrilato de 2-etil hexila. As propriedades das resinas foram comparadas em função da Tg, tamanho de partícula, peso molecular e teor de gel. Já nas tintas foi avaliada a resistência à abrasão a úmido (lavabilidade), cobertura, porosidade, brilho, adesão úmida, viscosidade e estabilidade em três teores de PVC: duas tintas foscas de 50 e 75% de PVC e uma tinta semibrilho de 23% de PVC. As tintas foram formuladas com espessante celulósico para minimizar a interação do espessante com as partículas de látex e os látex foram substituídos nas fórmulas em igual volume de sólidos. Os resultados demonstraram que o versatato de vinila pode ser empregado para melhorar as propriedades de resistência à abrasão úmida, brilho, hidrofobicidade e dureza. O acrilato de butila melhora a adesão úmida e a cobertura enquanto o acrilato de 2-etil hexila pode ser usado na substituição do acrilato de butila na obtenção de um filme de menor dureza e maior resistência à água.

Anwauri et al ⁽⁴³⁾ pesquisaram o efeito de cinco látex monodispersos em uma tinta fosca acima do CPVC (concentração volumétrica crítica de pigmentos). A tinta produzida contém aproximadamente 10% de resina e resulta em um produto com 60% de PVC, tendo sido avaliado os efeitos do látex e do coalescente na cobertura durante a formação do filme. Os látex são compostos de acrilato de butila e metacrilato de metila, variando as proporções em cada experimento, além do tamanho de partícula. Foram consideradas propriedades como cobertura, Tg, TMFF, tamanho de partícula, efeito do teor de coalescentes, lavabilidade, porosidade, buscando correlacioná-las com a qualidade do filme formado. Os resultados mostraram correlação entre a razão de contraste, a porosidade, a Tg e a lavabilidade, ou seja, houve um decréscimo na porosidade e na razão de contraste com a diminuição da Tg, ao mesmo tempo em que houve aumento nos ciclos de lavabilidade. Já a redução do tamanho de partícula favoreceu a formação do filme, e, portanto, melhorou o resultado de lavabilidade. Foi também constatado que a diminuição da Tg e do tamanho de partícula, e o incremento no teor de coalescentes reduz a cobertura de filmes acima do CPVC.

Foram realizados estudos sobre o efeito do teor de coalescentes em tintas látex, considerando que a escolha correta pode melhorar significativamente o desempenho do filme seco. Duarte et al ⁽³¹⁾ avaliaram comparativamente os efeitos que diversos tipos e teores de coalescentes podem conferir às características de aplicação de tintas

látex acrílicas e vinílicas, utilizadas em um sistema fosco com aproximadamente 50% de PVC. As características avaliadas foram pH, TMFF, viscosidade, teor de não-voláteis, brilho e desenvolvimento de cor, escorrimento, cobertura, estabilidade e lavabilidade. A conclusão destes autores foi que, para a escolha de um coalescente em um sistema disperso em água, deve ser levado em consideração fatores como natureza química, propriedades físico-químicas, além da composição monomérica do polímero e da tinta, condições de aplicação, tipo de substrato e características desejadas para o filme seco.

A dissertação de Wirtti ⁽⁶⁶⁾ também tratou deste tema, focando o estudo em resina do tipo estireno-acrílica. Neste trabalho foi concluído que para este tipo de resina, em tintas foscas e semi-brilhantes, o agente de coalescência mais eficaz é o 2,2,4-trimetil pentanodiol-1,3-monoisobutirato.

No presente trabalho foram escolhidos cinco tipos diferentes de resinas látex, buscando correlacionar estrutura e propriedades, discutindo os resultados encontrados e comparando-os com os estudos já realizados apresentados na literatura. As resinas escolhidas são produtos comerciais que representam as classes de emulsões encontradas atualmente na produção de tintas a base de água e diferenciam-se por sua composição monomérica.

O estudo subdivide-se em duas partes, abordando primeiramente as propriedades das resinas e posteriormente, analisando as propriedades de uma tinta formulada com as mesmas. O teor de cada resina nas tintas e o PVC foram mantidos constantes para possibilitar a análise comparativa dos resultados.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Foram empregadas as seguintes resinas neste estudo:

- a) Copolímero vinil-acrílico fornecido pela Rohm and Haas;
- b) Copolímero estireno-acrílico fornecido pela Union Carbide;
- c) Copolímero acrílico não-estirenado (acrílica pura) fornecido pela Rohm and Haas;
- d) Copolímero vinil-Veova fornecido pela Clariant;
- e) Copolímero estireno-butadieno fornecido pela Dow Química.

Demais matérias-primas empregadas na formulação da tinta:

- a) Dióxido de titânio rutilo fornecido pela Dupont;
- b) Carbonato de cálcio fornecido pela Quimbarra;
- c) Como coalescentes, mistura de éteres de glicol, sendo o componente principal o éter fenólico do propilenoglicol fornecido pela Dow e aguarrás mineral fornecido pela Petróleo Brasileiro S.A.;
- d) Aditivos: plastificante do tipo ftalato, espessante celulósico, tensoativos e biocida.

3.2 FORMULAÇÃO DA TINTA

As tintas foram preparadas dispersando-se todos os componentes, exceto as resinas, até a obtenção de uma massa de moagem adequada. Sobre esta massa, dividida em cinco partes, foram acrescentadas as resinas em quantidade tal que todas as tintas tivessem o mesmo teor de resina. Com este procedimento, se buscou anular uma possível variação nas fórmulas decorrente da pesagem dos componentes das tintas.

As formulações utilizadas apresentam a seguinte composição quantitativa:

Teor de não voláteis.....	48 a 49 %
Sólidos por volume.....	30 a 31 %
PVC.....	52 a 54 %
CPVC.....	70 a 72 %
Teor de resina.....	11 %
Teor de titânio e cargas.....	35 a 37 %
Teor de coalescentes e aditivos.....	2 a 3 %

3.3 MÉTODOS DE ENSAIO

3.3.1 Viscosidade Krebs Stormer (ASTM-D 562)

O viscosímetro Krebs Stormer é constituído por uma roda dentada acoplada a uma haste. Sob ação de um peso de massa conhecida preso a um fio, a roda gira e faz girar também a haste. Quanto maior a massa, mais rapidamente a haste gira e quanto mais viscosa a tinta, mais massa é necessária para fazê-la girar. Na figura 16 ⁽¹⁾ pode-se observar o aparelho.

O procedimento descrito é o mais utilizado atualmente e emprega o cronômetro estroboscópico. A amostra da tinta, após homogeneização, é transferida para o recipiente de ensaio até preencher $\frac{3}{4}$ de seu volume. A temperatura da amostra deve estar ajustada em $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

A amostra é colocada na plataforma do viscosímetro e o rotor tipo hélice é imerso até a marcação no eixo. Usando diferentes pesos, determina-se, com aproximação de 5 gramas, o peso necessário para produzir 200 rotações por minuto (rpm) no cronômetro estroboscópico, onde as linhas luminosas permanecem estacionárias. Linhas movendo-se em direção da rotação da palheta indicam uma velocidade maior que 200 rpm e o peso deve ser diminuído. Contrariamente, no caso das linhas moverem-se em direção oposta a palheta, mais peso deve ser adicionado. Para tintas tixotrópicas, inicia-se o ensaio e espera-se alguns minutos, até que a viscosidade estabilize para realizar a leitura.

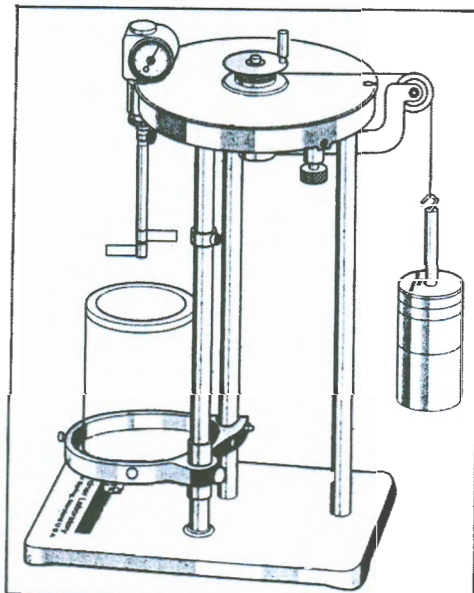


Figura 16 – Viscosímetro Krebs Stormer

A viscosidade pode ser determinada com precisão na faixa de 53 a 141 UKS (unidades Krebs Stormer ou simplesmente KU), utilizando a tabela de conversão que acompanha o aparelho em função do peso medido para produzir a rotação de 200 rpm.

Este teste é realizado em um via.

3.3.2 Viscosidade Brookfield (ASTM-D 2196)

O princípio da técnica consiste em determinar a viscosidade de um material em função da força de cisalhamento aplicada a amostra. Baseia-se na resistência que o líquido oferece ao movimento do disco e a unidade de medida corresponde ao Mpa.s ou cps.

Coloca-se a amostra em recipiente quase cheio e com temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Ao emergir o disco (ou *spindle*), deve-se evitar a formação de bolhas. Centralizar o disco e escolher a melhor velocidade de análise. Para este trabalho empregou-se viscosímetro Brookfield moledo LVT, *spindle* 2 e rotação de 30 rpm. A viscosidade é calculada pela Equação 11:

$$V = L \times F$$

Equação 11

onde L: leitura na escala do aparelho

F: fator de multiplicação, dependente do *spindle* e da velocidade empregada, e que vem em tabela do aparelho.

Este teste é realizado em um via.

3.3.3 Peso específico – método do picnômetro (ASTM-D 1475)

Este método serve para determinar o peso específico de líquidos, soluções ou dispersões em geral, pelo método do picnômetro.

O método consiste em pesar o picnômetro com a respectiva tampa e posteriormente preenchê-lo até a borda com a amostra a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Preencher cuidadosamente, evitando bolhas de ar e colocar a tampa cuidadosamente limpando o excesso que passa através do furo da tampa. Pesar todo o conjunto.

O peso específico é definido pela Equação 12:

$$\text{Peso específico} = \frac{A-B}{V}$$

Equação 12

onde A: peso do picnômetro com o material

B: peso do picnômetro vazio

V: volume do picnômetro em ml

Este teste é realizado em um via.

Na Figura 17 ⁽¹⁾ é mostrado o picnômetro.

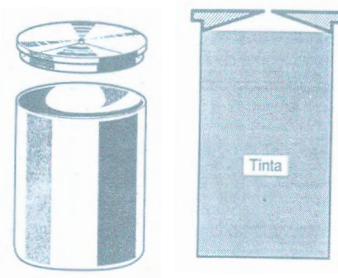


Figura 17 – Picnômetro metálico

3.3.4 Teor de não-voláteis

O teor de não-voláteis é determinado gravimetricamente submetendo-se a amostra a uma temperatura por um período de tempo e pesando-a após este período.

As condições empregadas na avaliação de não-voláteis das resinas e tintas deste trabalho corresponde a 110 °C, por tempo suficiente até a estabilização de peso da amostra. O valor obtido é a média de três repetições.

3.3.5 Teste de abrasão úmida com resalto (ASTM-D 2486)

O teste de abrasão úmida ou lavabilidade simula condições extremas de atrito em uma superfície de tinta, na presença de pasta abrasiva, água e saliência no filme. A saliência permite visualizar com maior precisão o desgaste da tinta e diminuir o tempo do teste.

A aplicação do filme de tinta é feito sobre uma leneta de poli(cloreto de vinila), que deve ser limpa com álcool antes da aplicação. Aplicar o filme com extensor de 180 μm , cuidando para que não haja formação de bolhas na aplicação e crateras no filme de tinta. A leneta deve secar na posição horizontal por 7 dias em temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$. Cada amostra deve ser aplicada em triplicata.

Após o período de secagem a leneta contendo o filme de tinta é colocado no equipamento de lavabilidade Gardner mostrado na Figura 18. Sobre as cerdas da escova são colocadas $\pm 10\text{g}$ de pasta abrasiva e esta é encaixada no suporte sobre a tinta. Molha-se o percurso da escova com 5 ml de água deionizada e zera-se o

contador. O teste é iniciado e a cada 400 ciclos a escova é removida e são colocadas novamente 10 gramas de pasta e 5 ml de água sobre o percurso da escova, continuando a contagem. Registrar o número de ciclos necessários para remover totalmente o filme de tinta em uma linha contínua. O teste é realizado em duas vias e caso a média não apresente no mínimo 25% de repetibilidade, avaliar também a terceira aplicação. Os resultados são expressos em número de ciclos.

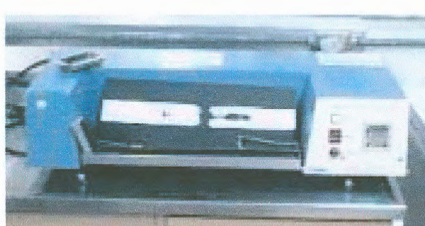


Figura 18 – Aparelho de lavabilidade Gardner

3.3.6 Determinação do tamanho de partícula – método espectrofotométrico

Quando um feixe de luz atravessa um meio líquido com partículas em suspensão, uma porção da radiação incidente é espalhada em todas as direções, outra é absorvida e o restante é transmitido. A quantidade de radiação espalhada, assim como a quantidade de radiação transmitida são, entre outras coisas, função do tamanho de partícula e da concentração da dispersão⁽⁶⁷⁾.

O método por transmissão de luz foi o empregado na determinação do tamanho de partícula médio (D_w) das partículas de polímeros nas emulsões. A limitação do método é que ele não é capaz de fornecer informações sobre a polidispersidade. O intervalo de tamanho de partícula para o qual se aplica é de 0,04 a 0,4 μm .

A análise consiste em pesar 1g de amostra, misturar a 10 ml de água e diluir de tal modo que se obtenha leitura de transmitância entre 25 e 60%, em comprimento de onda de 589 nm. O equipamento empregado é um espectrofotômetro marca Femto, modelo 700 Plus.

O valor de percentual de transmissão medido é então empregado para o cálculo da turbidez (σ) pela Equação 13:

$$\sigma = \frac{\lambda \eta (100 / \%T)}{l}$$

Equação 13

Onde λ : comprimento de onda em ηm

l : comprimento da cubeta em mm

η : índice de refração das partículas, onde polímeros do tipo C-C possuem na maioria o valor de 1,5 com variação de $\pm 0,2$.

O valor da transmitância, bem como os demais dados de teor de não-voláteis, peso específico, peso da amostra, volume das diluições, são colocados em programa específico que calcula o tamanho de partícula em Å, empregando a equação da turbidez e a teoria de Mie, que trata dos fundamentos da teoria de espalhamento de luz⁽⁶⁷⁾.

O erro do método é de até 10% em relação ao valor informado pelo fabricante e o teste é realizado em uma via.

3.3.7 Análise espectroscópica ao infravermelho de resinas (ASTM-D 3168)

O método de obtenção do espectro das resinas é o de aplicação de filme sobre janela de KBr. Foi empregado o equipamento por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX.

A análise pela técnica de espectroscopia de infravermelho buscou avaliar se as resinas empregadas estavam de acordo com as informações disponíveis e, além disso, obter informações estruturais adicionais, uma vez que diversas propriedades dependem da composição. Na análise por infravermelho, três características são avaliadas no espectro em relação às absorções: posição, forma e intensidade.

Para a avaliação da concentração de alguns componentes utilizou-se curvas de concentração conhecida e comparou-se o espectro de interesse com estas curvas, verificando qual padrão apresenta a proporção mais parecida a da amostra.

3.3.8 DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

A determinação da Tg das resinas foi realizada pela técnica de DSC empregando aparelho da TA Instruments, modelo 2010. Através da técnica de DSC é medida a temperatura e o fluxo de calor associados às transições nos materiais, como função do tempo e temperatura, em atmosfera controlada ⁽⁵⁴⁾.

As resinas foram secas até secagem completa, utilizando-se cerca de 6 mg na análise. A análise se deu em atmosfera de nitrogênio, com rampa de 10°C/min, tendo sido realizada a primeira corrida para anular a história térmica da amostra e na segunda corrida é mostrado no gráfico de cada resina apenas a faixa de interesse relativa à transição relacionada à Tg. O teste foi realizado em uma via.

3.3.9 Análise reológica

Para a avaliação reológica utilizou-se o equipamento Reômetro CLS² 100 tipo placa/placa da TA Instruments, operado com frequência de 1x10⁻⁴ Hz a 40 Hz e amplitude de 1x10⁻⁴ a 0,5 rad.

Para a caracterização do perfil reológico das tintas utilizou-se os modos de operação *flow*, *creep* e *oscillation*. A diluição da tinta é de 20% em volume e a temperatura de 25°C.

No modo de operação *flow* é aplicada uma tensão de cisalhamento durante 100 segundos e após reduzida a um valor mínimo em que ainda ocorra fluxo (movimento) da tinta. O ponto de mínima tensão em que ainda ocorre o movimento chama-se tensão limite de escoamento. A partir daí a resposta na viscosidade ao incremento da taxa de cisalhamento é medida e são avaliados os valores da viscosidade de recuperação correspondente ao ponto de tensão limite de escoamento e a viscosidade de alto cisalhamento que é a viscosidade atingida pela amostra no ponto de máximo cisalhamento.

No modo de operação *creep* é avaliada a deformação de um material em função do tempo sob tensão constante e também a recuperação em função do tempo após a

retirada desta tensão. Este ensaio é empregado para avaliar a o comportamento viscoelástico da tinta, avaliando a estruturação do material e prevendo o comportamento em situações como a aplicação a rolo ou pincel.

O modo de operação *oscillation* também é empregado na avaliação do comportamento viscoelástico, medindo a componente elástica (módulo elástico ou G') e a componente viscosa (módulo de dissipação ou G'') simultaneamente. A análise envolve a aplicação de uma tensão senoidal e a avaliação da deformação resultante no material. Se o material for puramente elástico então a tensão e a deformação estarão em fase. Por outro lado, se for puramente viscoso estarão defasados de um ângulo de 90° ⁽⁵⁵⁾. Os materiais entre estas duas situações serão os viscoelásticos e a componente predominante na faixa de tensão ao cisalhamento avaliada corresponde a característica predominante do material naquela condição.

Os resultados correspondem à média de três vias.

3.3.10 DMA – Análise Dinâmico Mecânica

Técnica na qual a amostra é deformada mecanicamente e tem sua resposta medida. A deformação aplicada poder ser senoidal, constante ou a uma taxa constante. A resposta da deformação pode ser monitorada em função do tempo ou da temperatura ⁽⁵⁴⁾.

As tintas e resinas deste estudo foram analisadas em equipamento da TA Instruments, modelo 2890 DMA. Para avaliação dos módulos de armazenamento (E'), perda (E'') e tangente de delta ($\tan\delta$) em função da temperatura empregou-se o modo de operação multifrequência, com método de análise de -150 a 150°C com rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, amplitude de $10\ \mu\text{m}$, força de pré-tensionamento de $0,01\text{N}$ e frequência de $1\ \text{Hz}$. Para avaliação da tensão pela deformação foi empregado o modo de operação de força controlada, com método de análise de $2\text{N}/\text{min}$ até $18\ \text{N}$ na temperatura constante de 30°C . O tipo de grampo, garra, suporte empregado é o *clamp tension film* (mostrado na Figura 19) e a amostra com geometria retangular para todas as avaliações. O teste foi realizado em uma via.

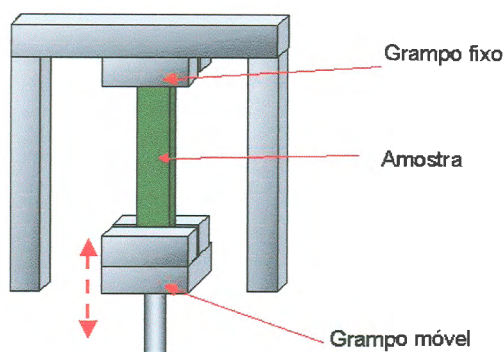


Figura 19– Clamp Tension Film para análise de filmes por DMA

3.3.11 Temperatura Mínima de Formação de Filme (ASTM 2354)

A temperatura mínima de formação de filme (TMFF) é obtida através do equipamento MFFT bar, marca Sheen, modelo SS3000.

O MFFT bar é constituído por uma placa de cobre, que serve de superfície para a aplicação das amostras, eletronicamente resfriada em uma extremidade e aquecida na outra. O sistema de aquecimento/resfriamento proporciona um gradiente térmico ao longo da superfície. Uma cobertura transparente protege esta superfície e um cursor móvel permite visualizar da TMFF.

A faixa de operação é de -5 a 90°C , no entanto, na prática abaixo de 0°C há dificuldade na leitura devido ao congelamento da água ^(68,69).

As resinas são aplicadas com extensor de $75\ \mu\text{m}$, da extremidade fria para a quente, em no mínimo duas vias. Fechar a cobertura e fazer a avaliação após 1h.

O ponto da TMFF é aquele em que a amostra coalesce mais de 90%, isto é, o filme está aparentemente curado, sem apresentar “pega” e com aparência contínua, isento de trincas, rachaduras, e sem esbranquiçamento.

3.3.12 Cobertura – método de razão de contraste

A cobertura é um método usado para avaliação comparativa da capacidade da película de tinta encobrir uma superfície com contrastes preto e branco.

A leitura por razão de contraste é uma medida entre duas superfícies ou em duas partes de uma mesma superfície submetidas a uma mesma luz incidente. A razão de contraste é obtida pelo quociente entre as respectivas intensidades de luz refletida.

O filme de tinta é aplicado sobre cartela com contraste preto e branco, com extensor de 100 μm . A cartela precisa estar apoiada em superfície plana e deve estar fixa. O extensor deve ser puxado com firmeza e com velocidade constante. Após a aplicação colocar a cartela em chapa de aquecimento a 40°C e após o filme seco, fazer a leitura no colorímetro. O colorímetro empregado foi Datacolor, modelo Dataflash 100. O resultado é obtido com uma via.

3.3.13 Porosidade (ASTM-D 3258)

O método se aplica para a determinação da porosidade em película de tinta seca. A porosidade é uma propriedade característica de cada material e está relacionada com a passagem de fluidos na sua superfície.

As tintas são aplicadas em duplicata sobre cartela com extensor de 150 μm e secam a temperatura aproximada de 25°C e umidade relativa de 50% durante sete dias.

Após este período, mergulha-se a cartela por 10 segundos em recipiente contendo solução de gilsonita em aguarrás (meio penetrante) e após retira-se a cartela do recipiente, deixando-a em posição horizontal por 2 minutos. Segura-se a cartela na vertical para remover o excesso do meio penetrante, utilizando pincel e aguarrás, realizando este procedimento durante 1 minuto. Coloca-se a cartela na posição vertical por 10 minutos e após, coloca-se a cartela na estufa a temperatura de 55-60°C por 25 minutos. Ao retirar da estufa, deixar esfriar por 10 minutos a

temperatura ambiente e após, determinar a porcentagem de refletância através do colorímetro (razão de contraste), bem como o índice de alvura e de amarelamento em no mínimo 3 pontos da cartela, calculando a média.

As leituras são realizadas no colorímetro marca Datacolor, modelo Dataflash100.

3.3.14 Dureza pêndulo ou dureza König (ASTM-D 4366)

O princípio da técnica baseia-se no amortecimento das oscilações de um pêndulo, contando o tempo em segundos, desde a liberação do pêndulo a um ângulo de 6° até a passagem pela última vez a um ângulo de 3° , conforme mostrado na Figura 20 ⁽¹⁾.

O resultado é expresso como a média de 3 medidas, em pontos diferentes da aplicação da resina ou tinta sobre vidro. A aplicação foi feita com extensor de $250\ \mu\text{m}$ e a secagem se deu por 7 dias a aproximadamente 25°C e 50% de umidade relativa.

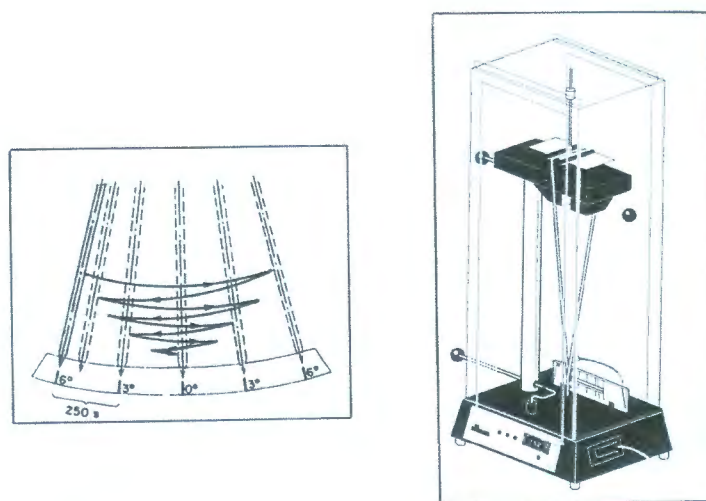


Figura 20 – Aparelho para medição de dureza pêndulo

O resultado é expresso em segundos, multiplicando-se o número de oscilações por 1,4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

As propriedades avaliadas para cada resina foram teor de sólidos (% não-voláteis), viscosidade Brookfield, temperatura mínima de formação de filme (TMFF), aspecto do filme sobre vidro, temperatura de transição vítrea (Tg), dureza superficial (dureza pêndulo ou König) e tamanho de partícula. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados das propriedades medidas nas resinas.

	<i>Resina vinil-acrílica</i>	<i>Resina vinil-Veova</i>	<i>Resina acrílica pura</i>	<i>Resina estireno-acrílica</i>	<i>Resina estireno-butadieno</i>
<i>Teor de sólidos (%)</i>	55,2	50,7	47,7	52,0	48,3
<i>Visc. Brookfield (Mpa.s)</i>	260	85	140	320	300
<i>TMFF (°C)</i>	< 0	15	26	16	< 0
<i>Aspecto sobre vidro</i>	Transparente	Transparente	Craqueado	Transparente, levemente opaco	Transparente, levemente opaco
<i>Tg (°C)</i>	6,5	23,7	34,7	20,5	-2
<i>Dureza pêndulo (s)</i>	10	70	97	87	13
<i>Tamanho de partícula (µm)</i>	0,20	0,17	0,09	0,13	0,25

4.1.1 Resina vinil-acrílica (VAcr)

O método de medição de TMFF empregado não permite a obtenção de valores abaixo de 0 °C, uma vez que apesar da escala do aparelho permitir temperaturas inferiores a zero, o congelamento da água nesta região inviabiliza a visualização do ponto em que o filme passa de contínuo a craqueado. O valor baixo da TMFF deste copolímero é um fator que contribui para a formação do filme, pois mostra que mesmo em clima frio existe mobilidade suficiente das partículas para permitir a fusão das mesmas, portanto este sistema apresenta como característica a necessidade de pequenas concentrações de coalescente na formulação.

O polímero geralmente apresenta um monômero base, que é responsável pela maior parte das propriedades, com destaque para a dureza e a resistência em geral e por esta razão, caracteriza o tipo de emulsão ^(1,6).

Na Figura 21 é apresentado o espectro de infravermelho da resina vinil-acrílica. Esta resina é um copolímero obtido através da reação do monômero de acetato de vinila e um monômero acrílico. As absorções características do poliacetato de vinila são ⁽²¹⁾:

- ✧ 3000 a 2800 cm^{-1} estiramento simétrico e assimétrico das ligações carbono-hidrogênio dos grupamentos metila (CH_3) e metileno (CH_2). No espectro da Figura 20 porém, estas absorções são mais intensas em função da soma das absorções do monômero de acetato de vinila e acrílico;
- ✧ 1739 cm^{-1} estiramento da ligação da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) do grupamento éster;
- ✧ 1430 a 1370 cm^{-1} vibrações de flexão no plano da ligação carbono-hidrogênio dos grupamentos metila (CH_3) e metileno (CH_2). A ligação é intensificada pela presença do grupamento metila ligado diretamente à carbonila (CH_3COC), caracterizando a absorção do grupamento éster acetato;
- ✧ 1239 cm^{-1} estiramento da ligação C-O do grupamento COOCH_3 ;
- ✧ 1120 cm^{-1} vibração da ligação éster;
- ✧ 1022 e 945 cm^{-1} estiramento da ligação O-CH do grupamento COOCH_3 ;
- ✧ 605 cm^{-1} flexão do grupamento acetato.

A ligação a 1174 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C-O-C do grupamento COOC , que aparece na Figura 21 como um “ombro” junto a absorção de 1239 cm^{-1} e a forma e intensidade das absorções entre 3000 e 2800 cm^{-1} são os indicativos da presença em menor quantidade de monômero acrílico na estrutura ⁽²¹⁾. Estas informações nos levam a concluir que o monômero base da resina é o acetato de vinila.

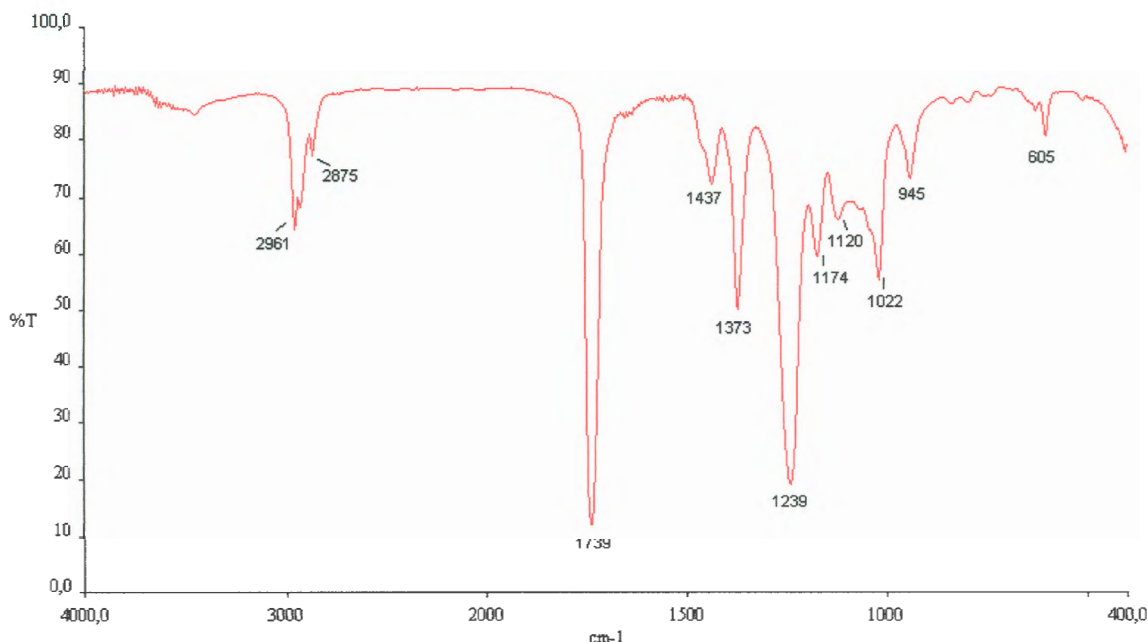


Figura 21 – Espectro de infravermelho da resina vinil-acrílica

Somente através da absorção a 1174 cm^{-1} não é possível identificar o tipo de monômero acrílico empregado, mas de acordo com a revisão bibliográfica, devido a fatores como custo, desempenho e reatividade, são mais empregados o acrilato de butila ou o acrilato de 2-etil hexila. Estes são considerados monômeros flexibilizadores em função da T_g do homopolímero menor em relação T_g do homopolímero do poliacetato de vinila, cujo valor é, aproximadamente, 32°C . Como consequência, há a redução na T_g do copolímero resultante em relação ao homopolímero de acetato de vinila, sendo esta redução dependente da relação entre os monômeros. O monômero acrílico também é responsável por conferir propriedades mecânicas e de resistência.

A técnica de infravermelho ⁽²¹⁾ permite a estimativa da proporção do monômero acrílico no copolímero acima, sendo esta estimativa de até 30% de grupamentos acrílicos na resina em análise.

Na Figura 22 é mostrado o termograma obtido pela técnica de DSC para a determinação da T_g da resina. Por esta técnica é medida a variação do fluxo de calor com a temperatura, sendo a inflexão da curva correspondente à transição vítrea, ou seja, a temperatura acima da qual a estrutura adquire mobilidade ⁽¹⁹⁾.

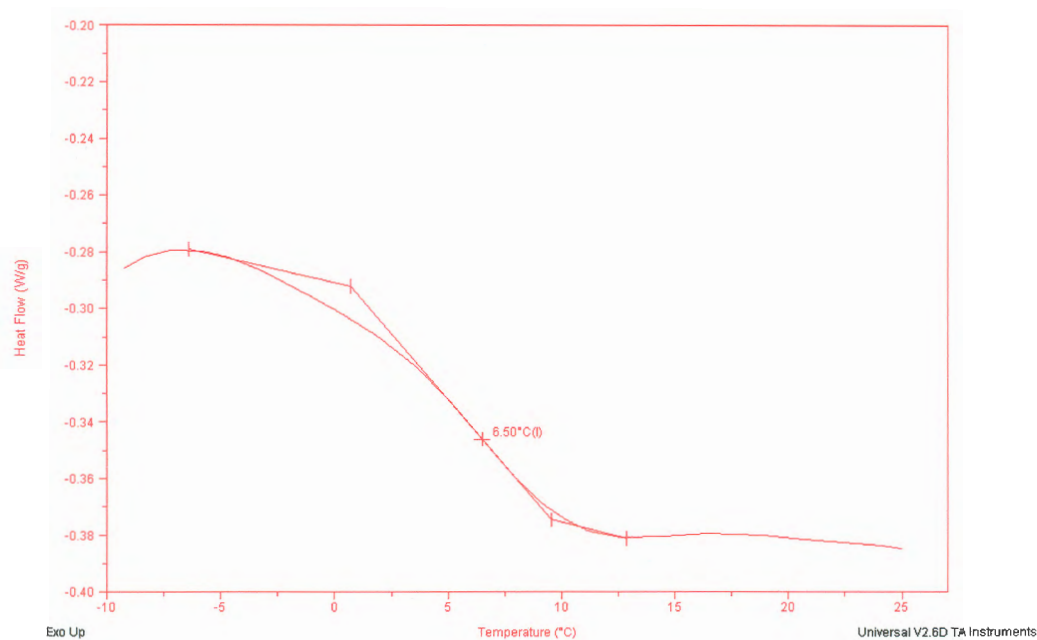


Figura 22– Termograma de DSC da resina vinil-acrítica

De acordo com Neag ⁽⁷⁷⁾, a região de transição vítrea em polímeros pode não ocorrer com variação acentuada de fluxo de calor. Este comportamento é atribuído ao efeito da distribuição monomérica no polímero e ao efeito de grupos terminais em cadeias de baixo peso molecular. Comparado a um termograma típico, o termograma da Figura 21 apresenta região de transição vítrea larga e com variação de fluxo de calor pequena na região de transição.

A temperatura de transição vítrea é uma propriedade do polímero somente ^(9,26), ou seja, está associada com a composição química do mesmo, ao contrário da TMFF que é uma propriedade da formulação. A utilização de monômeros que conferem flexibilidade ou dureza influenciará diretamente esta propriedade.

Verifica-se na Tg determinada para a resina vinil-acrítica (6,5°C) que há um decréscimo em relação a Tg do homopolímero de acetato de vinila (32°C), considerado um polímero de elevada dureza. A utilização de comonômeros flexibilizadores pode reduzir ou eliminar a necessidade do emprego de plastificantes e/ou coalescentes na resina. A Tg da resina vinil-acrítica é coerente com a interpretação do espectro de infravermelho, que aponta para a presença de um monômero modificador na resina.

A proximidade entre os valores da TMFF e da Tg pode indicar que a resina contém pouco ou nenhum coalescente, pois a TMFF é afetada pelos mesmos fatores estruturais (composição química do polímero) que afetam a Tg. Assim, polímeros com baixa Tg também têm tendência a apresentar baixa TMFF e vice-versa, pois a maciez e/ou dureza do polímero influenciam na resistência a interpenetração das partículas (coalescência). Valores de Tg superiores a TMFF podem indicar o emprego de agentes de coalescência na resina, pois se por um lado a Tg mais elevada resulta em maior resistência mecânica ao filme, por outro a TMFF elevada irá prejudicar a formação do filme.

A medida da dureza pêndulo (ou König) é uma maneira indireta da avaliação da dureza de uma resina ou filme de tinta, quando aplicada sobre um substrato de vidro ou metálico. É uma medida empregada por alguns autores em seus trabalhos ⁽⁶⁵⁾ e foi realizado nas resinas deste estudo com as mesmas aplicadas sobre um substrato de vidro. O resultado médio obtido para a resina vinil-acrílica foi de 10 segundos, estando coerente com os valores baixos da Tg e da TMFF. Um tempo curto de oscilações revela um filme de baixa dureza, pois ele atenua rapidamente o movimento do pêndulo em contato com a superfície do material.

Outra propriedade avaliada foi o tamanho de partícula, utilizando o método que determina o Dw (tamanho médio em peso) das partículas suspensas em meio aquoso por transmitância da luz ⁽⁶⁷⁾. Não são obtidos dados de polidispersidade ou distribuição do tamanho de partícula por esta análise. O valor obtido para a resina vinil-acrílica foi de 0,20 μm .

4.1.2 Resina vinil-Veova (VVeova)

Na Figura 23 é mostrado o espectro de infravermelho da resina vinil-Veova. Pode-se observar, em comparação com o espectro da resina vinil-acrílica da Figura 20, a presença das mesmas absorções características do poliacetato de vinila, ou seja as absorções a próximas a 1739 cm^{-1} , entre 1430 e 1370 cm^{-1} , 1239 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} , 945 cm^{-1} e 605 cm^{-1} . Nesta resina também o acetato de vinila constitui-se no monômero base.

Novamente a introdução de um comonômero tem por objetivo a otimização das propriedades em relação ao homopolímero de acetato de vinila, constituindo-se o monômero de Veova em um flexibilizador que tem capacidade de aumentar a resistência à água (hidrofobicidade) e à alcalinidade, tendo em vista o elevado número de carbonos presente na estrutura e também devido às ramificações.

A modificação do poliacetato de vinila com Veova é observada na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} , pelo aumento da intensidade das absorções desta região, uma vez que a quantidade de ligações metila e metileno na estrutura do polímero com versatato de vinila é maior. As absorções a 1125 cm^{-1} e 1023 cm^{-1} apresentam pequena modificação na forma e intensidade dos picos, neste caso porque mesmo correspondendo às mesmas vibrações das ligações éster presentes no poliacetato de vinila, tem-se que considerar que os grupamentos vizinhos são diferentes e a vizinhança pode alterar as absorções em forma, intensidade ou provocar pequenos deslocamentos no número de onda ^(21,70). Não é possível neste caso, a identificação do tipo de monômero de Veova empregado.

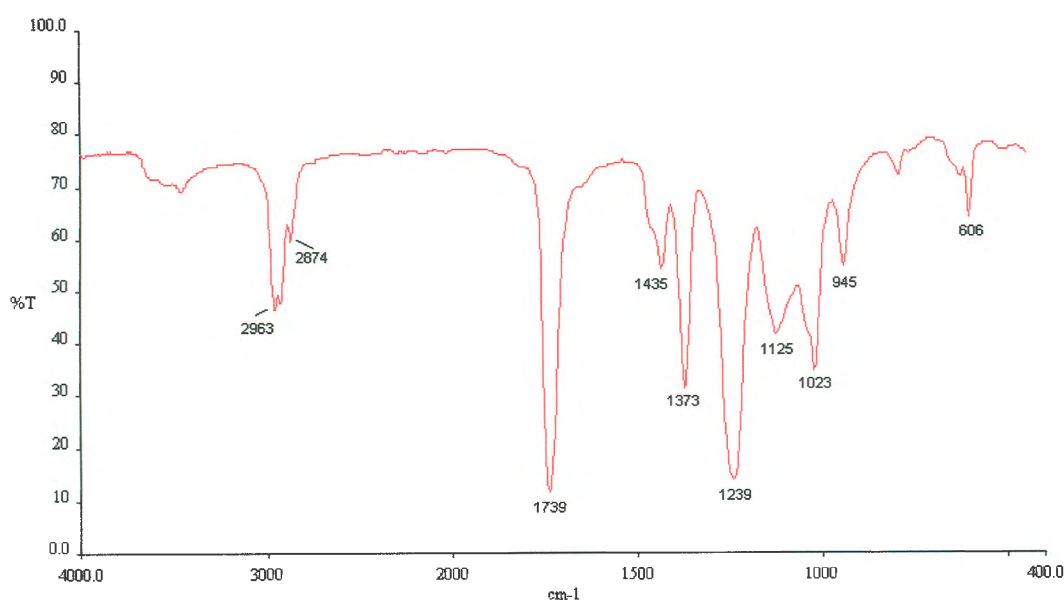


Figura 23– Espectro de infravermelho da resina vinil-Veova

A Figura 24 apresenta o termograma de DSC com o valor de Tg determinado por esta técnica para o copolímero vinil-Veova. O valor de Tg determinado é de 23,7°C.

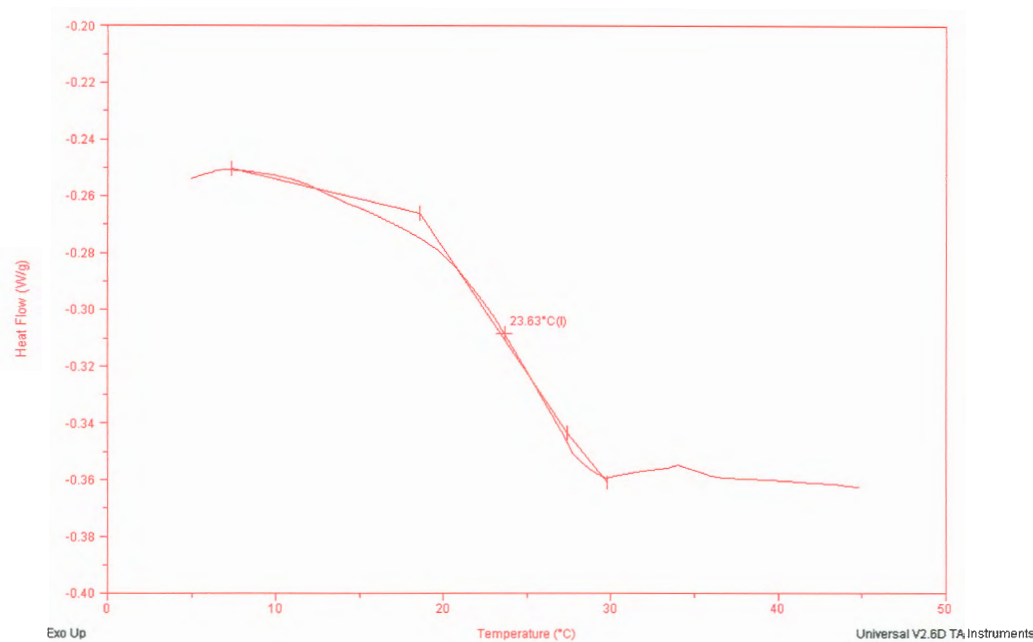


Figura 24 – Termograma de DSC da resina vinil-Veova

O valor médio de dureza pêndulo determinado nesta resina foi de 70 segundos, demonstrando a dureza superior a da resina vinil-acrílica.

4.1.3 Resina acrílica pura (AcrP)

A Figura 25 mostra o espectro de infravermelho desta resina acrílica.

As principais absorções são:

- ✧ 3000 a 2800 cm^{-1} estiramento simétrico e assimétrico das ligações carbono-hidrogênio dos grupamentos metila (CH_3) e metileno (CH_2);
- ✧ 1733 cm^{-1} estiramento da ligação da carbonila do grupamento éster;
- ✧ 1450 a 1380 cm^{-1} vibrações de flexão no plano da ligação carbono-hidrogênio dos grupamentos metila (CH_3) e metileno (CH_2);
- ✧ 1300 a 1050 cm^{-1} vibrações de estiramento das ligações éster, como por exemplo, estiramento COC do grupamento COOC.

Os espectros de acrilatos e metacrilatos são complexos na região entre 1300 e 1050 cm^{-1} devido a taticidade e fortes acoplamentos entre estiramentos C-C e C-O-C. Estes acoplamentos produzem muitas absorções que podem ser de difícil interpretação, fazendo com que a identificação dos monômeros em copolímeros e terpolímeros seja complexa ou até mesmo impossível por infravermelho ⁽²¹⁾.

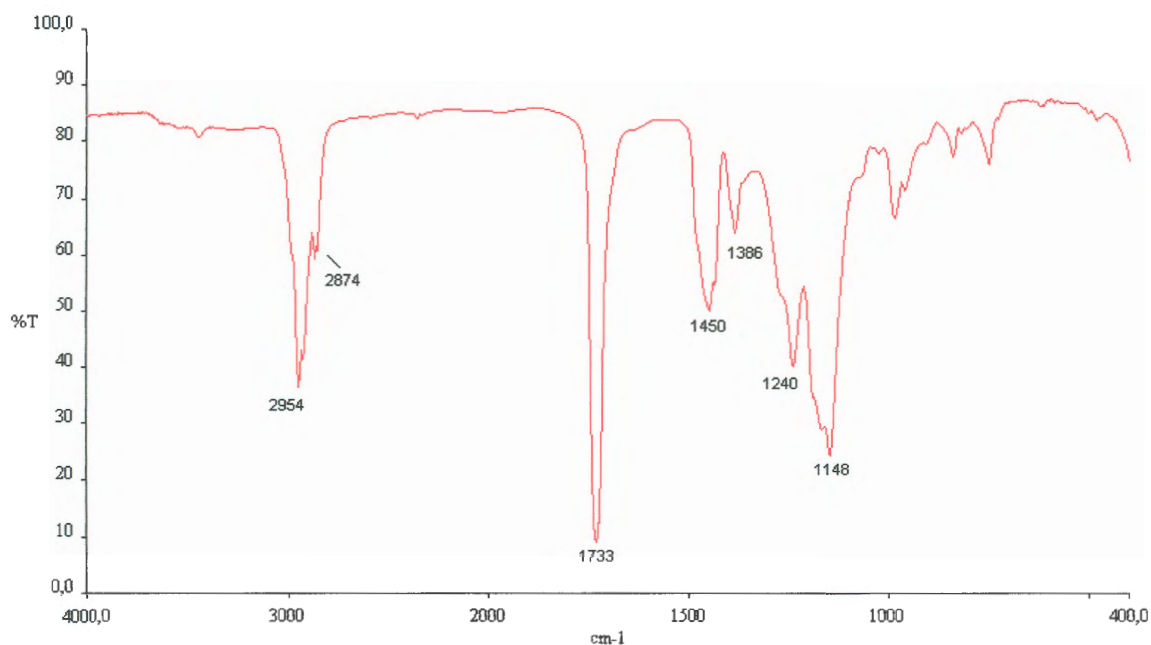


Figura 25– Espectro de infravermelho da resina acrílica pura

A comparação deste espectro com espectros de literatura torna possível a identificação do monômero base, o metacrilato de metila. É provável também a presença de acrilato de butila e/ou metacrilato de butila em menor teor ^(21,70).

Não se observa no espectro a presença de ligações aromáticas referentes ao estireno, motivo pelo qual a resina foi denominada de resina acrílica pura.

Na Figura 26 é apresentado o termograma de DSC, cuja Tg é 34,7°C. Este valor é o maior entre as resinas deste estudo, tendo em vista a predominância na resina do monômero metacrilato de metila, cujo homopolímero tem Tg de 105°C. O valor de Tg da resina sendo inferior ao do homopolímero de metacrilato de metila está de acordo o indicativo da análise de infravermelho da presença de monômero(s) flexibilizador(es).

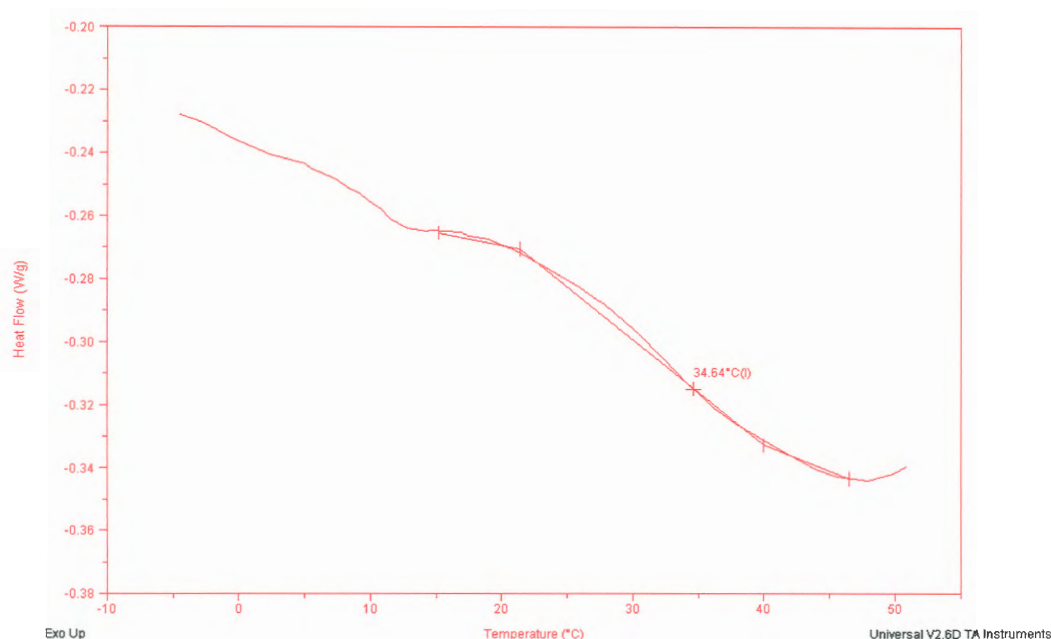


Figura 26 – Termograma de DSC da resina acrílica pura

Na aplicação da resina sobre vidro observa-se o aspecto do filme formado como craqueado e pulverulento. O aspecto do filme concorda com o resultado de TMFF medido de 26°C, pois este valor está muito próximo a temperatura ambiente na data da aplicação. Neste caso, existe alguma continuidade mecânica devido a fusão de algumas partículas do polímero, porém insuficiente para haver a formação de um filme contínuo e resistente. Conforme abordado na revisão bibliográfica, a formação do filme por coalescência é um fenômeno dependente da temperatura ⁽³³⁾, pois abaixo de certo valor (a temperatura mínima de formação de filme) a mobilidade das partículas é insuficiente para permitir a fusão e acomodação das mesmas.

A não continuidade do filme formado também sugere influência no resultado de dureza pêndulo, uma vez que este teste se dá por contato da superfície do filme aplicado sobre vidro. De fato, a resina acrílica pura, apesar da Tg bem superior a das resinas vinil-Veova e estireno-acrílica, apresentou tempo de oscilações médio pouco superior a estas resinas, ou seja, 97 segundos. Isto se deve ao fato da descontinuidade do filme diminuir o tempo de oscilações, uma vez que o atrito é superior comparado a um filme contínuo.

O valor do tamanho de partícula médio determinado para esta resina é de 0,09 μm, o menor entre as resinas avaliadas.

4.1.4 Resina estireno-acrílica (St-Acr)

A Figura 27 mostra o espectro de infravermelho da resina estireno-acrílica.

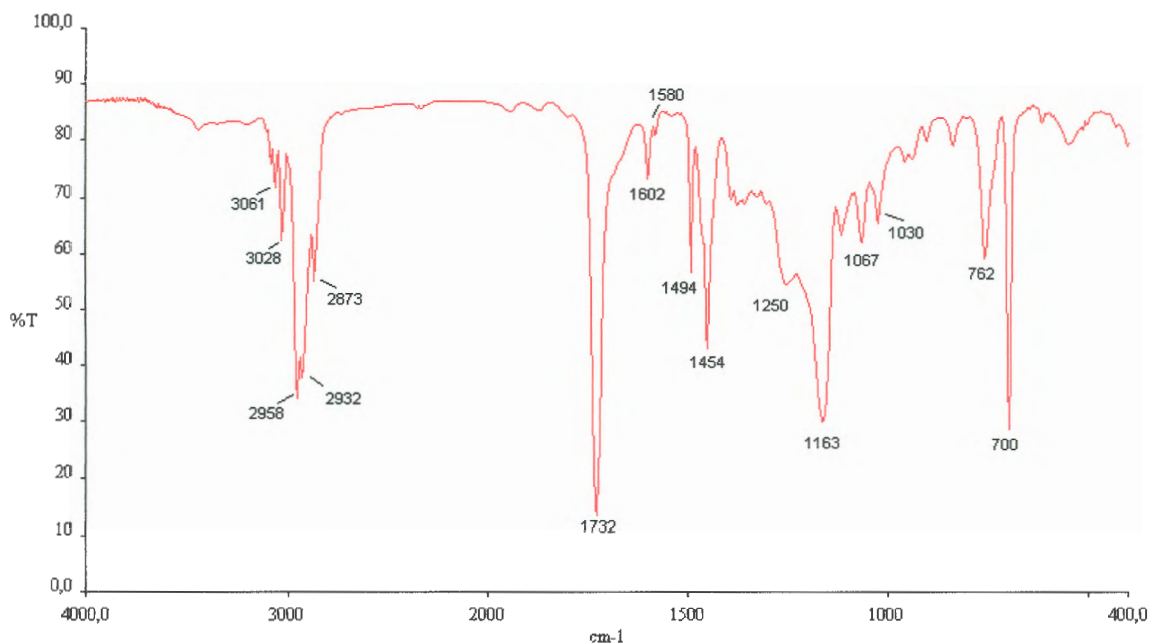


Figura 27– Espectro de infravermelho da resina estireno-acrílica

Na análise do espectro observa-se absorções características de composto acrílico, mais precisamente absorções características de estireno e acrilato de butila (21,70).

As principais absorções são:

- ☒ Acima de 3000 cm^{-1} estiramento das ligações carbono-hidrogênio aromáticas, devido a presença de estireno na estrutura;
- ☒ entre 3000 e 2850 cm^{-1} estiramento simétrico e assimétrico das ligações carbono-hidrogênio dos grupamentos metila (CH_3) e metileno (CH_2);
- ☒ 1732 cm^{-1} estiramento da ligação da carbonila do grupamento éster;
- ☒ 1602, 1580 e 1494 cm^{-1} vibrações de estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ aromático;
- ☒ 1454 cm^{-1} vibrações de flexão no plano da ligação carbono-hidrogênio dos grupamentos metila (CH_3) e metileno (CH_2);
- ☒ 1250 e 1163 cm^{-1} vibrações de estiramento da ligação COC do grupamento COOC , característico dos acrilatos;
- ☒ 1100 a 800 cm^{-1} absorções características de acrilatos, mais semelhante ao homopolímero de acrilato de butila;

✧ 762 e 700 cm^{-1} flexão do anel aromático.

O teor de estireno no copolímero foi estimado em 45 a 55%.

O estireno é um monômero que confere dureza à resina, pois a Tg do homopolímero de estireno é de 100°C , motivo pelo qual é bastante útil a estimativa do teor de estireno no copolímero contendo acrilato de butila. Atualmente, estão disponíveis comercialmente resinas com teores variados de estireno, o qual além do fator dureza, afeta diretamente propriedades de desempenho, amarelamento e custo.

A Figura 28 apresenta o termograma de DSC desta resina, com o valor da Tg de $20,5^{\circ}\text{C}$.

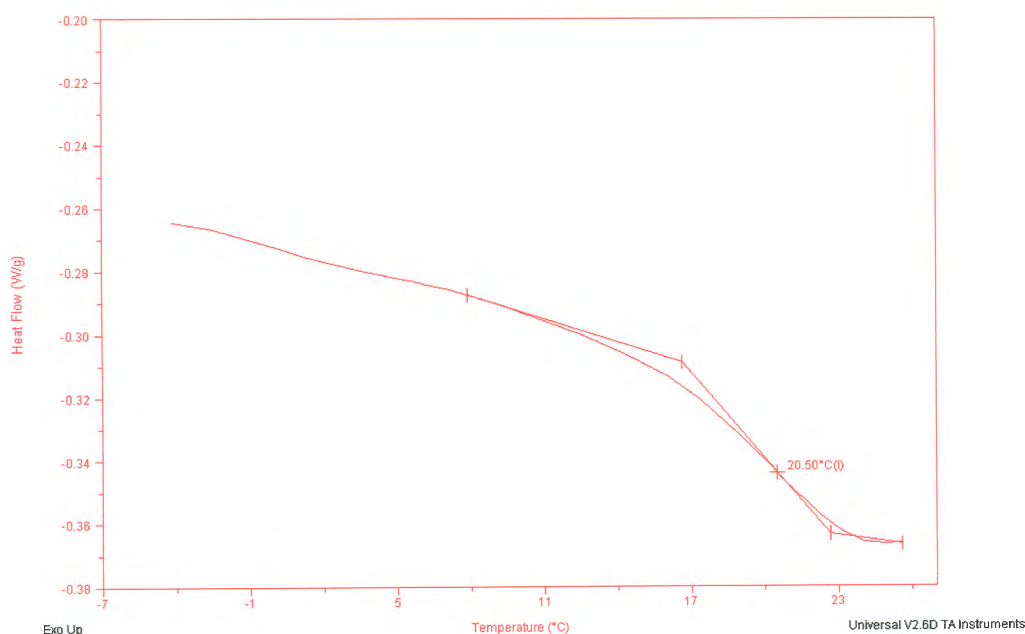


Figura 28 – Termograma de DSC da resina estireno-acrílica

4.1.5 Resina estireno-butadieno (St-Bt)

O espectro de infravermelho da resina estireno-butadieno é apresentado na Figura 29. São características as seguintes absorções:

- ✧ Acima de 3000 cm^{-1} estiramento das ligações carbono-hidrogênio aromáticas, devido à presença de estireno na estrutura;
- ✧ entre 3000 e 2850 cm^{-1} estiramento simétrico e assimétrico das ligações carbono-hidrogênio dos grupamentos metila (CH_3) e metileno (CH_2);

- ✧ 2100 a 1750 cm^{-1} série de absorções fracas denominadas overtone e combinação de absorções indicativas de composto aromático monosubstituído;
- ✧ 1602, 1583, 1493 e 1452 cm^{-1} vibrações de estiramento da ligação C=C aromático;
- ✧ 968 e 910 cm^{-1} flexão fora do plano de grupos vinílicos terminais e grupos cis-insaturados;
- ✧ 759 e 699 cm^{-1} flexão do anel aromático.

A proporção entre o monômero de estireno e butadieno ajusta a flexibilidade do polímero e em geral, em tintas, são utilizadas resinas contendo de 50 a 65% de estireno ⁽⁶⁾. Para este tipo de resina não se dispõe de padrões para quantificar o teor da resina deste estudo.

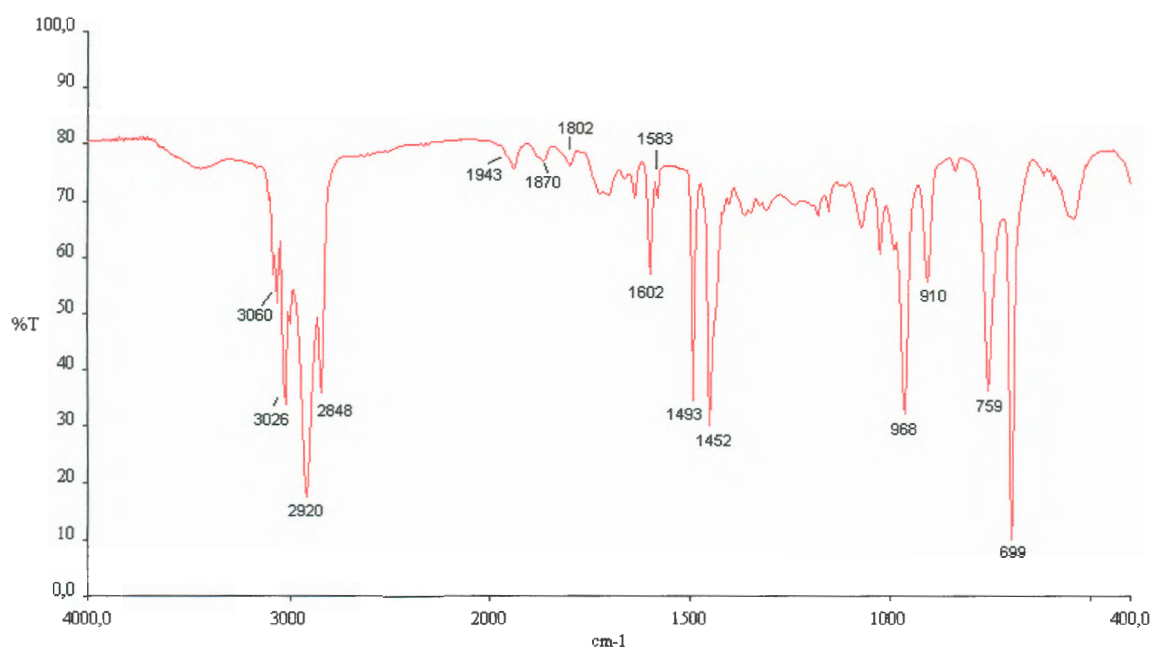


Figura 29– Espectro de infravermelho da resina estireno-butadieno

O termograma de DSC do estireno-butadieno mostrado na Figura 30 mostra uma Tg de -2°C , indicando um polímero flexível a temperatura ambiente e coerente com o resultado de TMFF. Esta flexibilidade é atribuída pelo monômero de butadieno.

A dureza pêndulo também concorda com os resultados anteriores, pois houve amortecimento rápido das oscilações, ou seja, em média 13 segundos.

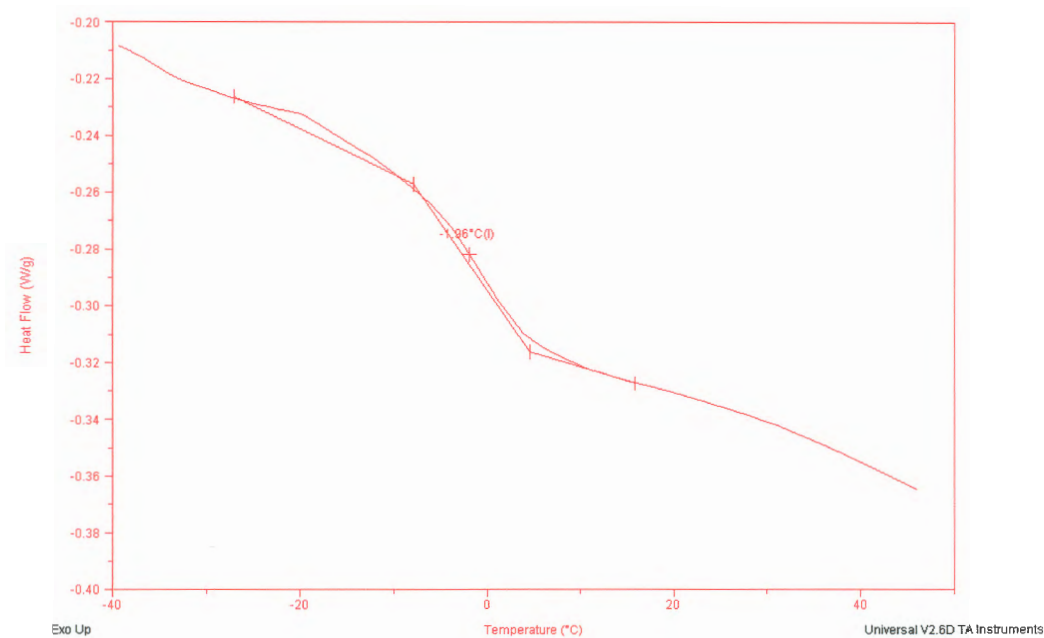


Figura 30 – Termograma de DSC da resina estireno-butadieno

A TMFF é influenciada pelos mesmos fatores estruturais que afetam a Tg, ou seja, pelo tipo e teor de monômeros presentes no polímero. Assim, o que se observa no gráfico da Figura 31 onde foram plotados os valores de Tg e TMFF das resinas, é que o aumento da Tg é acompanhado pelo aumento da TMFF. A comparação dos valores mostra que as resinas com mais baixa Tg (estireno-butadieno e vinil-acrílica) também são as que apresentaram a TMFF mais baixa e a de maior valor de Tg (acrílica pura) possui a maior TMFF. Isto equivale a dizer que polímeros de menor dureza apresentarão menor TMFF uma vez que as partículas apresentarão menor resistência a interpenetração.

Também é possível verificar que a relação entre a Tg e a dureza pêndulo são coerentes, conforme Figura 32, sendo a primeira uma medida analítica e a segunda uma medida de natureza prática. Na medida em que a Tg aumenta a dureza superficial do filme também aumenta ⁽⁶⁵⁾. O gráfico mostra que este aumento não é linear.

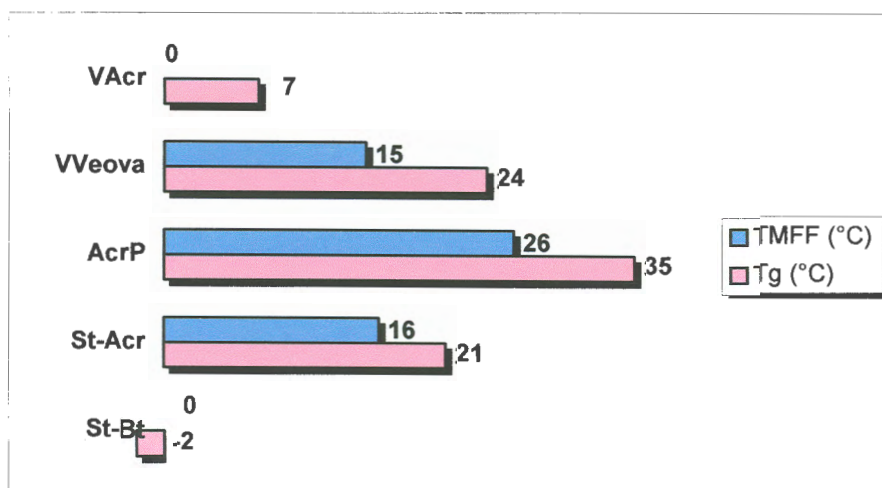


Figura 31 – Relação entre Tg e TMFF das resinas

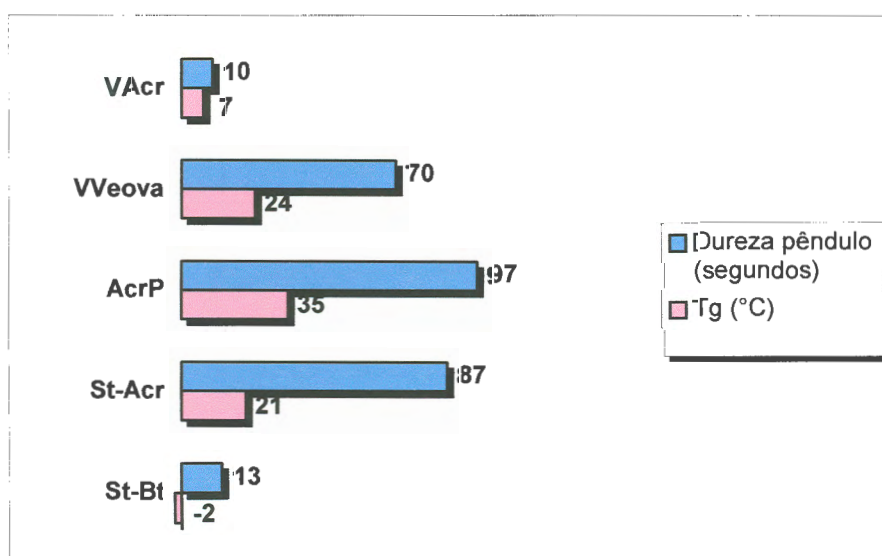


Figura 32– Relação entre Tg e dureza pêndulo das resinas

Os valores de tamanho de partícula da Tabela 6 permitem observar que em geral, as acrílicas (acrílica estirenada e acrílica pura) apresentam valores inferiores às vinílicas (vinil-acrílica e vini- Veova).

Deste ponto em diante, sempre que houver referência as acrílicas e vinílicas genericamente, se entende a classificação acima.

Devido ao fato de os látex de polímeros serem insolúveis em água, os fatores que afetam a viscosidade diferem significativamente dos polímeros dissolvidos em solvente. Visto que a fase contínua aquosa interage com o polímero somente na superfície da partícula de látex, a estrutura molecular do polímero exerce um efeito

menor do que se o polímero estivesse dissolvido nela. Fatores como peso molecular e a flexibilidade da cadeia do polímero não tem efeito direto sobre a viscosidade do látex. Os parâmetros que influenciam a viscosidade nestes sistemas são a concentração de partículas e o tamanho destas, bem como materiais adsorvidos na superfície do látex. Por exemplo, cargas elétricas sobre a superfície, as quais são determinadas por espécies iônicas copolimerizadas ou adsorvidas podem interagir com íons da fase aquosa, ocasionando forte efeito sobre a viscosidade ⁽⁶¹⁾. Por este motivo, as medidas de viscosidade das resinas foram medidas apenas para caracterizar esta propriedade, não sendo objeto de avaliação.

4.1.6 Ensaio mecânicos

Foram avaliadas as propriedades viscoelásticas das resinas puras, porém somente foi possível realizar a análise de DMA nas resinas vinílicas, pois foram as únicas onde se conseguiu produzir um filme adequado para análise por esta técnica.

Nas Figuras 33 e 34 são mostradas as curvas de DMA da resina vinil-acrílica e vinil-Veova, respectivamente. Na Figuras 35 as curvas de tan δ destas resinas são mostradas em conjunto e na Figura 36 é apresentada a curva de tensão versus deformação a 30°C.

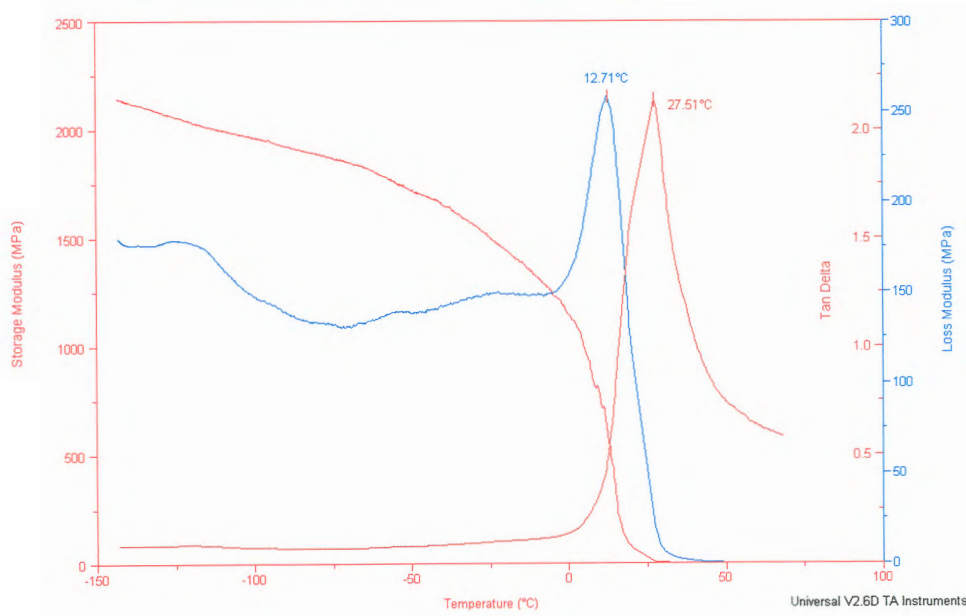


Figura 33 – Análise dinâmica mecânica da resina vinil-acrílica

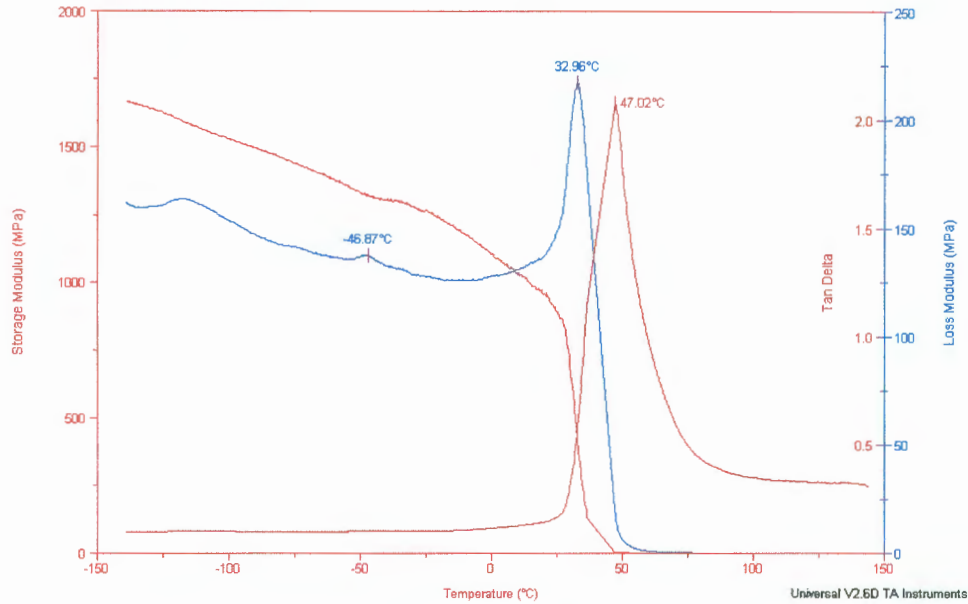


Figura 34 – Análise dinâmico mecânica da resina vinil-Veova

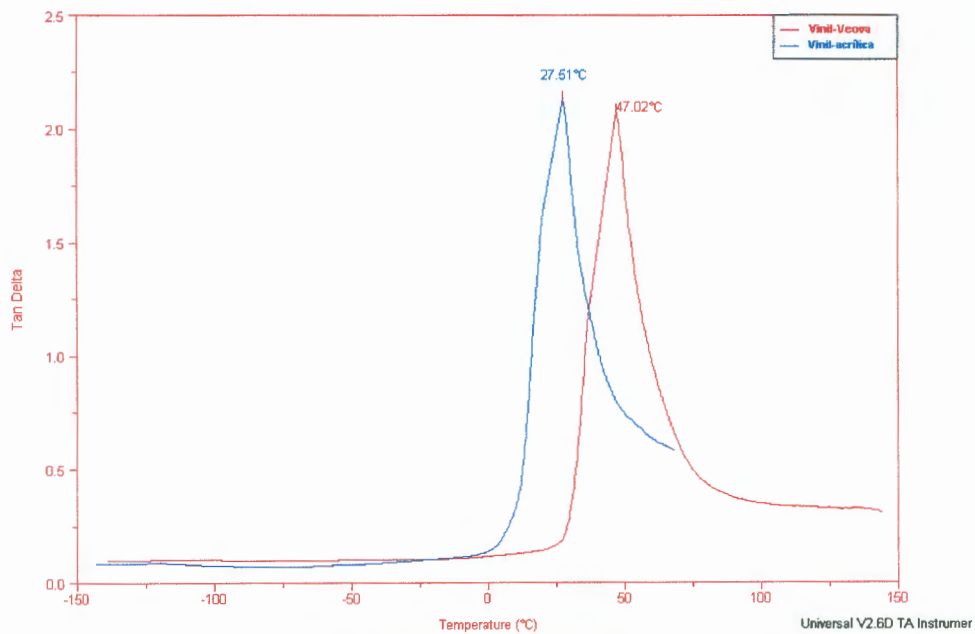


Figura 35 – Comparativo das curvas de $\tan\delta$ das resinas vinil-acrílica e vinil-Veova

De acordo com Hill (53), para a maioria dos polímeros aplicados em revestimentos, E'' é consideravelmente menor que E' , exceto na região de transição vítrea. De fato, esta afirmação é válida e corresponde ao comportamento da maioria dos materiais viscoelásticos. É o que se observa nas Figuras 33 e 34, na comparação das curvas de E' e E'' das resinas.

Também se observa que o módulo de armazenamento E' decresce com o aumento da temperatura, mostrando a diminuição da resistência mecânica do polímero com o aquecimento ⁽⁵²⁾. A temperatura de transição vítrea pela técnica de DMA (temperatura do pico da curva E'') para a resina vinil-acrílica é inferior ($12,7^{\circ}\text{C}$) a da resina vinil-Veova (33°C), concordando com o resultado de DSC, apesar dos valores absolutos não serem os mesmos. É importante destacar que o valor da T_g é dependente do método analítico empregado e das condições de análise, não havendo convenção sobre um único método e condições de medida. Por isto valores medidos podem variar, sendo necessário conhecer sempre as condições analíticas em que o teste foi realizado ^(18,53).

Na zona de temperatura anterior a T_g o valor do módulo E' é elevado e nestas regiões ocorrem relaxações secundárias do polímero, relacionadas ao movimento de grupos laterais da cadeia polimérica, enquanto a cadeia principal como um segmento contínuo não apresenta movimento ⁽⁵⁴⁾.

Na Figura 35 a comparação entre as curvas de $\tan\delta$ demonstra que a ordem de grandeza do valor máximo atingido é semelhante para as duas resinas, porém em temperaturas diferentes. A resina vinil-acrílica tem o módulo de dissipação aumentando significativamente a partir de 0°C enquanto a vinil-Veova inicia em torno de 25°C , indicando que a vinil-Veova é mais flexível que a vinil-acrílica nesta região.

O comportamento mecânico das amostras a 30°C apresentado na Figura 36, pela curva tensão versus deformação, mostra-se coerente com a avaliação das curvas anteriores nesta temperatura, demonstrando haver maior resistência à deformação da vinil-Veova (que apresenta maior módulo elástico que a vinil-acrílica). A resina vinil-acrílica também apresentou deformação considerável, ou seja, em torno de 70%, porém com valor de força bastante inferior em relação a resina vinil-Veova (em torno de 0,25 MPa enquanto a vinil-Veova atingiu 20 MPa). A temperatura deste ensaio é de 30°C , considerando esta uma condição de trabalho comum em aplicações de resinas e tintas.

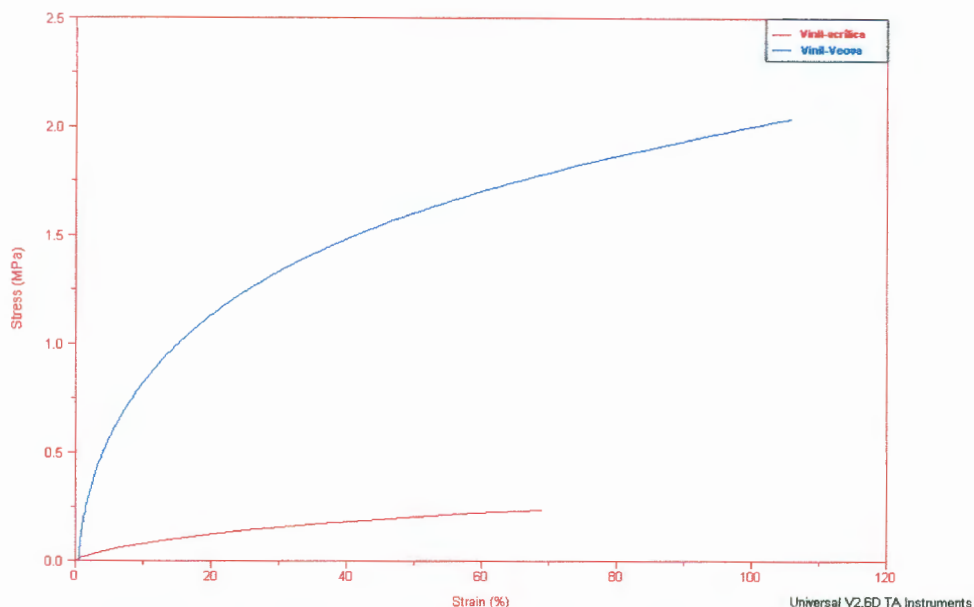


Figura 36 – Curva de tensão x deformação das resinas vinil-acrílica e vinil-Veova a 30°C

4.2 AVALIAÇÃO DAS TINTAS

4.2.1 Caracterização inicial

A avaliação inicial das tintas foi feita através da determinação do pH, viscosidade Krebs-Stormer (KU), peso específico e dureza pêndulo. No caso específico deste experimento também foi determinado o teor de sólidos (% NV) a fim de demonstrar que em todas as tintas foi empregado teor semelhante de resina.

Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Viscosidade, peso específico, pH, NV e dureza pêndulo das tintas.

<i>Tinta</i>	<i>Viscosidade (KU)</i>	<i>Peso específico (g/cm³)</i>	<i>Teor de não-voláteis (%)</i>	<i>Dureza (s)</i>
<i>Vinil-acrílica</i>	99	1,358	49,0	22
<i>Vinil-Veova</i>	99	1,352	49,1	35
<i>Estireno-acrílica</i>	99	1,340	49,0	31
<i>Acrílica pura</i>	102	1,351	48,9	63
<i>Estireno-butadieno</i>	95	1,335	49,1	29

Os valores de viscosidade apresentam-se semelhantes, à exceção da tinta a base de estireno-butadieno que ficou levemente mais fluida. Também o peso específico e o teor de sólidos estão semelhantes, eliminando possível interferência nos resultados por variabilidade na proporção de componentes da fórmula.

Os resultados de dureza pêndulo medidos nas resinas e nas tintas preparadas com as resinas são mostrados na Tabela 8. Na avaliação da dureza pêndulo das tintas não foi observada variação significativa dos valores medidos ao longo de uma semana de secagem. Segundo os modelos de formação de filme este não é um processo instantâneo, porém a dureza pêndulo não teve sensibilidade suficiente para detectar esta evolução. Os resultados mostram as médias dos valores medidos ao longo de uma semana, onde se observa, em relação às medidas das resinas puras, que as de menor valor de dureza aumentaram após incorporação de pigmentos e cargas (vinil-acrílica e estireno-butadieno) e nas demais, cujas resinas puras apresentavam valores mais elevados, observou-se uma diminuição da dureza. Todas as tintas ficaram com valores de dureza pêndulo na ordem de 30 segundos, enquanto somente a acrílica pura, de maior dureza da resina, obteve valor bastante superior (63 segundos).

Tabela 8 – Dureza pêndulo das tintas e resinas.

<i>Tinta</i>	<i>Dureza resinas (segundos)</i>	<i>Dureza tintas (segundos)</i>
<i>Vinil-acrílica</i>	10	22
<i>Vinil-Veova</i>	70	35
<i>Estireno-acrílica</i>	87	31
<i>Acrílica pura</i>	97	63
<i>Estireno-butadieno</i>	13	29

4.2.2 Abrasão úmida, cobertura e porosidade

O estudo de propriedades básicas não substitui métodos de testes de tintas amplamente empregados na indústria. Ambos são necessários e trazem informações que se complementam ⁽⁵³⁾.

Segundo Prior et al ⁽²⁰⁾, tipicamente, a qualidade de uma tinta de maior PVC pode ser facilmente evidenciada na abrasão úmida. Porém, a porosidade e a

cobertura também podem ser empregados para determinar, indiretamente, a qualidade do filme formado, pois todos são fortemente influenciados pelo modo como o filme látex coalesce e também pelo modo como as partículas de cargas e pigmentos são envolvidas pela resina. Fatores como tipo e teor de pigmentos e cargas, bem como de coalescentes e dos demais aditivos também influenciam na qualidade do filme de tinta. Entretanto, no caso deste estudo, estes são fatores constantes nas experiências.

Em um filme pigmentado, a qualidade do filme é dependente da capacidade do látex em ligar os ingredientes não formadores de filme da formulação em uma massa coerente com propriedades óticas, mecânicas e químicas apropriadas ao uso final.

A porosidade é uma propriedade característica de cada material e está relacionada com a passagem de fluidos através do filme. No caso de uma película de tinta seca, a quantidade e tamanho dos poros determinam a facilidade com que diversas substâncias atravessam a película. É também uma medida indireta da retenção de sujeira (facilidade de limpeza) sendo um fator determinante da permeabilidade da película.

Os resultados apresentados na Tabela 9 correspondem aos testes de abrasão úmida com resalto, cobertura e porosidade, sendo a porosidade medida em dois modos diferentes, ou seja, pela razão de contraste e pelo índice de amarelamento. Quanto maior o valor da razão de contraste menor a porosidade do filme e quanto maior o índice de amarelamento maior a porosidade.

A observação da Tabela 9 mostra a relação evidenciada entre tamanho de partícula, propriedades mecânicas (resistência à abrasão) e porosidade. Quanto menor o tamanho de partícula da resina empregada na produção da tinta, maior o número de ciclos da resistência à abrasão úmida e menor a porosidade do filme formado. Isto equivale a dizer que com a diminuição do tamanho de partícula, evidencia-se uma melhor integridade do filme formado, através das medidas obtidas pelo teste de resistência à abrasão e pelo teste de porosidade.

Estes dados estão coerentes com as conclusões apresentadas por Anwari et al ⁽⁴³⁾ e Lestarquit ⁽⁸⁾, onde afirmam que, independentemente da pigmentação envolvida,

partículas de resinas látex menores produzem filmes nos quais as partículas estão melhor empacotadas (acomodadas), favorecendo a deformação e o envolvimento dos pigmentos e cargas em comparação a partículas maiores.

Tabela 9 – Abrasão úmida, cobertura e porosidade das tintas.

Tinta	Tamanho de partícula da resina (μm)	Tg da resina por DSC ($^{\circ}\text{C}$)	Abrasão úmida (ciclos)	Cobertura (razão de contraste)	Porosidade	
					Razão de contraste	Índ. de amarelamento
Estireno-butadieno	0,25	-2	124	89	56	15,6
Vinil-acrílica	0,20	7	136	94	63	14,4
Vinil-Veova	0,17	24	170	93	68	12,7
Estireno-acrílica	0,13	21	204	92	70	11,3
Acrílica pura	0,09	35	229	92	61	11,2

Anwari et al ⁽⁴³⁾ em seu trabalho fizeram uma correlação entre a Tg e a porosidade à temperatura ambiente, argumentando que na medida em que diminui a Tg, as partículas de resina se tornam mais facilmente penetráveis facilitando a acomodação dos pigmentos. Isto resultaria na redução da porosidade do filme.

Esta correlação não foi observada com as resinas estudadas, pois nos dados da Tabela 10 observa-se que as tintas de menor porosidade são as que apresentam a maior Tg. O argumento apresentado por Anwari et al ⁽⁴³⁾ não está incorreto e realmente, quando a Tg decresce, também haverá favorecimento na melhor integridade do filme. No entanto, é necessário observar que o efeito da Tg mais elevada do polímero é atenuada pelo emprego de agentes de coalescência na tinta, que atuam na redução da TMFF. Assim, sugere-se que o efeito da Tg sobre a formação do filme neste experimento, não chegou a representar um fator negativo significativo, pois os coalescentes da fórmula minimizaram este efeito ⁽⁸⁾.

Os coalescentes das experiências são do mesmo tipo e teor, pois não se desejava que este fator fosse uma variável, uma vez que a escolha do melhor agente(s) de coalescência para cada sistema depende de fatores como natureza química, propriedades físico-químicas, composição monomérica do látex, formulação da tinta e características finais de uso ⁽²⁹⁾. Não é objetivo do trabalho a avaliação de condições para otimização das propriedades das tintas, e sim a avaliação comparativa.

Prior et al ⁽²⁰⁾ em seu trabalho de estudos de propriedades de látex em tintas observou que, de um modo geral, o aumento da Tg favorece o aumento do número de ciclos do teste de resistência de abrasão úmida. Esta tendência é observada na Tabela 9, onde os polímeros de menor Tg (estireno-butadieno e vinil-acrílica) apresentam número de ciclos menor quando comparados aos de maior Tg (acrílica pura, vinil-Veova e estireno-acrílico). O resultado é atribuído a melhor resistência mecânica conferida ao polímero quando a Tg é mais elevada e que, neste caso, associado ao menor tamanho de partícula, confere maior dificuldade para a escova em destacar partículas de cargas, pigmentos e resina da superfície do filme.

Resinas látex com boa capacidade de coalescência aderem fortemente à superfície dos pigmentos, são menos deformáveis e exibem, portanto, alta estabilidade mecânica. De outro modo, filmes com baixa resistência à abrasão representam filmes com coesão pobre, onde partículas de látex são facilmente removidas da superfície dos pigmentos e cargas durante a realização do ensaio ⁽⁷¹⁾.

O método de avaliação da resistência à abrasão úmida com resalto apresenta incerteza de 25%. Os fatores de erro que contribuem para este valor são: espessura do filme seco, tempo e secagem para a formação do filme, propriedades mecânicas do filme úmido no início do teste e propriedades de adesão do filme de tinta à cartela. Além destas, contribuem também as condições experimentais como a escova, que sofre desgaste ao longo do tempo, e a finalização da contagem do número de ciclos, que é determinada visualmente ⁽⁷¹⁾.

O teste de Anova (fator único) para comparação múltipla de médias aplicado aos resultados de abrasão úmida mostra que os valores são independentes entre si (ou seja, não estão dentro do erro experimental) para as tintas preparadas com as resinas

acrílica pura, estireno-acrílica e vinil-Veova e que os valores das tintas a base de estireno-butadieno e vinil-acrílica estão dentro do erro experimental.

Através do teste estatístico Anova (fator único), o valor de F e $F_{\text{crítico}}$ são calculados e comparados. Se $F > F_{\text{crítico}}$ significa que pelo menos dois resultados estão fora do erro do experimento. Como este teste não indica quais resultados são independentes, realiza-se também a comparação múltipla de médias, que indica quais os valores que representam diferença de resultado e quais não podem ser comparados, pois estatisticamente são iguais.

A seguir é apresentado o resumo dos cálculos do teste Anova para os resultados do teste de abrasão úmida.

Resumo					
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>	
St-Acr	2	408	204	72	
AcrP	3	687	229	247	
VAcr	3	409	136	105	
VVeova	3	510	170	64	
St-Bt	3	371	127	16	

Anova					
<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F_{crítico}</i>
Entre grupos	22594	4	5648	54	3,6
Dentro dos grupos	937	9	104		
Total	23531	13			

Como $F > F_{\text{crítico}}$, portanto, há diferenças significativas entre pelo menos dois grupos.

Comparação múltipla de médias

Desvio padrão das médias dos grupos (S) = $\frac{(\text{variância dentro dos grupos})^{0,5}}{(\sum \text{número de observações/número de grupos})^{0,5}}$ Equação 14

Utilizando os valores das tabelas acima: $S = (104)^{0,5} / (2,8)^{0,5} = 6,1$

Limite de decisão = $3 \times 6,1 = 18,3 \rightarrow$ logo, para haver diferença significativa a diferença entre os resultados deve ser superior a 18,3

Médias em ordem crescente

St-Bt – 124 ciclos

VAc – 136 ciclos → $136 - 124 = 12 < 18,3$ Diferença não significativa

VVeova – 170 ciclos → $170 - 136 = 34 > 18,3$ Diferença significativa

St-Acr – 204 ciclos → $204 - 170 = 34 > 18,3$ Diferença significativa

AcrP – 229 ciclos → $229 - 204 = 25 > 18,3$ Diferença significativa

A hidrofobicidade da resina também tem influência sobre a resistência à abrasão úmida da tinta, pois resinas mais hidrofóbicas terão a tendência a demorar mais para ser influenciadas pela água. Baumstark ^(63, 76) afirma que quanto maior a solubilidade do monômero em água, maior será a hidrofildade do polímero obtido a partir deste monômero. Para os monômeros de acrilato de butila e estireno a solubilidade em água é de 0.15 e 0.02 g/cm³ respectivamente, a 25°C, valores baixos quando comparados a outros monômeros, como o acrilato de metila (5,2 g/cm³), acrilato de etila (1,6 g/cm³) e metacrilato de metila (1,5 g/cm³) ⁽⁶³⁾. Estes dados levam a conclusão que o bom desempenho da tinta estireno acrílica no teste de abrasão úmida possa ser atribuída também a elevada hidrofobicidade dos monômeros desta resina.

Copolímeros contendo versatato de vinila influenciam positivamente na resistência à abrasão úmida ^(9,15,20,24,25). De fato, na tinta preparada com esta resina o número de ciclos é superior quando comparado a vinil-acrílica, em função da estrutura ramificada e com elevado número de carbonos do monômero de versatato de vinila, o qual aumenta a hidrofobicidade da resina.

Segundo Prior et al ⁽²⁰⁾ esta influência é tanto maior quanto maior for o teor de versatato de vinila no polímero, pois o monômero de acetato de vinila contribui negativamente no teste de resistência à abrasão úmida quando comparado aos demais monômeros.

A tinta preparada a base de resina acrílica pura, cujo monômero principal é o metacrilato de metila tem o fator hidrofobicidade contribuindo de forma negativa, considerando o valor da solubilidade do monômero em água (1.5 g/cm³ a 25°C ⁽⁶³⁾). Ainda assim a tinta produzida com esta resina é a que apresentou o maior número de ciclos, e neste caso, conclui-se que os fatores Tg e tamanho de partícula são os predominantes para a obtenção deste resultado.

O teste de cobertura, medido via colorímetro por razão de contraste e avaliado visualmente por comparação da aplicação das tintas nas cartelas, demonstra a relação direta entre tamanho de partícula e cobertura, ou seja, quanto menor o tamanho de partícula da resina, menor a cobertura. Exceção a esta relação foi a tinta a base de estireno-butadieno, cuja cobertura foi inferior às demais tintas. Entre as vinílicas e acrílicas observa-se que o tamanho de partícula superior resultou em cobertura superior tanto na medida da razão de contraste quanto na avaliação visual.

O teste de Anova (fator único) para comparação múltipla de médias aplicado aos valores medidos de cobertura por razão de contraste demonstra a independência entre os resultados das tintas com resinas acrílicas e vinílicas, tornando válida a observação de que as resinas vinílicas apresentaram cobertura superior às acrílicas neste experimento, conforme mostrado a seguir.

Resumo				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
St-Acr	3	276	92	0,2
AcrP	3	276	92	0,4
VAcr	3	281	94	0,4
VVeova	3	278	93	0,5
St-Bt	3	267	89	0,2

Anova					
<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F_{crítico}</i>
Entre grupos	36,2	4	9,0	25,3	3,5
Dentro dos grupos	3,6	10	0,36		
Total	39,7	14			

Como $F > F_{\text{crítico}}$, portanto, há diferenças significativas entre pelo menos dois grupos.

Comparação múltipla de médias, utilizando a Equação 14:

$$S = (0,36)^{0,5} / (3)^{0,5} = 0,3$$

Limite de decisão = $3 \times 0,3 = 0,9$ → para haver diferença significativa a diferença deve ser superior a 0,9

Médias em ordem crescente

St-Bt – 89

St-Acr – 92 → $92 - 89 = 3 > 0,9$

Diferença significativa

AcrP – 92 → $92 - 92 = 0 < 0,9$

Diferença não significativa

Vveova – 93 → $93 - 92 = 1 > 0,9$

Diferença significativa

Vacr – 94 → $94 - 92 = 2 > 0,9$

Diferença significativa

No trabalho de Anwari et al ⁽⁴³⁾ é comentada a relação entre cobertura e porosidade, tendo sido constatado que a cobertura diminui com a diminuição da porosidade, o que equivale concluir que a cobertura diminui com a diminuição do tamanho de partícula da resina, já que a porosidade é menor em resinas de menor tamanho de partícula, conforme evidenciado também neste trabalho.

Observa-se ainda que todas estas considerações são válidas uma vez que o PVC das tintas (53-54%) está abaixo do CPVC (70%). Caso contrário, as relações apontadas, bem como as citadas da literatura, não poderiam ser validadas, pois acima do CPVC o teor de resina é pequeno e o impacto de variáveis como tamanho de partícula e Tg é minimizado ⁽²⁰⁾. No CPVC ocorre uma transição das propriedades do filme de tinta.

4.2.3 Análise reológica

Os resultados obtidos pelo método de operação *flow* para avaliação reológica das tintas são apresentados na Tabela 10 e na Figura 37. Todos os testes de reologia foram realizados a 25 °C.

Observa-se que todas as experiências apresentaram valores semelhantes de viscosidade de alto cisalhamento, com exceção da tinta a base de estireno-butadieno. Quanto maior o valor da viscosidade de alto cisalhamento maior será a transferência da tinta para o substrato ⁽⁶⁶⁾, ou seja, na análise comparativa entre as tintas, a estireno-butadieno tem transferência inferior, sendo as demais similares.

Tabela 10 – Viscosidade de alto cisalhamento, viscosidade de recuperação e tensão limite de escoamento.

	<i>Viscosidade de alto cisalhamento (Pa.s)</i>	<i>Viscosidade de recuperação (Pa.s)</i>	<i>Tensão limite de escoamento (Pa.s)</i>
Tinta estireno-butadieno	0,05	11	0,56
Tinta vinil-acrílica	0,12	25	1,40
Tinta vinil-Veova	0,12	32	1,75
Tinta estireno acrílica	0,11	31	2,10
Tinta acrílica pura	0,12	41	2,80

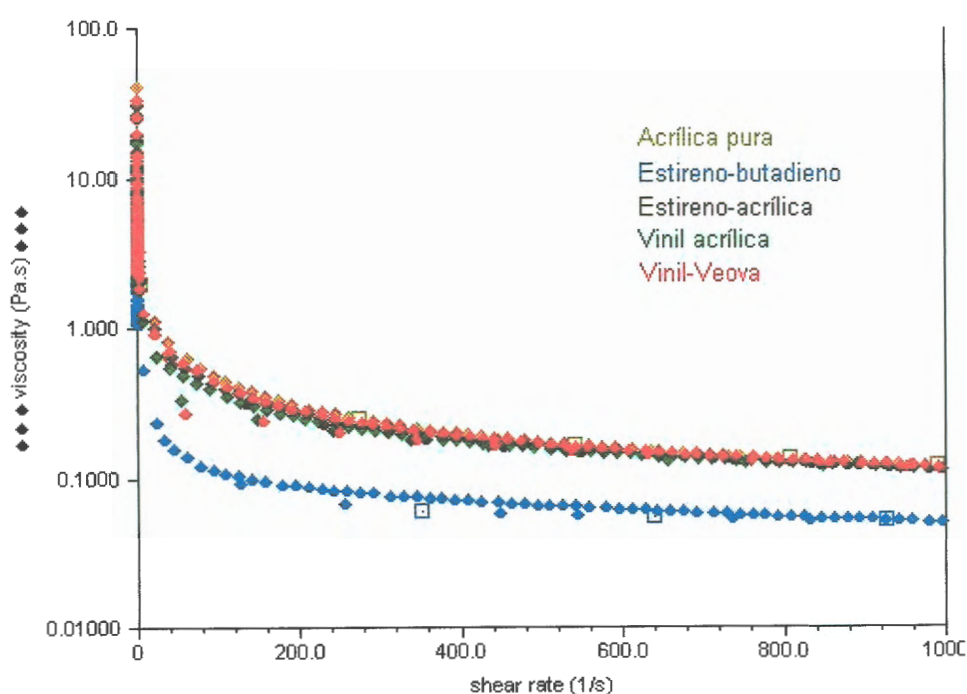


Figura 37 – Perfil reológico método *flow*

Segundo Maclay ⁽¹⁶⁾, valores de viscosidade de recuperação (que simulam a recuperação da estrutura da tinta após a aplicação) e tensão limite de escoamento mais baixos, favorecem o nivelamento, mas podem ocasionar respingos durante a aplicação. Isto ocorre porque o nivelamento e o escorrimento de uma tinta são características derivadas de fenômenos opostos entre si, ou seja, o nivelamento pressupõe viscosidade suficientemente baixa por período de tempo suficiente para que a superfície da tinta possa se tornar homogênea.

Em superfícies verticais, por sua vez, a viscosidade baixa pode ocasionar escorrimento ⁽⁵⁹⁾. A tensão limite de escoamento corresponde a tensão mínima que deve ser aplicada para gerar o fluxo, portanto, tintas com valores maiores de tensão limite irão escorrer menos, porém como contrapartida, terão maior dificuldade em nivelar. O valor de tensão limite ideal é aquele que é alto para evitar o escorrimento e ao mesmo tempo suficientemente baixo para favorecer o nivelamento. A partir dos dados da Tabela 10 pode-se supor que as tintas a base de estireno-butadieno e vinil-acrílica terão o melhor nivelamento, já que possuem os valores mais baixos de viscosidade de recuperação e tensão limite de escoamento, enquanto a tinta com menor tendência ao escorrimento é a acrílica pura, porque possui estes parâmetros com valores mais elevados.

O valor da tensão limite de escoamento em tintas a base de água é devido a formação de uma estrutura interna derivada da interação entre as partículas e o espessante. Na formulação das tintas deste estudo foi empregado espessante celulósico, cujo espessamento se dá pela formação de emaranhados que imobilizam as partículas. Quando submetido a uma força, estes emaranhados se alinham na direção do fluxo e se desfazem, levando a diminuição da viscosidade ^(72, 73, 74).

É possível observar também que há relação entre o tamanho de partícula das resinas e os valores medidos de viscosidade de recuperação e tensão limite de escoamento, conforme dados da Tabela 11. A viscosidade de recuperação e a tensão limite de escoamento aumentaram na medida em que o tamanho de partícula das resinas empregadas nas tintas diminuiu.

Tabela 11 – Tamanho de partícula, viscosidade de recuperação e tensão limite de escoamento.

	<i>Tamanho de partícula da resina (μm)</i>	<i>Viscosidade de recuperação (Pa.s)</i>	<i>Tensão limite de escoamento (Pa.s)</i>
Tinta estireno-butadieno	0,25	11	0,56
Tinta vinil-acrílica	0,20	25	1,40
Tinta vinil-Veova	0,17	32	1,75
Tinta estireno acrílica	0,13	31	2,10
Tinta acrílica pura	0,09	41	2,80

O tamanho de partícula da resina e dos pigmentos, bem como a concentração de sólidos são fatores que afetam a reologia da tinta. De acordo com Maclay ⁽¹⁶⁾, uma molécula de metilcelulose estendida terá, em média, 0,42 μm de comprimento. Estas moléculas de metilcelulose irão ligar as moléculas adjacentes ou partículas de pigmentos produzindo uma distância suficientemente pequena entre as partículas. Obviamente, o decréscimo da concentração das partículas irá resultar em aumento da distância entre partículas dificultando a formação de pontes pelo espessante celulósico. Assim, a uma concentração em volume constante, como no caso das experiências avaliadas, a distância entre partículas de um sistema com partículas menores será menor do que no caso de partículas maiores. Este fator, além da maior área superficial das partículas menores, favorece a formação de pontes entre moléculas, afetando a tensão limite de escoamento, resultando em maior tensão limite de escoamento para as tintas com tamanho de partícula de látex e pigmentos menores. Considerando que nas tintas em estudo o tamanho de partícula de pigmentos e cargas é uma constante, pois foram utilizados os mesmos tipos e teores na formulação de todas as tintas, pode-se afirmar que a variação observada na tensão limite de escoamento está relacionada com a diferença de tamanhos de partícula da resina.

As Figuras 38 e 39 mostram as curvas de perfil reológico obtidas a partir do método de *creep*, apresentando a deformação sob tensão constante e posterior recuperação das tintas em função do tempo após a retirada da tensão em 60 segundos. Na Figura 38 são mostradas todas as tintas no mesmo gráfico e na Figura 39 a tinta com estireno-butadieno foi excluída para permitir melhor visualização entre as demais tintas.

A observação dos gráficos demonstra que a tinta com maior deformação com tensão constante é a estireno-butadieno, porém não há recuperação do estado inicial quando a tensão cessa, ou parte dele, caracterizando uma estrutura interna da tinta pouco elástica. O comportamento viscoelástico das tintas é melhor visualizado através do método *oscillation*, cujas curvas com o módulo elástico G' e o módulo de dissipação G'' versus frequência para cada tinta são apresentados nas Figuras 40 a 44.

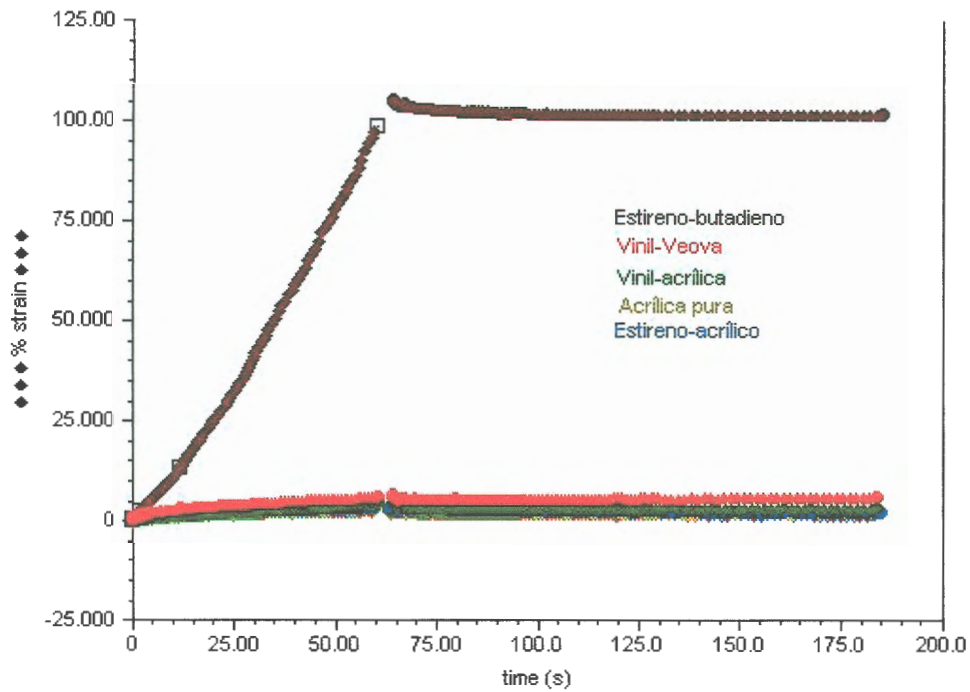


Figura 38 - Perfil reológico método *creep*

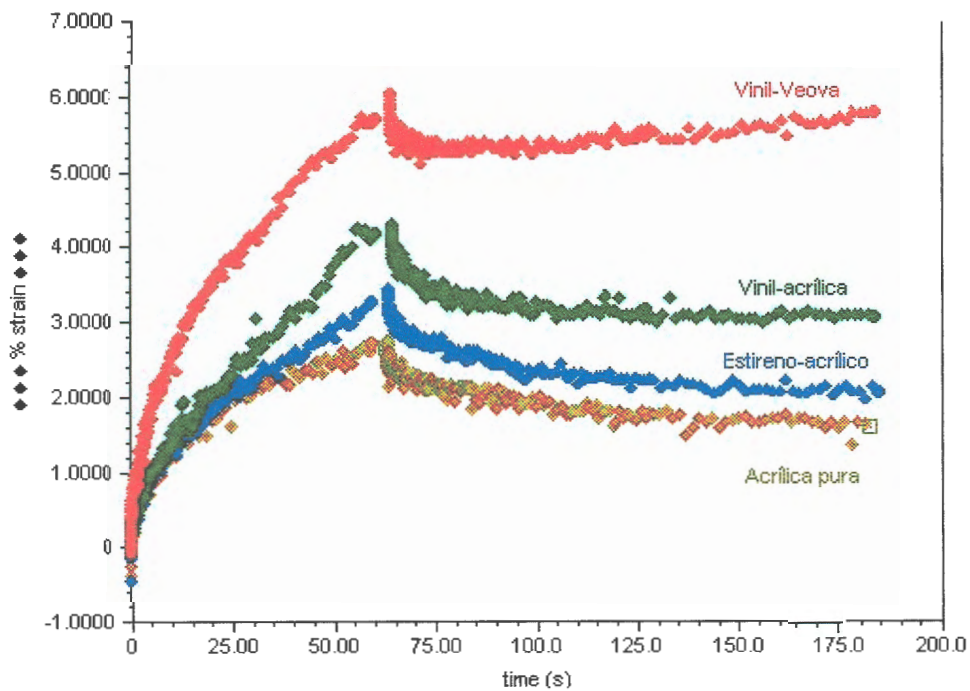


Figura 39 - Perfil reológico método *creep*

Segundo Davey ⁽⁷⁵⁾, elasticidade de um fluido é a deformação de caráter reversível, causada pela aplicação de um cisalhamento. Tintas com pouca elasticidade apresentam respingo durante a aplicação a rolo e imperfeições no filme ^(56, 59).

O resultado do método *oscillation* para a tinta estireno-butadieno é mostrado Figura 44, onde se percebe a predominância do módulo de dissipação G'' sobre o módulo de elasticidade G' , ou seja, predomina o comportamento viscoso sobre o elástico, também observado na curva de *flow*. A predominância de G'' sobre G' na curva de varredura de frequência também significa menor estabilidade, ou seja, maior tendência à sedimentação e separação de fases.

Na Figura 39, e em ordem crescente de elasticidade, tem-se as tintas preparadas com as resinas vinil-Veova, vinil-acrílica, estireno-acrílica e acrílica pura, cuja recuperação do estado inicial é parcial, caracterizando estruturas mais elásticas. Neste caso, parte da energia estocada durante a deformação é usada na recuperação, caracterizando a porção elástica dos materiais avaliados. No final, uma deformação permanece, caracterizando a energia perdida como calor (processo irreversível) e caracterizando a porção viscosa. As Figuras 40 a 43 apresentam os perfis reológicos pelo método *oscillation* das tintas, observando-se a predominância do módulo G' sobre G'' . As tintas a base de resina vinil-Veova, vinil-acrílica e estireno-acrílica apresentam cruzamento das curvas dos módulos ao longo da faixa de frequência, caracterizando inversão no comportamento elástico-viscoso, demonstrando menor elasticidade do que a tinta a base de resina acrílica pura, onde G' predomina em todo o intervalo. A predominância de G' indica boa estabilidade. No gráfico da Figura 39 gráfico se observa que os pontos iniciais estão com registro de deformação levemente abaixo de zero. Estes pontos são desconsiderados na análise, pois contém o erro referente ao início da medida.

Na medida em que elasticidade estrutural aumenta, aumenta a coesão entre os componentes da tinta havendo maior recuperação da estrutura após a aplicação. Este comportamento conduz a uma menor tendência ao escorrimento, uma vez que a coesão dos componentes se opõe à força gravitacional, responsável pelo escorrimento. Por outro lado, o nivelamento, que é um fenômeno relacionado à tensão superficial, tende a ser prejudicado se a estruturação interna da tinta for elevada, pois ela oferecerá resistência ao espalhamento, podendo deixar marcas na aplicação ou provocar defeitos no filme de tinta seca.

Além disto, uma tinta com maior coesão estrutural demonstra a tendência a transferir grandes quantidades de tinta na aplicação, ter menor sedimentação e

sinerese (separação de fases). Estas características também podem indicar maior tixotropia ⁽⁵⁹⁾. Por outro lado, a baixa estruturação ocasiona aplicações com respingos e recuperações lentas indicam a predominância de comportamento viscoso, o que pode produzir aplicações com escorrimento.

Através dos resultados apresentados é possível observar que as curvas de *flow*, *creep* e *oscillation* estão coerentes entre si em relação aos resultados obtidos.

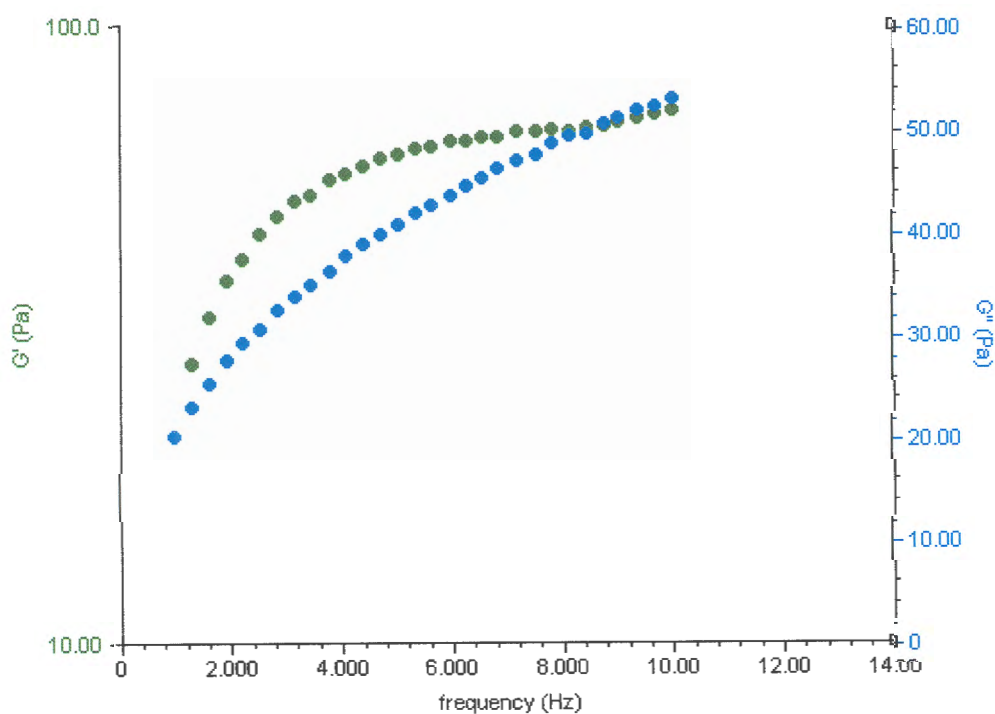


Figura 40 – Perfil reológico método *oscillation* para a tinta a base de resina vinil-acrílica

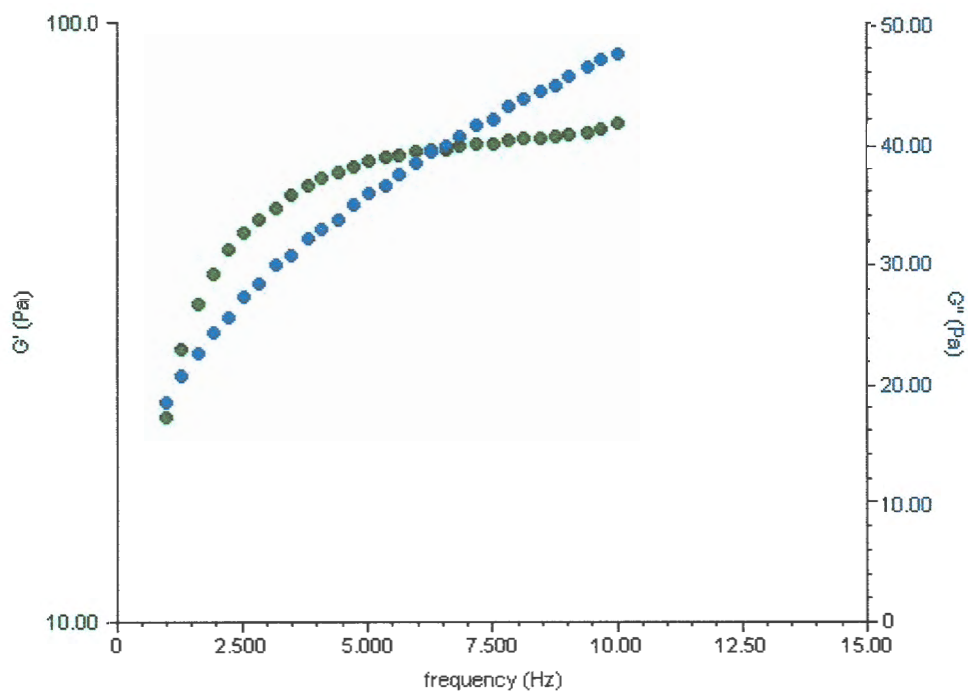


Figura 41 – Perfil reológico método *oscillation* para a tinta a base de resina vinil-Veova

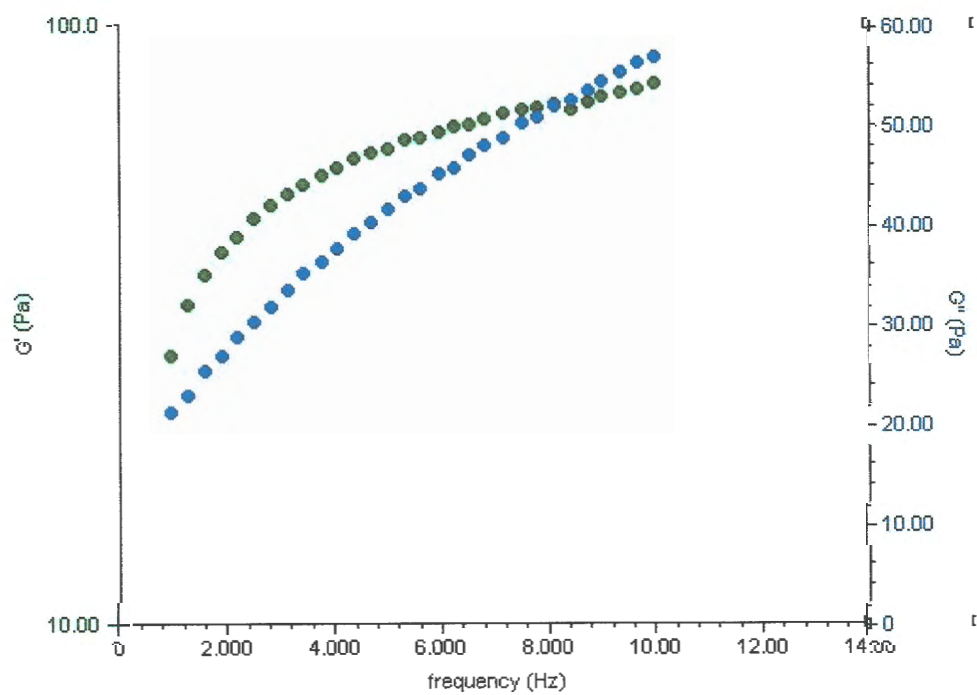


Figura 42 – Perfil reológico método *oscillation* para a tinta a base de resina estireno-acrítica

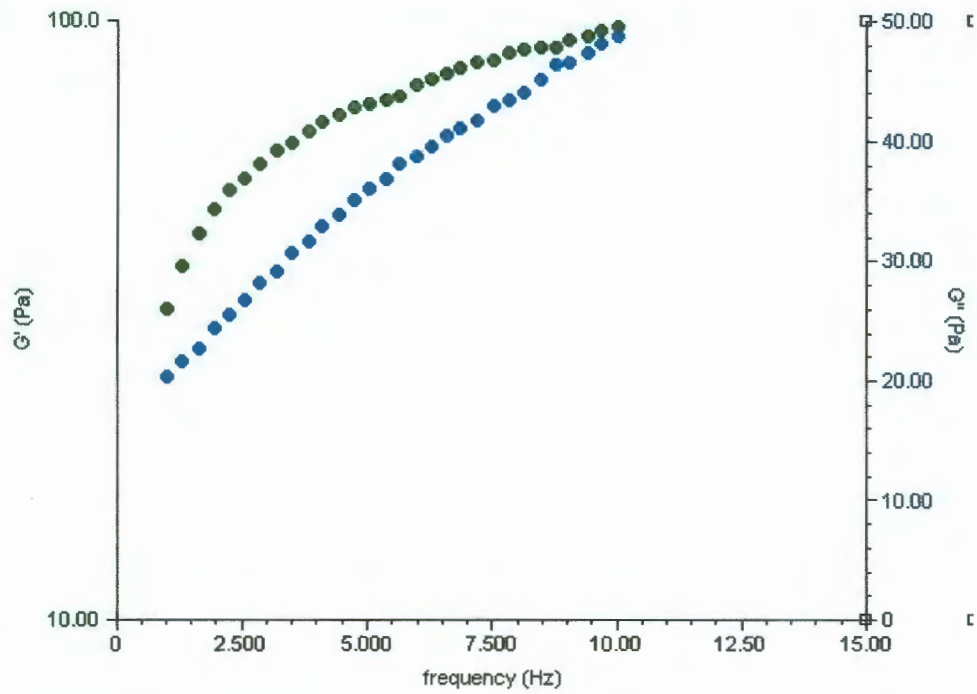


Figura 43 – Perfil reológico método *oscillation* para a tinta a base de resina acrílica pura

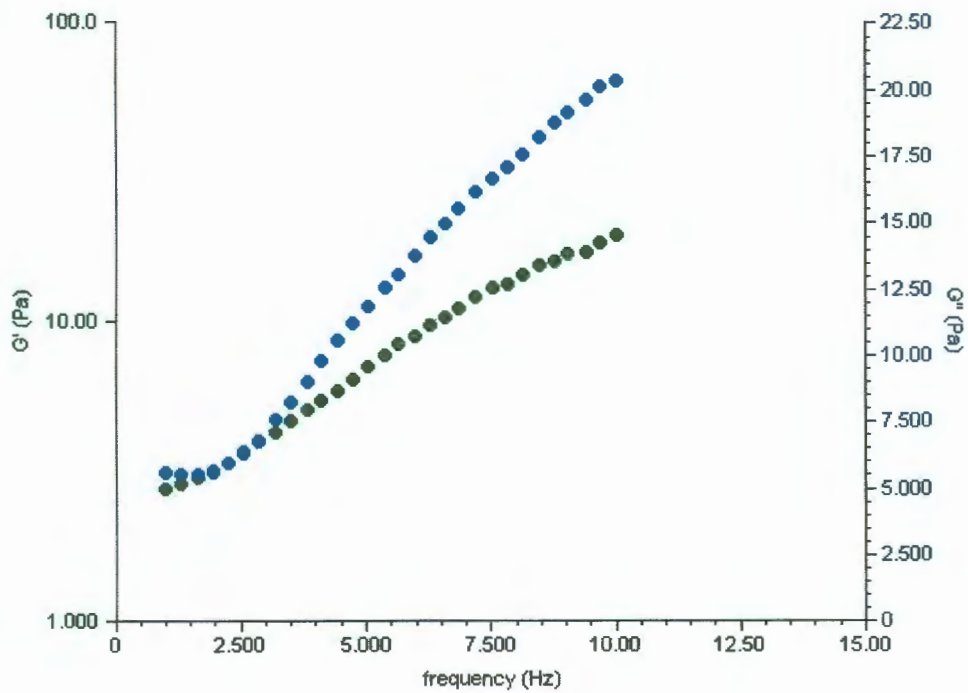


Figura 44 – Perfil reológico método *oscillation* para a tinta a base de resina estireno-butadieno

4.2.4 Análise Dinâmico Mecânica

As propriedades viscoelásticas das tintas foram avaliadas pela técnica de DMA, cujos resultados para cada uma das tintas produzidas é apresentado nas Figuras 45 a 49.

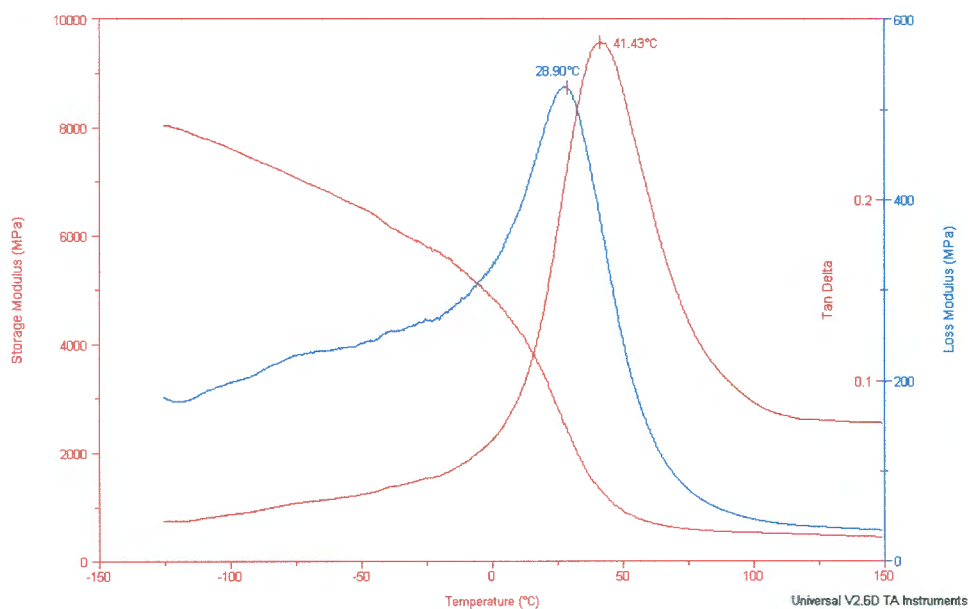


Figura 45 – Análise dinâmico mecânica para a tinta a base de resina acrílica pura

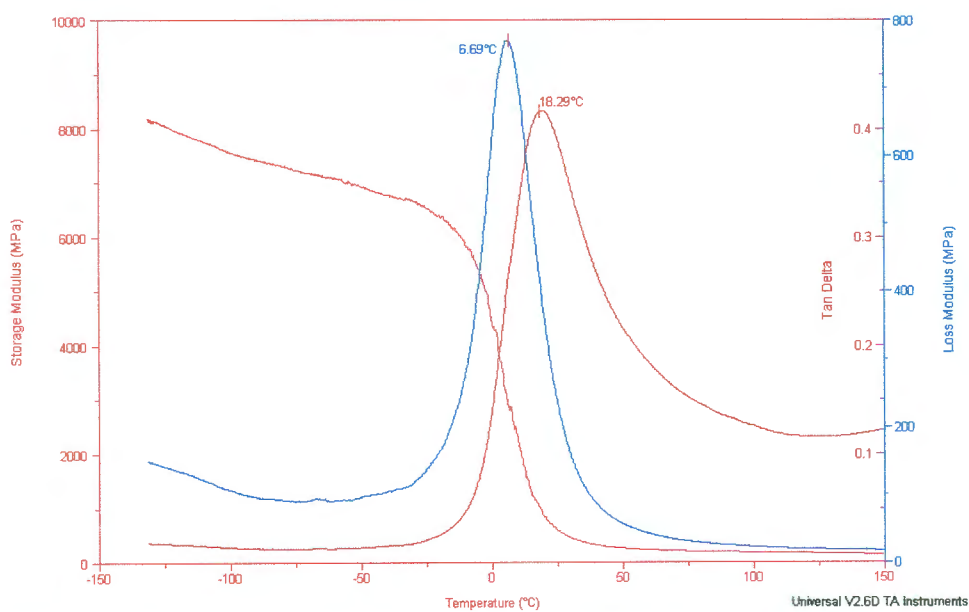


Figura 46 – Análise dinâmico mecânica para a tinta a base de resina estireno-butadieno

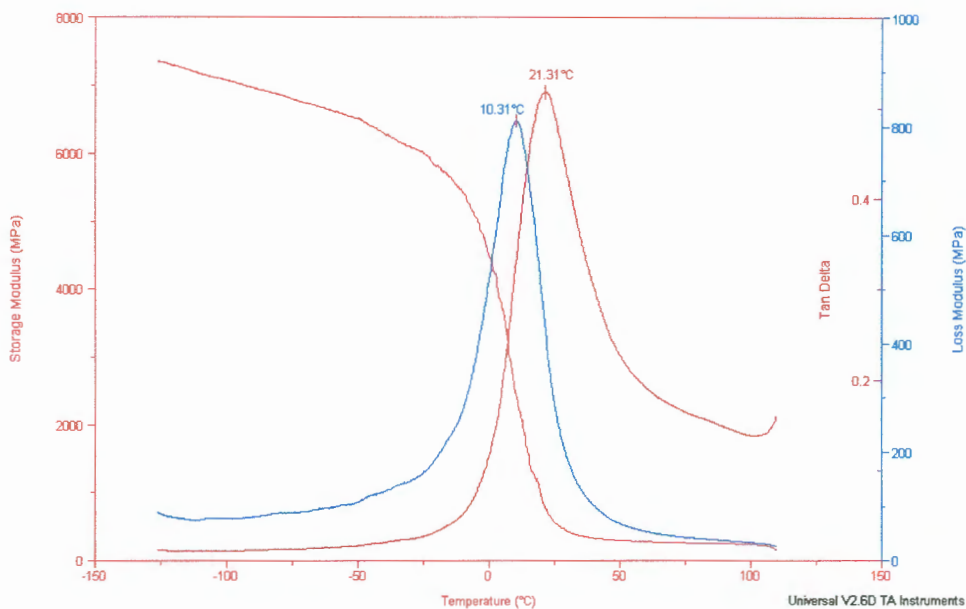


Figura 47 – Análise dinâmico mecânica para a tinta a base de resina vinil-acrúlica

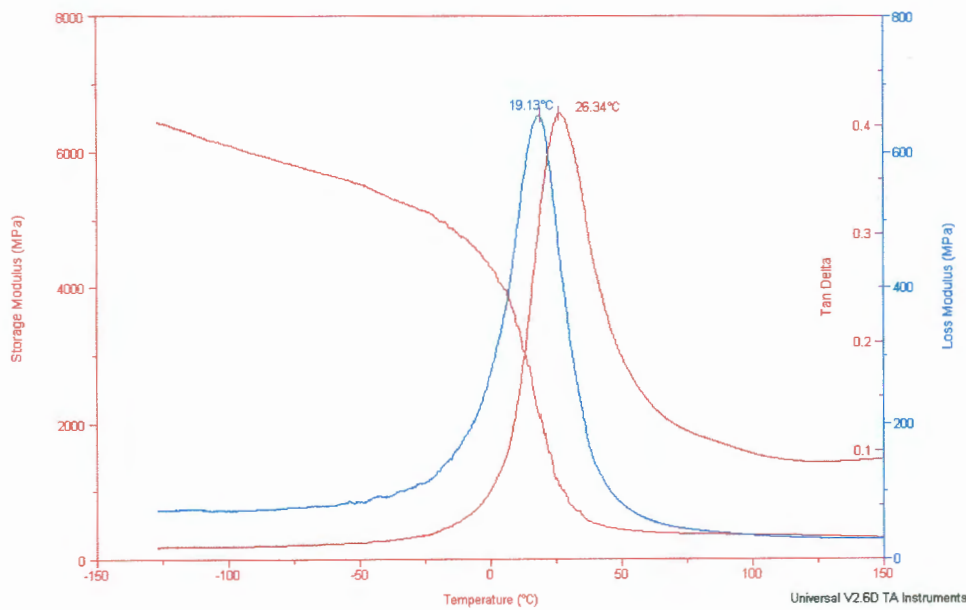


Figura 48 – Análise dinâmico mecânica para a tinta a base de resina estireno-acrúlica

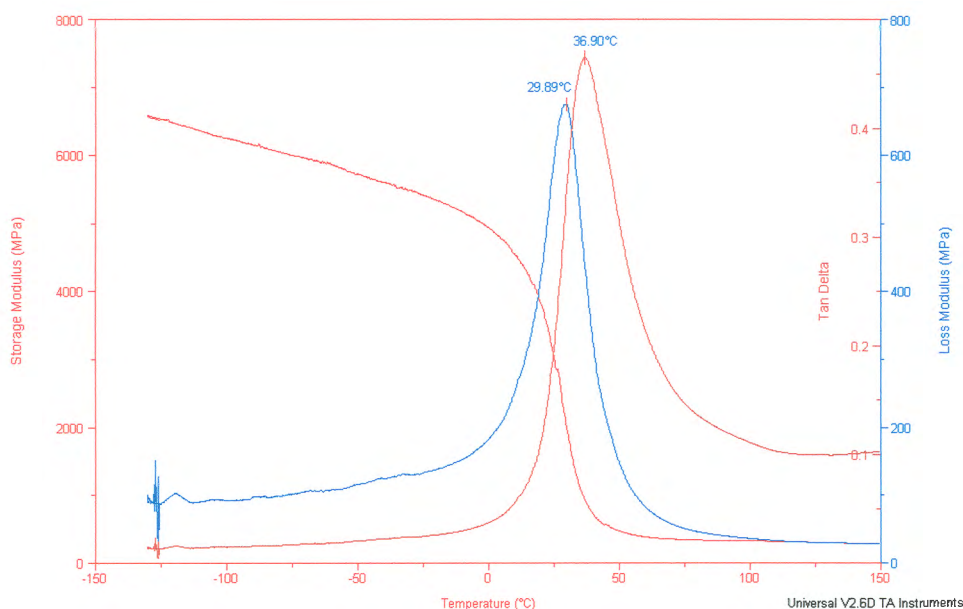


Figura 49 – Análise dinâmica mecânica para a tinta a base de resina vinil-Veova

Através destes gráficos observa-se que as tintas a base de resina estireno-butadieno e vinil-acrílica são as que apresentaram o início da região plástica em temperaturas inferiores às demais tintas. As tintas cuja temperatura para passagem da região elástica para a plástica são superiores são a acrílica pura e a vinil-Veova, ou seja, estas tintas podem ser consideradas as mais resistentes na faixa de temperatura avaliada. As propriedades mecânicas neste caso estão associadas tanto a fatores estruturais como a T_g , como os fatores relacionados com a formação do filme, onde observa-se nos resultados apresentados anteriormente que estas resinas apresentaram, nos testes práticos, resultados de lavabilidade e porosidade que indicam boa formação de filme dentre as resinas comparadas.

Nas Figuras 50 e 51 respectivamente, são apresentados os gráficos dos módulos de perda e de armazenamento em função da temperatura em um mesmo gráfico para as tintas e na Figura 52 é apresentada a curva de tangente de perda das tintas em função da temperatura. Conforme comentado anteriormente, quanto menor o valor de $\tan\delta$, mais rígido pode ser considerado o material.

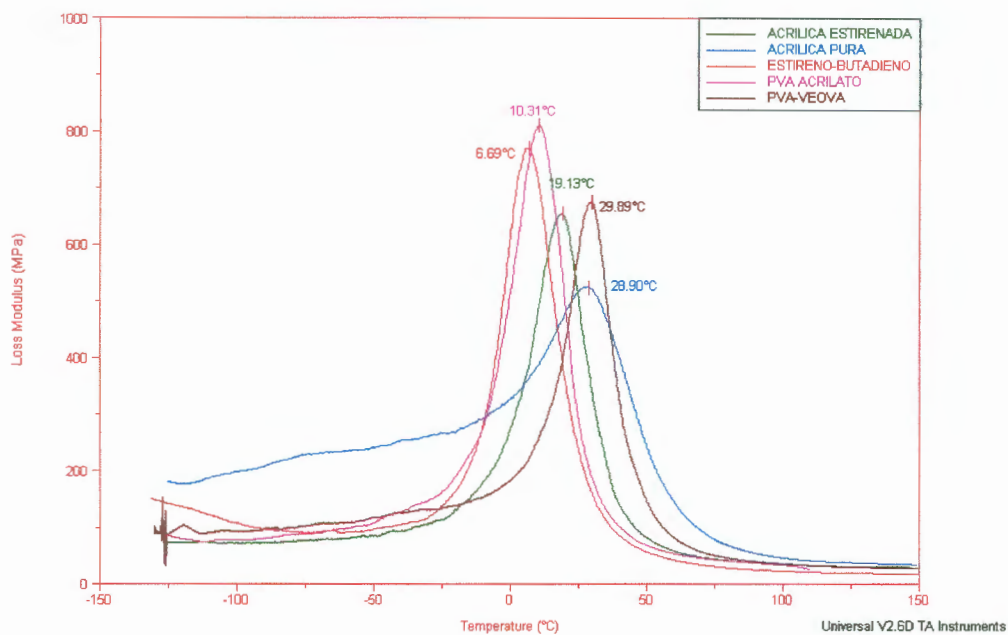


Figura 51 – Análise dinâmico mecânica: gráfico comparativo do módulo de perda das tintas

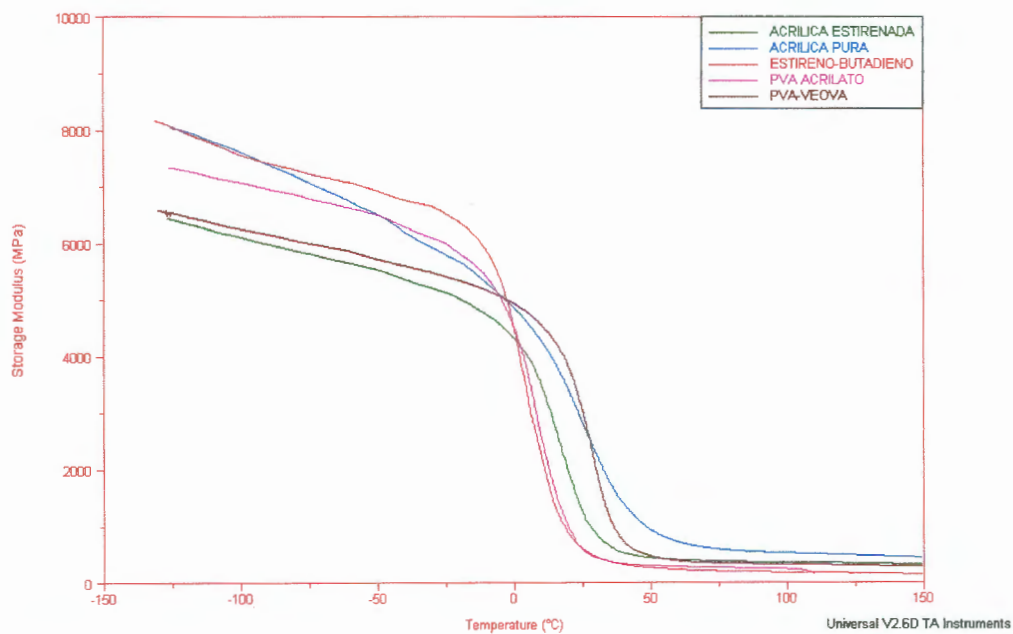


Figura 52 – Análise dinâmico mecânica: gráfico comparativo do módulo de armazenamento das tintas

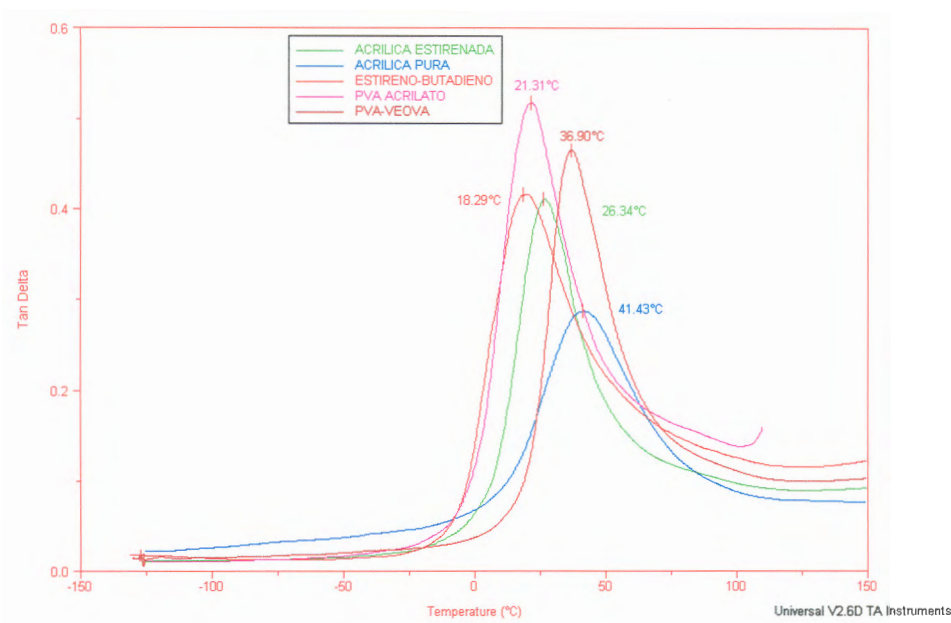


Figura 53 – Análise dinâmico mecânica: gráfico comparativo de $\tan\delta$ das tintas

Assim, a observação da Figura 52 mostra que, na região entre 0 e 50 °C a tinta que apresenta valor de $\tan\delta$ menor é a tinta a base de resina acrílica pura. O maior valor $\tan\delta$ é da tinta com a resina vinil-acrílica. A partir destas informações, conclui-se que as tintas com menor rigidez são a base de resina vinil-acrílica e a mais rígida a base de resina acrílica pura.

Este comportamento também é visualizado na Figura 53, que apresenta a curva de tensão x deformação destas tintas a 30°C. Neste gráfico é possível observar que a tinta com resina acrílica pura demanda a maior tensão para a ruptura, com a menor deformação, caracterizando o sistema mais rígido na comparação. Já a resina vinil-acrílica obteve a maior deformação com nível de tensão baixo quando comparada às demais tintas.

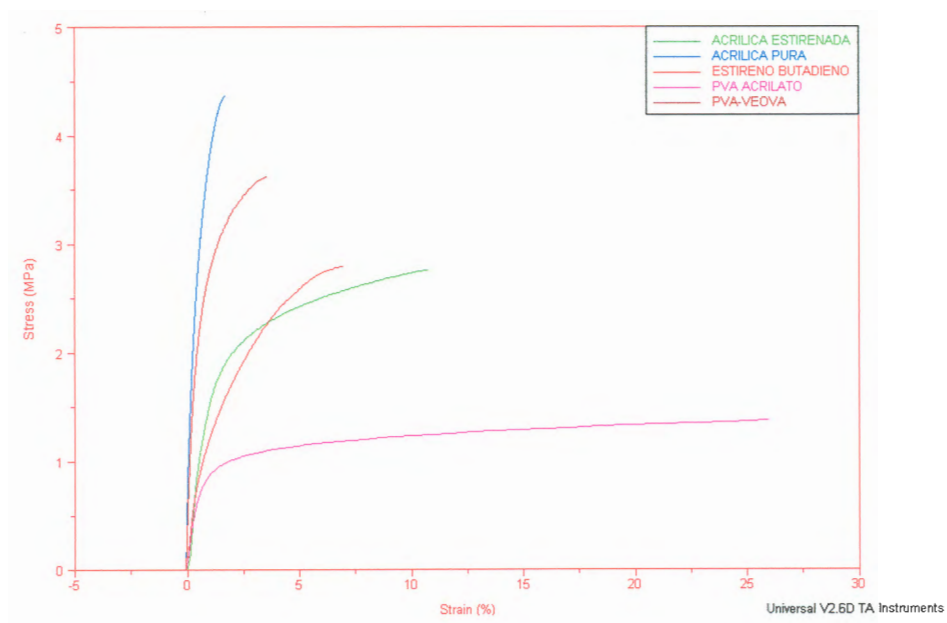


Figura 53 – Análise dinâmico mecânica: comparativo tensão versus deformação das tintas a 30°C.

5 CONCLUSÕES

A análise dos resultados permite obter as seguintes conclusões:

- ✓ As propriedades das resinas influenciaram decisivamente nas características das tintas produzidas a partir das mesmas.
- ✓ A avaliação da composição monomérica, TMFF, Tg, tamanho de partícula, além dos demais testes, foi fundamental para a caracterização das resinas e para o entendimento dos resultados obtidos nas tintas.
- ✓ A temperatura de transição vítrea (Tg) e a TMFF são influenciadas pelos mesmos fatores estruturais da resina.
- ✓ O ensaio de DMA realizado com as resinas vinílicas demonstra que a resina vinil-acrílica apresenta menor resistência a deformação em relação a vinil-Veova.
- ✓ Nas tintas foi possível evidenciar que na medida em que o tamanho de partícula das resinas diminui, houve aumento no número de ciclos no teste de resistência à abrasão úmida e decréscimo na porosidade do filme formado, demonstrando a influência do tamanho de partícula da resina no processo de formação do filme (coalescência).
- ✓ A relação entre a Tg e a porosidade não foi evidenciada neste estudo e atribui-se isto a presença dos coalescentes na tinta.
- ✓ Nas tintas avaliadas é possível observar que o aumento da Tg das resinas também contribui para que se obtenha melhores resultados no teste de abrasão úmida, em função da maior resistência mecânica conferida a tinta.
- ✓ Observou-se relação direta entre o tamanho de partícula da resina empregada na tinta e a cobertura, ou seja, as resinas acrílicas, cujo tamanho de partícula é menor, apresentaram menor cobertura em relação às vinílicas, de tamanho de partícula maior.
- ✓ O perfil reológico das tintas pelo método de *flow* demonstra que a transferência das tintas a base de resinas vinílicas e acrílicas ficou semelhante, tendo somente a tinta a base de resina estireno-butadieno apresentado resultados de transferência inferior aos demais, de acordo com as medidas da viscosidade de alto cisalhamento.
- ✓ Ainda pelo método de *flow* é possível concluir que as tintas a base de estireno-butadieno e vinil-acrílica terão nivelamento melhor quando comparadas as

demais. A tinta com menor tendência ao escorrimento é a formulada com resina acrílica pura.

- ✓ Foi observada relação inversa entre o tamanho de partícula das resinas e os valores medidos de viscosidade de recuperação e tensão limite de escoamento.
- ✓ Pelo método *creep* de avaliação de perfil reológico observa-se que a tinta com maior deformação com tensão constante é a tinta a base de estireno-butadieno. Porém, a pequena recuperação em relação ao estado inicial demonstra que a estrutura interna desta tinta é pouco elástica. Este resultado também é observado na curva de perfil reológico obtido pelo método *oscillation*, em que há a predominância do módulo de dissipação sobre o módulo de elasticidade. A predominância de G'' sobre G' indica tendência à sedimentação.
- ✓ As demais tintas apresentaram recuperação parcial do estado inicial pelo método de *creep*, caracterizando estruturas internas com maior elasticidade. Pelo método *oscillation* G' predomina sobre G'' em quase todo o intervalo de frequência para as tintas produzidas com resina vinil-acrílica, vinil-Veova e estireno-acrílica e em todo o intervalo na tinta com resina acrílica pura. Este resultado também demonstra a melhor estruturação destas tintas, em especial mostrando que a tinta com resina acrílica pura tem a tendência a ter a melhor estabilidade, pior nivelamento e sem ocorrência de escorrimento.
- ✓ As curvas de *flow*, *creep* e *oscillation* conduziram a resultados coerentes entre si para as tintas avaliadas.
- ✓ A análise de DMA mostra que as tintas preparadas com resina acrílica pura e vinil-Veova são as mais resistentes mecanicamente na faixa de temperatura estudada, concordando com os resultados de abrasão úmida e porosidade que indicam que estas tintas apresentam uma formação de filme (integridade) superior as demais e com o resultado de T_g das respectivas resinas.
- ✓ Através do valor de $\tan\delta$ e da curva tensão versus deformação, conclui-se que as tintas com maior elasticidade são as tintas formuladas a base de resina vinil-acrílica e vinil-Veova e a mais rígida a tinta formulada com a resina acrílica pura.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desempenho final de uma tinta depende da combinação de todos os ingredientes presentes na formulação e também de sua interação.

O presente estudo enfocou somente a influência do tipo de resina na formulação, portanto, outros trabalhos podem ser realizados enfocando o efeito da variação da quantidade de resina, bem como o efeito da variação de tipos e/ou teores de cargas e pigmentos.

Também o estudo de tipos e/ou teores de determinados aditivos, como espessantes e coalescentes por exemplo, são de interesse para a indústria de tintas na otimização de seus produtos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FAZENDA, J.M.R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. Volumes 1 e 2. 2ª ed. São Paulo: Abrafati, 1995.
2. PINEIRO, R.E.; HIMICS, R.J. Coatings problems and solutions associated with pigment agglomerate size reduction. **Journal of Coatings Technology**, Blue Bell, v. 68, n. 857, p 117-120, June 1996.
3. GRAYSTONE, J. The vital role of additives. **Polymer Paint Colour Journal**, Surrey, v 191, n 4419, p 17-20, Feb. 2002.
4. MARTENS, C. R. **Emulsion and water-soluble paints and coatings**. New York: Reinhold, 1964, 160 p.
5. MCDONALD, P.J. Part I: Latex Components – A practical approach to understanding latices. **Modern Paint and Coatings**, New York, v. 75, n. 3, p 28-32, Mar. 1985.
6. KONDEKAR, N.R. Recent developments in styrene-butadiene rubber latex and their applications in surface coatings. **Paint India**, Bombay, v. 46, n. 4, p 23-28, Apr. 1996.
7. FAZANO, C.A.T.V. **Tintas: métodos de controle de pintura e superfície**. 3ª ed. São Paulo: Hemus, 1986, 321 p.
8. LESTARQUIT, B. Formulating cost-effective decorative paints. **Paint & Ink International**, Surrey, v. 7, n. 2, p 2-6, June 1994.
9. BOLETIM TÉCNICO SHELL CHEMICALS. **Part 1: An introduction to Veova monomers e Part 2: Introduction to general principles of emulsion paints**, 29 p.
10. TERUYA, M.A. **Tecnologia de polímeros em emulsão e suas aplicações**. Curso de extensão, 1995, 126 p.
11. NICHOLSON, J.W. Film formation by emulsion paints. **Surface Coatings International**, Wembley, v. 72, n. 12, p 475-477, Dec. 1989.
12. VERKHOLANTSEV, V. V. Additives for latex paints: direct and side effects. **European Coatings Journal**, Hannover, n 6, p 62-69, June 2001.
13. KONDEKAR, N. R. Applications of polymer emulsions for water-based paints. **Paint India**, Bombay, v. 43, n. 6, p 42-44, June 1993.
14. SILVA, A.L.C.; PONZETTO, E.; ROSA, F. Tensoativos: conceitos gerais e suas aplicações em tintas. **Paint & Pintura**, São Paulo, v. 7, n. 57, p 80-84, May 2002.
15. BOLETIM TÉCNICO SHELL CHEMICALS. **Principles of design and manufacture of Veova/(meth)acrylate latices**, 15 p, June 1993.

16. MCLAY, W.N. Synthetic latices and their use in water-based paints. **Journal of Paint Technology**, Blue Bell, v. 39, n. 506, p 156-167, Mar. 1967.
17. SHOLTEN, H. P. H.; WESTRENEM, W. J. V. Cardura and Veova: your partners in binder design. **Polymer Paint Colour Journal**, Surrey, v. 180, n. 4272, p 670-681, Nov. 1990.
18. WALKER, F. H. Fundamentals of polymer chemistry III. **Journal of Coatings Technology**, Blue Bell, v. 73, n. 914, p 67-70, Mar. 2001.
19. FORTE, M. M. C. **Apostila Relação Estrutura Propriedades Polímeros**, PPGEM.
20. PRIOR, R. A. et al. Statistical studies of branched ester latex and paint properties. **Progress in Organic Coatings**, New York, n. 29, p 209-224, 1996.
21. CHICAGO SOCIETY FOR COATINGS TECHNOLOGY. **An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry**. 4th ed. Philadelphia: FSCT, 1991, 896 p.
22. NOOTENS, C. The versatility of branched vinyl esters. **European Coatings Journal**, Hannover, n. 1-2, p 62-63, Jan.-Fev. 2002.
23. GUARÇONI, G. M.; TILANUS, P. J. Veova e cardura: novidades da Shell Química Brasil. **Tintas e Vernizes**, São Paulo, p 16-19, Mar. 1992.
24. LINCKX, M. M. C. P.; SCHOLTEN, H. P. H. Veova 9/(meth)acrylates: a new class of emulsions copolymers. **Surface Coatings International**, Wembley, v. 77, n. 3, p 107-112, Mar. 1994.
25. DECOCQ, F. et al. Recent developments in the production of high quality vinyl ester acrylic based latices. **Paint & Coatings Industry**, Michigan, v. 14, n. 4, p 56-70, Apr. 1998.
26. HENDRICKX, H.; NOOTENS, C. Special co-monomers for solvent free decorative paints. **European Coatings Journal**, Hannover, n. 6, p 28-35, June 2001.
27. SCHWARTZ, M.; KOSSMANN, H. Copolímeros acrílicos e acrílicos estirenicos. **Paint & Pintura**, São Paulo, v. 3, n. 18, p 36-45, agosto 1998.
28. BROCK, T.; GROTEKLAAS, M.; MISCHKE, P. Basics of acrylic resins. **European Coatings Journal**, Hannover, n. 4, p 171-173, Apr. 2001.
29. WINNIK, M. A.; WANG, Y.; HALEY, F. Latex film formation at the molecular level: the effect of coalescing aids on polymer diffusion. **Journal of Coatings Technology**, Blue Bell, v. 64, n. 811, p 51-61, Aug. 1992.
30. NICHOLSON, J. W. Recent developments in understanding film-formation by latex paint. **Pigment and Resin Technology**, London, v. 26, n. 3, p 161-164, Mar. 1997.

31. DUARTE, M. Z. F et al. Agentes de coalescência para emulsões acrílicas e vinílicas para tintas. **Tintas e Vernizes**, São Paulo, v. 34, n. 144, p 22-31, Nov. 1994.
32. MORI, M. N. Dowanol série P – éteres de glicol derivados do óxido de propeno como agentes de coalescência em tintas base água. **Paint & Pintura**, São Paulo, v. 2, n. 7, p 46-50, Mar.-Apr. 1997.
33. ROBE, G. R.; MITCHELL, J. M. Making the transition: coalescing aids for latex paints. **Paint & Coatings Industry**, Michigan, v. 16, n. 3, p 68-73, Mar. 2000.
34. DILLON, W.E.; MATHERSON, D.A.; BRADFORD, E. B. Sintering of synthetic latex particles. **Journal of Colloid Science**, New York, v. 6, p 108-117, June 1951.
35. ECKERSLEY, S. T.; RUDIN, A. Mechanism of film formation from polymer latexes. **Journal of Coatings Technology**, Blue Bell, v. 62, n. 780, p 89-98, Jan. 1990.
36. BROWN, G. L. Formation of films from polymers dispersions. **Journal Polymer Science**, New York, v. 22, p 423, 1956.
37. IMOTO, T. The mechanism of film formation of emulsions. **Progress in Organic Coatings**, New York, v. 2, n. 3, p 193-205, June 1974.
38. VOYUTSKII, S. S. Autoadhesion and adhesion of high polymers. **Polymer Rev**, New York, n. 4, p 63-88, Jan. 1963.
39. HARE, H. H. **Protective Coatings – Fundamentals of chemistry and composition**. Pittsburg: Technology Publishing Company, 1994, 514 p.
40. RANDALL, D. Recent advances in coalescing solvents for waterborne coatings. **Polymer Paint Colour Journal**, Surrey, v. 188, n. 4405, p 12-15, June 1998.
41. GUTHRIE, D. H.; CZEREPINSKI, R. Evaluation of coalescing agents for industrial latex – Part I. **American Paint & Coatings Journal**, St. Louis, v. 72, n. 2, p 37-45, July 1987.
42. SMITH, R. L. Selection of coalescing aids for emulsion coatings. **American Paint & Coatings Journal**, St. Louis, v. 75, n. 40, p 36-40, Mar. 1991.
43. ANWARI, F. et al Changes in hiding during latex film formation part III: effect of coalescent level and latex particles. **Journal of Coatings Technology**, Blue Bell, v. 64, n. 804, p 79-86, Jan. 1992.
44. WOLFANG, G. Generation coalescing agents for industrial acrylic latices. **Modern Paint and Coatings**, New York, v. 78, n. 6, p 40-48, June 1988.
45. BRADFORD, E. B.; WANDERHOFF, J. W. **Journal of Macromolecular Science**, New York, p 671, Apr. 1972.

46. KAN, C. S. Role of particle size on latex deformation during film formation. **Journal of Coatings Technology**, Blue Bell, v. 71, n. 896, p 89-97, Sept. 1999.
47. VANDEZANDE, G. A.; RUDIN, A. Film formation of vinyl acrylic latexes: effects of surfactant type, water and latex particle size. **Journal of Coatings Technology**, Blue Bell, v. 68, n. 860, p 63-73, Sept. 1996.
48. MASON, G. Br. **Polymer Journal**, n. 5, p 101, May 1973.
49. AASSER, M. S.; ROBERTSON, A.A. Film formation of latexes. **Journal of Paint Technology**, Blue Bell, v. 47, p 50-53, Dec. 1975.
50. MULVIHILL, J.; FOUSSAINT, A.; WILDE, M. D. Onset, follow up and assessment of coalescence. **Progress in Organic Coatings**, New York, v. 30, p 127-139, Mar. 1997.
51. BUTT, H. J.; KURAPKA, R. Surface structure of latex films, varnishes and paint films studied with atomic force microscope. **Journal of Coatings Technology**, Blue Bell, v. 67, n. 848, p 101-107, Sept. 1995.
52. KREVELEN, D. W.; HOFTYZER, P.J. **Properties of polymers – correlation with chemical structure**. New York: Elsevier, 1972, 427 p.
53. HILL, W. Structure/properties relationship of termoset coatings. **Journal of Coatings Technology**, Blue Bell, v. 64, n. 808, p 29-41, May 1992.
54. TA INSTRUMENTS. **Thermal Analysis e Rheology Operator's Manual**, 2000.
55. WHITTINGSTALL, P. Paint evaluation using rheology. **CD-ROM Thermal Analysis & Rheology TA Instruments**.
56. BOHLIN INSTRUMENTS Importance of rheological measurements in the coatings industry. **Paint & Resin Issue**, New Jersey, v. 64, n. 4, p 8-9, Apr. 1994.
57. VAN DOREN, R. E.; REYNOLDS, W. A. Basic rheology of coatings. **Paint & Coating Industry**, Michigan, v. 14, n. 10, p 228-238, Oct. 1998.
58. VERKHOLANTESEV, V. V. Rheology of paints and applications. **European Coatings Journal**, Hannover, n. 6, p 48-55, June 1999.
59. DUTRA, V.; GALUSCHKA, L. Estudo sobre reologia. **Relatório Técnico Tintas Renner n. 1318**, out. 1996.
60. HARE, C. H. Paint flow and rheology: the necessity of balance. **Journal of Protective Coatings & Linnings**, Pittsburgh, v. 18, n. 3, p 77-92, Mar. 2001.
61. RODRIGUES, J. C. Reologia e espessantes associativos. **Boletim Basf**, 1999.

62. SARKAR, N.; LALK, R. H. Rheological correlations with the application properties of latex paints. **Journal of Paint Technology**, Blue Bell, v. 46, n. 590, p 29-34, Mar. 1974.
63. BAUMSTARK, R; COSTA, C; SCHWARTZ, M. Acrylic latex paints: a comparative study part II. **European Coatings Journal**, Hannover, n. 5, p 50-65, May 2001.
64. SCHWARTZ, M. Acrylic latex paints: a comparative study part I. **European Coatings Journal**, Hannover, n. 3, p 112-119, Mar. 2001.
65. SCHWARTZ, M.; ZHAO, C. MFFT of copolymer dispersions – comparative experience of acrylic/styrene copolymer for masonry paints. **European Coatings Journal**, Hannover, n. 12, p 34-41, Dec. 2000.
66. WIRTTY, S. **Efeito da natureza de coalescentes nas características de tintas preparadas com resinas acrílicas-estirenadas**. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Porto Alegre, 2001.
67. AMARO, M. C. C. Determinação do tamanho de partícula de dispersões aquosas por transmitância de luz. **Relatório Técnico Tintas Renner**, Apr. 1986.
68. DAVIES, M. A. S. The development of an accurate minimum film forming temperature instrument. **Pigment and Resin Technology**, London, v. 13, n. 6, June 1984.
69. MÜLLER, C. L.; IBIAS, I. G. B. Utilização do MFFT.bar. **Relatório Técnico Tintas Renner n. 1282**, 1996, maio 1996.
70. HUMMEL, D.O.; SCHOLL, F. **Atlas of Polymer and Plastics Analysis**. 2th ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1982.
71. KIRSCH, S. et al. Scrub resistance of highly pigmented paints – a study on abrasion mechanisms of different scrub techniques. **Progress in Organic Coatings**, New York, v. 43, p 99-110, Nov. 2001.
72. ROMANO, A.; TAMBUNINO, J. Using associative and associated thickeners in waterborne formulations. **Paint & Coatings Industry**, Michigan, ver v. 14, n. 6, p 84-90, June 1998.
73. BROCK, T.; GROTEKLAUS, M.; MISCKKE, P. Rheological additives. **European Coatings Journal**, Hannover, n. 9, p 36-40, Sept. 2000.
74. FILHO, A. L. B. Reologia de soluções aquosas de CMC – pseudoplasticidade. **Paint & Pintura**, São Paulo, v. 7, n. 61, p 102-104, June 2001.
75. DAVEY, A. Flow properties of fluid systems. **Surface Coatings International**, Wembley, v. 80, n. 7, p 329-339, July 1997.

76. BAUMSTARK, R; COSTA, C; SCHWARTZ, M. Comparative studies of acrylic paints. **Surface Coatings International**, Wembley, v. 87, n. 5, p 218-225, May 2004.

77. NEAG, C. M. Coatings Characterization by thermal analysis. **Paint and Coatings Testing Manual by TA Instruments**, p 842-864, 1995.