

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

**RESINAS POLIÉSTERES CARBOXIFUNCIONAIS PARA TINTA EM PÓ:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE CURA.**

Mariângela de Camargo

Porto Alegre
2002

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

**RESINAS POLIÉSTERES CARBOXIFUNCIONAIS PARA TINTA EM PÓ:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE CURA.**

Mariângela de Camargo
Química

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2002

Trabalho de doutorado realizado no laboratório de polímeros – LAPOL, do PPGEM, de julho de 1996 a fevereiro de 2002, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Área de concentração de Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – DEMAT/ EE / UFRGS

Banca Examinadora:

Dra. Maria Inês Miranda

Prof^a. Dra. Marly Maldaner Jacobi – IQ/UFRGS

Prof. Dr. Fernando Guaragna Martins – DQ/PUCRS

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo – DEQUI/UFRGS

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador do PPGEM

VALOR

IDÉIA

DEUS

AMOR

A Madalena C. Forte.
A Jorge, Pedro e Lucas Mibielli.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por permitir sentir a **VIDA** com grande abrangência, sentindo o amor no convívio com pessoas que durante momentos breves ou mais longos tornaram possível a realização desta tese.
- A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, em que, ao destacar nomes, sinto-me perdida entre tantos que gostaria de citar e quanto resumida devo ser.
- A **Jorge** , **Pedro** e **Lucas** Mibielli, pois a vida com vocês certamente se enquadra no modelo atômico de Thomson “o átomo é uma esfera uniforme carregada positivamente onde estão incrustados elétrons, num arranjo eletrostático estável.”
- A Esmeraldina, Sônia, Maria Helena, Alcides e Fernando por serem VIDA.
- A Marlene, Gesualda, Madalena, Mercedes, Goreti e Bianca que tornam minha VIDA mais suave e linda, especialmente, pelo amor.
- Às amigas e aos amigos que não nomearei, mas cujas amizades verdadeiras ou passageiras com certeza tiveram e têm importância vital em momentos oportunos de minha vida.
- A Anamélia Vasconcellos pela amizade significativa em minha vida.
- A Renner DuPont, em nome de Cenira Cristine Verona e Cesar Augusto Severo Rodrigues, pelo profissionalismo, apoio e gentileza.
- Aos colegas e amigos da ULBRA, pelo incentivo e amizade que reforça e me encoraja para seguir em frente.
- Aos colegas e amigos do LAPOL e LACOR, pelo companheirismo, bate-papo, cafezinho e apoio.
- A Carlos A. Ferreira, pela oportunidade e confiança depositada.
- À banca examinadora, pela participação e contribuição ao meu trabalho.
- Ao órgão financiador CNPQ/RHAE.
- À **VIDA**.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

(em anexo)

- METHODOLOGY TO EVALUATE POLYESTER RESINS USED IN POWDER COATINGS SYSTEMS

VIII Internacional Macromolecular Colloquium, Canela/RS, setembro de 1998

- DESENVOLVIMENTO DE RESINAS POLIÉSTERES CARBOXIFUNCIONAIS UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO DE TINTA EM PÓ PARA SISTEMA DO TIPO POLIÉSTER/TGIC

V CBPOL, Águas de Lindóia / SP, novembro de 1999

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 TIPOS DE TINTA EM PÓ	6
3.2 RESINAS TERMORRÍGIDAS PARA TINTA EM PÓ.....	8
3.3 COMPOSIÇÃO BÁSICA DE TINTAS EM PÓ TERMORRÍGIDAS.....	9
3.3.1 RESINAS	10
3.3.2 AGENTE DE CURA	11
3.3.3 PIGMENTOS E CARGAS	11
3.3.4 ADITIVOS E AGENTES NIVELANTES.....	12
3.4 CONTROLE DE QUALIDADE DE TINTAS EM PÓ.....	12
3.5 SISTEMA POLIÉSTER/TRIGLICIDILISOCIANURATO PARA TINTA EM PÓ.....	13
3.5.1 MONÔMEROS.....	13
3.5.1.1 POLIÁCIDOS.....	14
3.5.1.2 POLIÁLCOOIS.....	15
3.5.2 INFLUÊNCIA DOS MONÔMEROS NA COMPOSIÇÃO DO POLIÉSTER.....	16
3.5.3 TRIGLICIDILISOCIANURATO	18
3.5.4 CINÉTICA DA REAÇÃO DE CURA DE SISTEMAS POLIÉSTER/TGIC.....	20
3.5.4.1 MÉTODO KISSINGER	23
3.5.4.2 MÉTODO OSAWA.....	24
3.5.4.3 MÉTODO DA MEIA LARGURA.....	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 MATERIAIS	26
4.2 SÍNTESE DAS RESINAS POLIÉSTERES CARBOXIFUNCIONAIS	26
4.3 DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO TEÓRICA POLIÉSTER/TGIC	27
4.4 DETERMINAÇÃO DA FUNCIONALIDADE DA RESINA POLIÉSTER	28
4.5 FORMULAÇÃO DA TINTA EM PÓ SEM ADITIVOS.....	29
4.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	29
4.6.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	29
4.6.2 TERMOGRAVIMETRIA (TGA).....	30
4.6.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC).....	30
4.6.4 REÔMETRO CAPILAR	30

4.6.5	VISCOSÍMETRO I.C.I. CONE E PRATO	30
4.6.6	VISCOSÍMETRO GARDNER.....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS POLIÉSTERES.....	32
5.2	INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MÁSSICA ENTRE O ÁCIDO TEREFTÁLICO E ÁCIDO ISOFTÁLICO NAS CARACTERÍSTICAS DAS RESINAS POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL.....	38
5.3	PROPRIEDADES DA RESINA POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL SINTETIZADAS NA AUSÊNCIA DE ÁCIDO ADÍPICO	41
5.4	INFLUÊNCIA DO AGENTE RAMIFICANTE NAS PROPRIEDADES DA RESINA POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL COM ÁCIDO ADÍPICO.....	43
5.5	INFLUÊNCIA DO AGENTE RAMIFICANTE NAS PROPRIEDADES DA RESINA POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL SEM ÁCIDO ADÍPICO	45
5.6	INFLUÊNCIA DA MASSA MOLAR E FUNCIONALIDADE CARBOXILICA NAS PROPRIEDADES DA RESINA POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL.....	46
5.7	VISCOSIDADE DA RESINA POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL POR DIFERENTES MÉTODOS ANALÍTICOS.....	48
5.8	CINÉTICA DA REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA POLIÉSTER/ TGIC ATRAVÉS DE MÉTODOS DINÂMICOS	52
5.8.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	52
5.8.2	PARÂMETROS DA REAÇÃO DE CURA, OBTIDOS À PARTIR DE ANÁLISE COM DSC, DO SISTEMA POLIÉSTER/ TGIC.....	53
5.8.3	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE MEIA LARGURA PELO MÉTODO DE MEIA LARGURA	57
5.8.4	CINÉTICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA POLIÉSTER/TGIC. ...	58
5.8.5	AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO DA REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA POLIÉSTER/TGIC	62
6	CONCLUSÕES	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Produção mundial de tinta em pó termorrígidas em função do tipo de resina base.	9
Figura 2: Esquema da reação de esterificação na síntese de resina poliéster	17
Figura 3: Estrutura química do triglicidilisocianurato (TGIC)	19
Figura 4: Esquema da reação de cura do sistema poliéster/ TGIC	20
Figura 5: Espectro de RMN ¹ H da resina poliéster carboxifuncional de referência	34
Figura 6: Termograma DSC da resina poliéster carboxifuncional de referência, EXP 541 (10°C/min;1ª varredura).....	35
Figura 7: Termograma DSC da resina poliéster carboxifuncional de referência, EXP 541 (10°C/min;2ª varredura).....	36
Figura 8: Termograma TGA da resina poliéster carboxifuncional de referência, EXP 541 (atm. N ₂ , 20°C/min)	37
Figura 9: Representação de segmentos da resina poliéster carboxifuncional contendo (a) ácido tereftálico e (b) ácido isoftálico.	40
Figura 10: Viscosidade e massa molar das resinas poliésteres carboxifuncionais	50
Figura 11: Viscosidade de cisalhamento determinada por reometria capilar versus massa molar média numérica	51
Figura 12: Termograma de DSC do sistema poliéster(EXP 541)/TGIC (10°C/min.....	54
Figura 13: Termograma DSC do triglicidilisocianurato (10°C/min, 1ª varredura,).....	55
Figura 14: Termograma DSC do sistema poliéster(EXP 541)/TGIC (10°C/min, 3ª varredura).....	55
Figura 15: Tempo de meia largura versus velocidade de aquecimento para o sistema poliéster/TGIC	57
Figura 16: Curva cinética da reação de cura do sistema poliéster/TGIC pelo método Kissinger	59
Figura 17: Curva cinética da reação de cura do sistema poliéster/TGIC pelo método Osawa	60
Figura 18: Curva cinética da reação de cura do sistema poliéster/TGIC pelo método da Meia Largura	60
Figura 19: Variação do calor de reação (ΔH) da cura do sistema poliéster/TGIC em função da temperatura	62
Figura 20: Grau de conversão da reação de cura do sistema poliéster/TGIC em função do tempo	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades da tinta em pó em função do tipo de resinas.....	10
Tabela 2: Estrutura química de poliácidos usados na síntese de resinas poliésteres... 14	14
Tabela 3: Estrutura química de poliálcoois usados na síntese de resinas poliésteres... 16	16
Tabela 4: Exemplos de relação porcentual (em peso) para o sistema poliéster/TGIC... 28	28
Tabela 5: Propriedades das resinas poliésteres carboxifuncionais em função da razão mássica do ácido tereftálico e ácido isoftálico..... 39	39
Tabela 6: Influência da presença ou ausência de ácido adípico nas propriedades de resinas poliésteres carboxifuncionais..... 42	42
Tabela 7: Influência do ramificante anidrido trimelítico e trimetilol propano nas propriedades de resinas poliésteres carboxifuncional com ácido adípico..... 44	44
Tabela 8: Influência do ramificante anidrido trimelítico e trimetilol propano nas propriedades das resinas poliésteres carboxifuncionais sem ácido adípico. 46	46
Tabela 9: Propriedades das resinas poliésteres carboxifuncionais em função da massa molar e funcionalidade carboxílica. 47	47
Tabela 10: Viscosidade das resinas poliésteres carboxifuncionais determinadas por diferentes técnicas. 49	49
Tabela 11: Parâmetros da reação de cura do sistema poliéster/TGIC, obtidos a partir de análise de DSC 56	56
Tabela 12: Termos das expressões dos métodos de Kissinger, Osawa e Meia Largura 58	58
Tabela 13: Valores das variáveis x e y das Equações cinéticas de Kissinger, Osawa e Meia Largura 59	59
Tabela 14: Energia de ativação da reação de cura do sistema poliéster /TGIC, segundo os métodos cinéticos dinâmicos..... 61	61
Tabela 15: Valores de calor de cura (ΔH) e grau de conversão(%) da reação de cura do sistema poliéster (EXP541)/TGIC obtidos a partir de análise de DSC 64	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

AA – anidrido acético

CHDM – ciclohexano dimetanol

DSC – calorimetria diferencial de varredura

E – energia de ativação

EG – etilenoglicol

HD – hexanodiol

I.A. – índice de acidez

IPA – ácido isoftálico

M_n , M_z , M_w – massa molar média (numérica, viscosimétrica, ponderal)

MPD – metil propanodiol

NPG – neopentilglicol

R – constante universal dos gases ($8,3 \cdot 10^{-3} \text{ KJ.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

RMN ^1H – ressonância magnética de prótons

T_{MAX} – temperatura máxima da reação de cura do sistema polímero/TGIC

TPA – ácido tereftálico

T_g – temperatura de transição vitrea

TGA – análise termogravimétrica

TGIC – triglicidil isocianurato

TMA – anidrido trimelítico

TMP – trimetilol propano

ΔH – calor de cura

α - grau de conversão da reação

ϕ - velocidade de aquecimento

η_{CIS} – viscosidade de cisalhamento

RESUMO

Um grande desafio relacionado à química da resina poliéster carboxifuncional, para aplicação em tinta em pó, é conseguir um balanço adequado entre a sua massa molar, funcionalidade, viscosidade e temperatura de transição vítrea (Tg). Essas características devem permitir a aplicação da resina na produção de tinta em pó na qual seja possível a obtenção de boa estabilidade durante sua estocagem e ótimas propriedades mecânicas durante a sua vida útil.

Nesta tese, desenvolveu-se a introdução de uma metodologia para a caracterização de resinas poliésteres carboxifuncionais para aplicação em tinta em pó, baseada em reometria capilar e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Esta se diferencia daquela baseada em métodos usuais muito subjetivos, usados corriqueiramente no controle do processo de síntese destas resinas.

Os resultados de DSC mostram que todas as resinas poliésteres carboxifuncionais sintetizadas neste trabalho são completamente amorfas, sendo a Tg um parâmetro sensível à modificação da composição da resina.

A determinação da viscosidade de cisalhamento das resinas utilizando reômetro capilar em comparação a outras técnicas usuais, permite a obtenção de valores mais absolutos, independente da ordem de grandeza da massa molar e da funcionalidade da resina, demonstrando ser uma técnica simples, eficaz e de grande utilidade em relação às atualmente utilizadas.

A utilização da técnica de DSC permitiu avaliar a cinética da reação de cura do sistema poliéster/triglicidiliscianurato (TGIC) através de métodos cinéticos isotérmicos e dinâmicos. Através do método isotérmico determinou-se o grau de conversão da reação para vários tempos de cura, e pelos métodos dinâmicos de Kissinger, Osawa e Meia Largura determinou-se a energia de ativação da cura.

ABSTRACT

A great challenge to the chemistry of carboxyl terminated polyester resin for use in powder paint is the obtainment of an appropriated balance between its molecular mass, functionality, viscosity and glass transition temperature (T_g). These characteristics must allow the resin utilization in the production of powder paints with of good mechanical proprieties and stability during stockade.

In this work, a new methodology based on capillary rheometer and differential scanning calorimetry (DSC) was developed to characterize carboxyl terminated polyester resins for to improve its application in powder paints. This methodology is different from the ones based on subjective methods that are frequently used in the control of the resin synthesis.

The results of DSC reveal that all the carboxyl terminated polyester resins synthesized in this work are completely amorphous, and the T_g is a parameter susceptible to modifications in the resin composition.

The determination of the resin shear viscosity with capillary rheometer was proved to be a simple, efficacious and useful technique, as it permits the acquisition of more absolute values than other techniques, independent of the molecular mass order and functionality of the resin.

The utilization of DSC technique allowed to evaluate the cure kinetics reaction of polyester/TGIC system through dynamic and isothermal kinetic methods. The isothermal method was used to determine the reaction conversion degree to different times of cure, and the methods of Kissinger, Osawa and Half-width were used to determine the activation energy of the cure.

1 INTRODUÇÃO

Revestimentos orgânicos de superfícies, mais genericamente chamados de tintas, são utilizados principalmente para proteger e decorar superfícies dos mais diversos tipos, desde substratos orgânicos, como madeira e plásticos, a substratos inorgânicos como metais e alvenaria.

As tintas líquidas são uma das aplicações importantes dos polímeros. A diversidade de resinas poliméricas utilizadas nessa atividade industrial tem sido ampla, sendo as principais resinas: alquídicas, poliéster, epóxi, acrílicas, poliuretânicas, PVC, etc. As tintas líquidas se caracterizam por utilizar 4 grupos de matérias-primas como solventes, resinas, pigmentos e aditivos, sendo muitas vezes os solventes à base de compostos totalmente voláteis que, após a secagem ou cura completa da tinta, não devem permanecer na película.

Um dos segmentos mais importantes do mercado de tintas líquidas no Brasil se refere aos produtos utilizados na linha arquitetônica, também chamada linha decorativa, imobiliária, tintas de consumo doméstico e construção civil. No ano de 1990 foram fabricados 450 milhões de litros de tintas para produtos imobiliários, volume este que corresponde a aproximadamente 60% do volume total da produção nacional de tintas.

Atualmente, existem no mercado de tintas industriais, revestimentos orgânicos produzidos e aplicados em forma sólida, as tintas em pó, as quais vêm ganhando popularidade e grande aceitação devido, principalmente, às suas excepcionais propriedades finais, facilidade de aplicação e por serem um produto livre de solvente, oriundo de tecnologias limpas [1].

As tintas em pó são revestimento secos, totalmente isentas de solventes, sendo uma mistura de componentes sólidos à base de resinas termorrígidas ou termoplásticas, pigmentos, cargas e aditivos [2]. As principais resinas termorrígidas utilizadas em tinta em pó no mercado mundial são do tipo epóxi, poliéster, poliuretânicas e acrílicas. As características do filme obtido dependem principalmente do tipo de resina e agente de cura. Existem vários critérios importantes a serem considerados na formulação de um pó para revestimento como capacidade de pulverização, reatividade, cor, brilho, durabilidade em exteriores, etc [3].

Tintas em pó apresentam várias vantagens em relação às líquidas, sendo expressiva a sua taxa de crescimento devido aos seguintes fatores [2,4]:

- não liberam solventes durante e/ou após a aplicação; fator importante em países que têm restrições quanto à emissão de produtos orgânicos voláteis na atmosfera.
- solução para o problema da escassez do petróleo, já que não necessitam de solventes oriundos deste.
- os processos de aplicação são simples e podem ser automatizados.
- redução considerável do risco de incêndio.
- não existe perda de material durante a aplicação, pois o pó não aderido ao substrato pode ser reaproveitado.
- excelente desempenho do filme formado devido às suas propriedades.
- facilidade de aplicação, utilização e armazenamento.
- relação custo/benefício atraente.

As tintas em pó termorrígidas podem substituir praticamente todos os tipos de tintas líquidas termorrígidas. A maioria das limitações que existiam há alguns anos atrás com relação ao uso das tintas em pó, foram eliminadas ou estão sendo solucionadas com novas tecnologias, como por exemplo [2,4]:

- dificuldade de padronização da cor, devido à dispersão dos pigmentos.
- dificuldade de troca de tintas com coloração diferente durante a aplicação, devido à limpeza dos equipamentos. Com as líquidas é mais fácil trocar a cor em processos contínuos como na indústria automotiva, quando, durante um turno de trabalho, é comum utilizar-se diferentes cores.
- aspecto do acabamento deficiente para certas finalidades como por exemplo em pinturas de automóveis.
- dificuldade de aplicação da tinta em pó em camadas inferiores a 30 micrômetros.
- não possibilidade de pintar partes internas de um objeto. Com tintas líquidas isto é possível através do processo de pintura por imersão.
- dificuldade de pintar substratos não metálicos (madeira, plástico, etc.).

Atualmente, no mercado europeu, o extraordinário sucesso das tintas em pó se deve ao fato de que esta classe de revestimento atende aos principais requisitos dos

consumidores industriais de tintas, como proteção contra a corrosão, durabilidade e eliminação de solvente orgânico com redução do impacto ambiental e de custos [2].

A maior utilização de tintas em pó no Brasil depende do desenvolvimento de tintas capazes de suportar temperaturas ambientes superiores às registradas na Europa; Diferenças de temperatura superiores a 15 °C tornam muitas vezes inviável a comercialização da tinta devido a problemas de estabilidade física.

A inovação nesta tese foi a adequação de técnicas e desenvolvimento de métodos de caracterização mais modernos para resinas poliésteres carboxifuncionais utilizadas em tinta em pó e a avaliação cinética da cura do sistema poliéster/Triglicidilissocianurato (TGIC). Para tanto, foram sintetizadas diversas resinas poliéster carboxifuncionais para a avaliação da influência dos monômeros nas propriedades da resina aplicada em tinta em pó.

Esta tese de doutorado teve apoio técnico e financeiro da empresa Renner DuPont dentro do Projeto de colaboração desta com o laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS.

A metodologia desenvolvida para caracterização das resinas poliésteres carboxifuncionais, por reometria capilar e calorimetria diferencial de varredura (DSC), permitiu aos pesquisadores do laboratório de síntese de resinas, da empresa Renner DuPont, elucidar dúvidas e resolver problemas relativos à síntese da resina poliéster carboxifuncional para utilização em tinta em pó.

Os métodos de análise desenvolvidos, nesta pesquisa, foram implementados pela empresa no controle do processo de síntese de novas resinas poliésteres para a fabricação em tintas em pó.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos:

- Desenvolvimento de uma metodologia de análise diferente dos métodos usados, presentemente, na indústria de tintas, permitindo a correlação entre a estrutura (natureza do monômero, ramificações, massa molar) e as propriedades (índice de acidez, viscosidade, temperatura de transição vítrea, cristalinidade, etc) de resinas poliésteres carboxifuncionais;
- Estudo da cinética da reação de cura do sistema poliéster/TGIC, através de métodos cinéticos dinâmicos como Kissinger, Osawa e Meia Largura para determinação da energia de ativação e avaliação do grau de conversão da reação de cura do sistema poliéster/TGIC, através do método isotérmico, utilizando dados obtidos via análise de DSC.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As tintas em pó ou pós de revestimento, por serem totalmente isentos de solvente, não agredem o meio ambiente e propiciam um modo econômico de pintar uma grande variedade de substratos e de objetos. Apesar dos principais componentes das tintas em pó e das tintas líquidas serem semelhantes, o processo de produção, o método de aplicação, a formação do filme e a aplicação industrial estão baseados em concepções bastantes diferentes [2].

As tintas em pó são definidas como partículas finamente divididas de polímero orgânico, termoplástico ou termorrígido, que geralmente contêm pigmentos, cargas e aditivos e que permanecem finamente divididas durante a armazenagem sob condições adequadas [5].

As primeiras tentativas para produzir tinta em pó para uso em acabamento de manufaturados industriais, foram feitas na década de 50 [6]. A única resina sólida então disponível para esta finalidade era a resina epóxi que, em mistura seca com pigmentos

e endurecedores, constituía a tinta em pó. Entretanto, devido à sua natureza heterogênea e inconstância no aspecto superficial e propriedades do revestimento, resultava em um produto antieconômico, não comercial.

Os investimentos, na tentativa de utilização desta nova tecnologia, foram quase que abandonados na década de 60, quando a empresa Shell resolveu investir consideráveis esforços no desenvolvimento de novas resinas epóxi e de novos métodos de fabricação [7].

Entre os anos de 1965 e 1967, foi lançado no mercado europeu a primeira pistola para aplicação de tinta em pó, baseada no conhecido princípio de eletrostática. A partir deste momento, com a possibilidade de aplicação com controle de espessura de camadas houve grande aceitação da tinta em pó, em particular pela indústria de eletrodomésticos, e a sua utilização passou a ser economicamente viável. A industrialização imediata das tintas em pó deu-se graças aos esforços conjugados dos fabricantes de matérias-primas, de resinas, de tintas e de equipamentos para sua aplicação. Os resultados superaram amplamente as previsões, com o desenvolvimento e utilização de produtos altamente competitivos e de grande aceitação, comparados àqueles das tintas líquidas [8].

Até meados da década de 70, os sistemas a base de resina epóxi eram utilizados em mais de 90% do total de tintas em pó. A partir de então, começaram a ser desenvolvidos outros sistemas como o tipo híbrido (epóxi – poliéster), poliéster, acrílico, poliuretano, etc [8,9]. No início dessa década, foi desenvolvida a tinta em pó do tipo poliéster puro, constituída por uma resina de poliéster saturado combinada com um agente reticulante adequado. A degradação por ação dos raios UV e o amarelamento da tinta em pó à base de poliéster eram praticamente desprezíveis, quando comparados àquelas de resinas epóxi ou combinação poliéster-epóxi (híbridas) [10]. Os pós de resinas poliéster carboxifuncional com o agente de cura triglicidilisocianurato (TGIC) foram desenvolvidos em 1973 e a aplicação destes foi, na grande maioria de componentes de uso externo, devido a sua excelente proteção e resistência ao intemperismo [2].

A aplicação de tinta em pó por pistola manual deu lugar à aplicação por pistola automática, com reaproveitamento do pó não aderido à peça, com diminuição de perda

de material. Um dos últimos desenvolvimentos tecnológicos para aplicação de tinta em pó foi o processo “triboeletrico”, no qual as partículas da tinta são eletrizadas através da fricção [6,11].

Nas décadas de 70 e 80 observou-se um crescimento significativo do consumo de tinta em pó em detrimento das tintas líquidas industriais. Em 1985, as tintas em pó representavam 5 a 6% do total das tintas industriais em pintura original no mercado norte americano. A partir de 1990 observou-se um crescimento a taxas de 12 a 17% em média a cada ano [7,12].

As diferenças verificadas em relação ao uso dos diversos tipos de tintas em pó por regiões/países têm origem na disponibilidade local dos insumos, o que levou a um desenvolvimento diferenciado nas mesmas. Na Europa foram utilizados os sistemas poliéster puro e poliéster/epóxi (híbrido). Nos Estados Unidos, destacou-se a produção dos sistemas híbridos e poliuretânicos e, em pequena porcentagem, as tintas em pó acrílicas. No Japão destacaram-se os sistemas híbridos, poliuretânico e acrílico [13]. No Brasil, as tintas em pó mais usadas são as do tipo híbrido e poliéster/TGIC. Sem dúvida pode-se prever para esta nova tecnologia um futuro promissor, especialmente no tocante aos fatores ecológico, energético e econômico.

3.1 TIPOS DE TINTA EM PÓ

As tintas em pó são sistemas cujas propriedades finais dependem quase exclusivamente do tipo de resina utilizada. As características das ligações de reticulação são de essencial importância para o total desempenho da tinta.

Existem dois tipos principais de tintas em pó segundo o tipo da resina utilizada, ou seja, termoplástica ou termorrígida. As resinas utilizadas em ambos os tipos são também igualmente utilizadas em tintas líquidas [14 a].

As tintas em pó termoplásticas formam uma classe que não sofre nenhuma transformação química durante a sua secagem, permanecendo o revestimento com a mesma estrutura química da fase tinta não aplicada. Caracterizam-se também como material de alta massa molar e alto grau de cristalinidade. As tintas em pó

termoplásticas, devido às suas características intrínsecas insatisfatórias, como baixa resistência a solventes, alta temperatura de fusão e pequena aceitação de pigmentos, têm sido substituídas por tintas em pó termorrígidas que não apresentam estas deficiências. As tintas em pó termoplásticas apresentam vantagens em relação as termorrígidas em certas aplicações onde densidade e funcionalidade são requeridas.

As tintas em pó termorrígidas são mais comuns e caracterizam-se pela ocorrência de reações químicas irreversíveis durante sua cura, onde a resina passa de uma estrutura linear para uma estrutura tridimensional, infusível, com alta resistência a solventes, excelente aderência, etc. São inicialmente resinas de baixa massa molar, passando a uma estrutura complexa de alta massa molar durante a cura. Por serem constituídas de resinas de baixa massa molar apresentam melhor propriedade de fluidez, molhabilidade do substrato e, conseqüentemente, excelente adesão ao substrato[10]. Enquanto as tintas líquidas formam um filme líquido, fechado, após a aplicação, as tintas em pó formam uma camada de pó sobre um substrato. Essas últimas, por serem compostas de partículas sólidas pulverizadas, podem apresentar inclusões de ar na formação do filme, durante o aquecimento em temperaturas acima do ponto de amolecimento da resina [15].

As características do filme final da tinta em pó dependem principalmente do tipo de resina e do agente de cura. Vários critérios devem ser considerados na formulação da tinta em pó como: reatividade da resina, reologia do produto fundido, cor, brilho, durabilidade em exteriores e etc [16,17].

A aplicação e uso das tintas em pó são determinados em função do tipo da tinta, e estas são geralmente aplicadas através de três métodos a saber [10, 18]: deposição eletrostática (eletrospraying), deposição por leito eletrostático aonde um campo eletrostático é gerado entre o objeto a ser pintado e as partículas do pó e deposição por leito fluidizado com objeto pré-aquecido a temperatura superior a de fusão da tinta em pó. As técnicas de deposição eletrostática são utilizadas para as tintas à base de resinas termorrígidas, podendo ser feito o controle da espessura da camada de tinta, enquanto as de leito fluidizado normalmente são usadas para aquelas à base de resinas termoplásticas. Atualmente os principais produtos pintados com tintas em pó têm sido mobílias em aço tubulares para exteriores e interiores, moldura de janelas e

outros componentes de exteriores de edifícios, acessórios e componentes de automóveis, extintores de incêndio, refrigeradores, congeladores, fogões, fornos microondas, secadoras elétricas, cafeteiras, torradeiras, etc.

3.2 RESINAS TERMORRÍGIDAS PARA TINTA EM PÓ

Atualmente, existe uma variedade ampla de polímeros e de agentes reticulantes, de tal forma que é possível a obtenção de tintas em pó para uma determinada finalidade, atendendo também forma de aplicação e tipo de cura. As tintas em pó termorrígidas podem ser classificadas de acordo com a resina base, sendo estas do tipo epóxi, poliéster, híbrida, poliuretano e acrílico. A Figura 1 mostra a produção mundial de tinta em pó, entre o período de 1993 a 1996, em função do tipo de resina base na sua composição descritas a seguir [7]:

- **TINTAS RESINA EPÓXI:** São tintas em pó formuladas à base de resinas epóxi e apresentam excelentes propriedades químicas e mecânicas. São sensíveis a degradação pela luz solar, quando expostas à luz UV sofrem degradação (calcinação). São utilizadas via de regra em componentes internos que demandam altas resistências térmicas.
- **TINTAS SISTEMA HÍBRIDO (POLIÉSTER/EPÓXI):** São tintas em pó formuladas a partir de proporções estequiometricamente balanceadas de resinas epóxi e poliéster. Apresentam resistência à calcinação superior àquelas de resinas epóxi, no entanto não são indicadas para o uso em substratos que estarão expostos ao intemperismo. São as mais utilizadas no mercado em geral.
- **TINTAS RESINA POLIÉSTER (POLIÉSTER/TGIC):** São tintas em pó formuladas à base de resina poliéster carboxifuncional e de epóxi trifuncional. São destinadas a pintura de componentes sujeitos ao intemperismo natural, pois não apresentam o inconveniente de calcinar, quando expostos aos raios UV solares. Aplicações típicas

para tinta em pó sistema poliéster/TGIC incluem armação de janelas, móveis de jardim, eletrodomésticos, peças de automóveis, grade exterior e componentes metálicos.

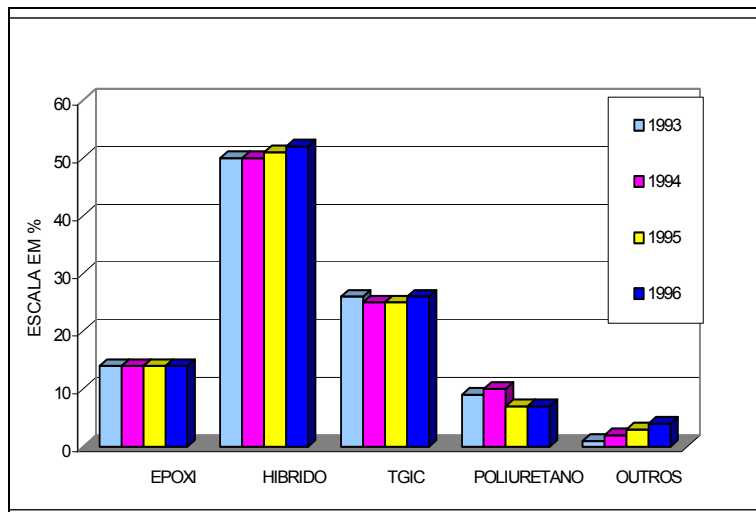


Figura 1: Produção mundial de tinta em pó termorrígidas em função do tipo de resina base.

- TINTAS RESINA POLIURETANO: São tintas em pó formuladas à base de poliuretano e suas propriedades são em tese semelhantes às das tintas poliésteres. Têm a vantagem de permitirem acabamentos mais lisos com camadas cerca de 40% de espessura inferior a essas.
- TINTAS RESINA ACRÍLICAS: São tintas em pó de desenvolvimento mais recente. Seu uso na indústria automobilística tem sido bastante investigado, pois permitem acabamentos de altíssimo brilho e manutenção deste por vários anos.

3.3 COMPOSIÇÃO BÁSICA DE TINTAS EM PÓ TERMORRÍGIDAS

As tintas em pó termorrígidas são misturas, química e fisicamente estáveis a temperatura ambiente, constituídos de uma resina, um agente de cura e freqüentemente um catalisador, pigmentos e aditivos. A composição dos sistemas das

tintas em pó mais usual apresenta uma formulação típica que contém 50 a 65% de veículo (resina + agente de cura), 33 a 46% de pigmentos e cargas e 2 a 4% de agente nivelante e outros aditivos [5].

A maioria pode ser armazenada por períodos de 12 meses sem perda de reatividade e sem que ocorra a reação de cura. As matérias primas básicas que formam os filmes infusíveis são a resina sólida e o agente de cura.

3.3.1 RESINAS

A resina para tinta em pó deverá ter uma Tg muito acima da temperatura ambiente e funcionalidade para reagir com o agente de cura. A Tabela 1 mostra comparativamente as propriedades das resinas mais comuns que são de essencial importância para uma bom desempenho da tinta em pó e determinam o seu uso específico. As tintas em pó têm a denominação conforme o nome comercial da resina [5,6].

Tabela 1: Propriedades da tinta em pó em função do tipo de resinas.

	EPÓXI	EPÓXI POLIESTER	POLIESTER TGIC	POLIURETANO	ACRILICA
DUREZA	E	MB	MB	B	B
FLEXIBILIDADE	E	E	E	E	R
DURABILIDADE EXTERIOR	R	R	E	E	E
RESISTÊNCIA CORROSÃO	E	MB	MB	B	MB
RESISTÊNCIA QUÍMICA	E / MB	E / MB	MB	B	B

E – Excelente MB – Muito Bom B – Bom R - Ruim

3.3.2 AGENTE DE CURA

A escolha do agente de cura apropriado é tão importante quanto a escolha da resina base. O agente de cura determina o tipo de estrutura polimérica a ser formada, o grau de ligações cruzadas e a resistência química e mecânica do filme. Em muitos casos, o brilho, a fluidez, a resistência ao amarelamento e a estabilidade do produto armazenado são fortemente influenciados pelo agente de cura [5, 6].

Os agentes de cura mais utilizados para resinas poliésteres hidroxifuncionais são isocianatos bloqueados e para carboxifuncionais são poliepóxidos sólidos como o TGIC e as β -hidroxialquilamidas (HAA). Os agentes de cura para resinas acrílicas com função hidroxila são isocianatos bloqueados (IPDI) e com função epóxi são ácidos dibásicos sólidos (ácido decanodicarboxílico e ácido dodecanodicarboxílico). Os agentes de cura para resina epóxi são aminas (dicianodiamida, dicianodiamida substituída, imidazol substituído), resinas fenólicas sólidas (usadas com 2-metilimidazol como catalisador), anidridos (usados principalmente como adutos) e poliésteres carboxílicos.

3.3.3 PIGMENTOS E CARGAS

Determinam em caso de pigmento ativo, a cor da tinta e o seu poder de cobertura, e, quando, de pigmento inativo, o tipo e quantidade da carga incorporada à tinta. Esses influenciam diretamente nas características do filme seco, tais como brilho, flexibilidade, aderência, estabilidade, economia e etc [5,6].

Entre os pigmentos inorgânicos utilizados destacam-se o óxido de ferro, dióxido de titânio e negro de fumo, e entre os pigmentos orgânicos mais frequentemente utilizados destacam-se a ftalocianina, benzidina, benzimidazolona e quinacridona.

As cargas mais importantes utilizadas em tinta em pó são a barita, calcita, dolomita, mica, talco, silicato de alumínio, etc.

3.3.4 ADITIVOS E AGENTES NIVELANTES

Com a adição de pequenas quantidades de aditivos, algumas características da tinta em pó podem ser modificadas. Normalmente estes aditivos são usados para modificar o aspecto final do filme e, em alguns casos específicos, para melhorar as características físico/químicas da tinta. Como aditivos compreendem-se os catalisadores e aceleradores. Exemplos de aditivos para o processo de cura do sistema poliéster/epóxi são os catalisadores haletos de alquil/aryl amônio e agentes de eliminação de gases, como benzoína [5,6].

A função dos agentes nivelantes, geralmente poliacrilatos, como promotores de fluidez da tinta em pó, é de modificar a tensão superficial do filme, proporcionando ao seu aspecto final melhor nivelamento da superfície, diminuindo a possibilidade de superfície rugosas, denominadas “cascas de laranja”.

3.4 CONTROLE DE QUALIDADE DE TINTAS EM PÓ.

A garantia de qualidade da tinta em pó está baseada no desenvolvimento de uma fórmula segura e confiável que atenda às exigências e especificações de uma determinada aplicação do mercado. Procedimentos de controle e métodos de ensaio padronizados devem ser utilizados para se ter um controle rígido da qualidade da tinta em pó durante todas as fases do seu processo de produção [19].

As propriedades de fluxo da tinta em pó são dependente de suas características reológicas, sendo importante os seguintes parâmetros: viscosidade, reatividade, funcionalidade, tensão superficial, concentração volumétrica dos pigmentos e velocidade de aquecimento durante a reação de reticulação [3, 20].

É de fundamental importância se estabelecer uma correlação entre a composição e os parâmetros que afetam o desempenho da tinta em pó [4]. Os procedimentos de controle de qualidade e de ensaio, normalmente usados na indústria de tinta em pó, podem ser divididos em [14 b, 19]:

- a) procedimentos analíticos e testes de ensaios termodinâmicos e reológicos;

são utilizados com a finalidade de estabelecer uma correlação entre as características físicas e químicas da tinta em pó e o desempenho mecânico do filme de revestimento. Referem-se à reatividade, tempo de gelificação, estabilidade química e física, viscosidade, etc.

b) procedimentos de controle de qualidade na fabricação da tinta em pó e no filme aplicado;

estes procedimentos referem-se ao controle das matérias primas, tais como temperatura de amolecimento, índice de acidez e índice de hidroxila, massa molar, viscosidade e cor da resina, do processo da fabricação da tinta na pré-mistura, extrusão, peneiramento e do desempenho do filme curado.

3.5 SISTEMA POLIÉSTER/TRIGLICIDILISOCIANURATO PARA TINTA EM PÓ

Poliésteres com funcionalidade carboxil reagem com agentes de cura adequados, por exemplo TGIC, para formar tintas em pó com excelentes propriedades mecânicas e aparência. A composição, grupo terminal reativo, funcionalidade e massa molar do poliéster são determinantes nas propriedades finais da tinta em pó, bem como o tipo e quantidade de agente de cura utilizado [21].

3.5.1 MONÔMEROS

Existe uma variedade significativa de poliácidos e poliálcoois disponíveis para a síntese de poliésteres carboxifuncionais com potencial para aplicação em tinta em pó. Esta variedade permite a obtenção de resinas poliésteres carboxifuncionais com propriedades e características adequadas para a fabricação de tinta em pó [10, 14c, 15].

Os monômeros para a obtenção de resina poliéster devem ser selecionados de maneira a garantir que esta tenha uma Tg entre 50 e 80°C. Se a Tg for inferior a 50°C, a resina poliéster pode polimerizar em climas quentes durante o seu transporte e

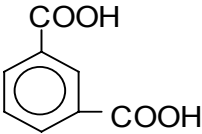
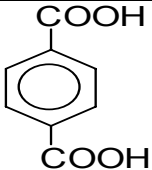
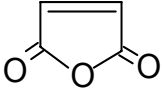
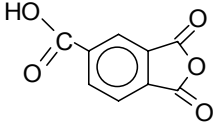
estocagem. Se a Tg for superior a 80°C, a resina poliéster torna-se imprópria para obtenção de uma boa mistura com os componentes da tinta [22].

3.5.1.1 POLIÁCIDOS

A Tabela 2 apresenta a estrutura química de alguns poliácidos utilizados na síntese de resinas poliésteres cujas características estão descritas a seguir [10, 14c]:

ÁCIDO ISOFTÁLICO (IPA) -É um isômero do ácido ftálico e, diferentemente deste, não forma o anidrido correspondente. Necessita de altas temperaturas para esterificar. As ligações ésteres são fortes e, por conseguinte, apresentam maior resistência à hidrólise o que contribui grandemente para a resistência da resina às intempéries.

Tabela 2: Estrutura química de poliácidos usados na síntese de resinas poliésteres.

POLIÁCIDO	ESTRUTURA QUÍMICA
* Ácido isoftálico	
* Ácido Tereftálico	
* Ácido adípico (ácido 1,6-hexanodióico)	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$
* Anidrido malêico	
* Anidrido trimelítico	

* nomenclatura comum reconhecida pela IUPAC

ÁCIDO TEREFTÁLICO (TPA) - O ácido tereftálico, isômero dos ácidos ftálico e isoftálico, confere ao poliéster excelentes características de flexibilidade e resistência a hidrólise. O seu alto ponto de fusão e baixa reatividade é uma desvantagem, pois dificulta a esterificação e, por esta razão, é freqüentemente substituído pelo dimetiltereftalato que apresenta um ponto de fusão mais baixo e, portanto mais facilmente incorporado através da reação de transesterificação.

ÁCIDO ADÍPICO (AA) – Por ser um ácido alifático linear confere flexibilidade ao poliéster devido à introdução de segmentos lineares flexíveis na estrutura desse. Utilizado em algumas sínteses de poliésteres para tinta em pó.

ANIDRIDO MALÊICO (MA) - É extremamente reativo e promove a polimerização através de duas formas: condensação através dos grupos carboxílicos e, adição através da dupla ligação. É utilizado em algumas sínteses de poliésteres para a tinta em pó, em pequenas quantidades a fim de aumentar a reatividade do sistema.

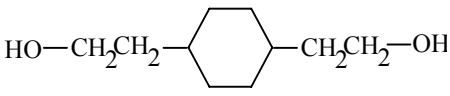
ANIDRIDO TRIMELÍTICO (TMA) - É trifuncional e portanto conduz à formação de ramificações no poliéster, sendo adicionado em pequenas quantidades na síntese do mesmo. Confere excelente resistência à água, estabilidade à luz e ao calor.

3.5.1.2 POLIÁLCOOIS

A Tabela 3 apresenta a estrutura química de alguns poliálcoois para a síntese de resinas poliésteres. Os poliálcoois mais utilizados são o etilenoglicol (EG), neopentilglicol (NPG), propilenoglicol e dietilenoglicol.

É importante que haja ausência total destes glicóis livres no poliéster sintetizado, uma vez que poderiam afetar a resistência do revestimento à água. Assim como os poliácidos, o tipo de estrutura do poliálcool tem influência na flexibilidade/rigidez da cadeia polimérica e propriedades do filme formado [10,14c].

Tabela 3: Estrutura química de poliálcoois usados na síntese de resinas poliésteres.

POLIALCOOIS	ESTRUTURA QUÍMICA
Neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Etilenoglicol (1,2-etanodiol)	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
Hexanodiol (1,6-hexanodiol)	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$
Dietilenoglicol (β,β' -dihidroxi-dietil-éter)	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
Ciclohexanodimetanol (1,4-(dietanol)ciclohexano)	
Metil propanodiol (2-metil-1,3-propanodiol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$
Proprilenoglicol (1,2-propanodiol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Trimetilol propano (2,2-(dimetanol)butanol)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$

3.5.2 INFLUÊNCIA DOS MONÔMEROS NA COMPOSIÇÃO DO POLIÉSTER

Os poliésteres usados em tinta em pó termorrígida são sólidos, com grupos terminais carboxil. São sintetizados a partir de polióis e poliácidos citados anteriormente. Os poliácidos aromáticos geralmente aumentam a viscosidade e a

temperatura de transição vítrea (Tg) da resina poliéster, aumentando a sua fragilidade, ou características vítreas. Os poliácidos alifáticos por sua vez flexibilizam a cadeia polimérica ou plastificam internamente o poliéster, reduzindo a sua Tg e viscosidade [22,24].

Pequena quantidade de ácidos trifuncionais e trióis são freqüentemente incorporados à cadeia do poliéster para aumentar sua funcionalidade, aumentar-se o número de ligações com o reticulante o que acarreta em uma melhor resistência química.

Muitas das resinas poliésteres para tinta em pó são resinas amorfas à base de neopentilglicol e/ou etilenoglicol, que em combinação com ácido tereftálico resultam em certas propriedades desejadas à tinta. Pequenas quantidades de outros polióis e poliácidos são incorporados para influenciar o desempenho e propriedades físicas da tinta [12].

O tipo de grupo terminal é determinado pela razão mássica glicol/ácido durante a síntese do poliéster. Poliésteres carboxifuncionais são sintetizados com excesso de ácido e poliésteres hidroxifuncionais com excesso de polioli, segundo o esquema da reação de esterificação mostrada na Figura 2.

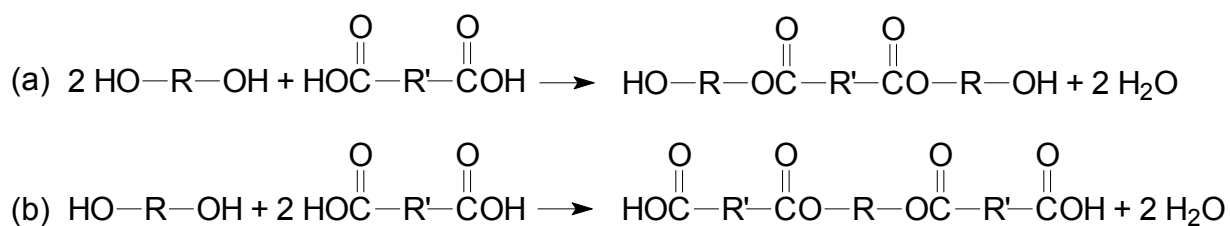


Figura 2: Esquema da reação de esterificação na síntese de resina poliéster hidroxifuncional (a) e carboxifuncional (b).

A água é um subproduto da reação de esterificação e é removida da massa reacional, para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos. A presença da água residual na mistura pode hidrolisar o polímero, gerando frações de baixa massa molar. A reação de esterificação não necessita ser completa na obtenção de poliésteres utilizados para tintas em pó. Poliésteres carboxifuncionais podem conter

uma quantidade residual de grupamentos hidroxila, os quais não reagem com o agente de cura.

A natureza química do grupo final do poliéster determina qual tipo de agente de cura deverá ser usado. Poliéster carboxifuncional pode reagir com resina epóxi por reação de adição, e quando for epóxi com bisfenol-A, a combinação é denominada de híbrida. Se o poliéster é formulado com epóxi alifáticos, como triglicidilisocianurato, a classificação é conhecida como sistema TGIC. Poliésteres hidroxifuncionais reagem com reticulantes com funcionalidade isocianato por reação de adição nucleofílica, constituindo sistemas poliuretano [10].

Poliésteres usados em tinta em pó devem apresentar geralmente funcionalidade máxima igual a três. Se a funcionalidade é menor que 2, as propriedades químicas do pó curado são pobres devido ao reduzido grau de reticulação. Quando a funcionalidade do polímero excede a 3, a síntese do poliéster torna-se difícil, conferindo também propriedades pobres à tinta em pó. Poliéster com alta funcionalidade, freqüentemente, aumenta a resistência química e dureza superficial da tinta curada, sendo que poliéster de baixa funcionalidade oferece excelente flexibilidade e resistência química [25].

3.5.3 TRIGLICIDILISOCIANURATO

O triglicidilisocianurato (TGIC), cuja estrutura química está apresentada na Figura 3, é um agente de cura muito importante na reticulação de poliésteres carboxilados, sendo também conhecido como triepóxi propilisocianurato (TEPIC) [12]. Os 3 grupos epóxi possuem alta reatividade com a resina carboxifuncional. A alta estabilidade do anel heterocíclico do TGIC torna o produto final extremamente resistente ao intemperismo natural e a ação conjugada da umidade e radiação ultravioleta [10, 21].

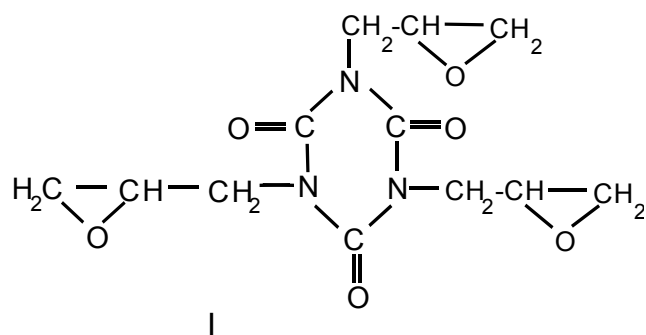


Figura 3: Estrutura química do triglicidilisocianurato (TGIC)

O equivalente grama teórico do epóxi é 99, porém, na prática, devido a um pequeno grau de autocondensação, deve ser considerado entre 105 e 110. O TGIC apresenta isomeria espacial e os isômeros (A e B) estão numa proporção de 75:25 (partes em peso); a forma A tem ponto de fusão de 103 a 104,5°C e a forma B de 156 a 157,5°C. Embora a forma B tenha maior reatividade com grupos carboxílicos do que a forma A, na tinta em pó essa reatividade é inversa, isto é, a forma A é mais reativa que a forma B, porque esta última é pouco solúvel no poliéster na temperatura de reação de cura. À incompatibilidade da forma B com o poliéster pode-se atribuir os problemas de brilho e transparência dos revestimentos. O TGIC comercial apresenta teores de 13 e 30% da forma B.

As tintas em pó de resinas poliésteres carboxifuncionais com TGIC apresentam alto massa molar, entre o grupo carboxil e o grupo epóxi do TGIC, conforme a reação de um dos grupamentos epóxi mostrado na Figura 4.

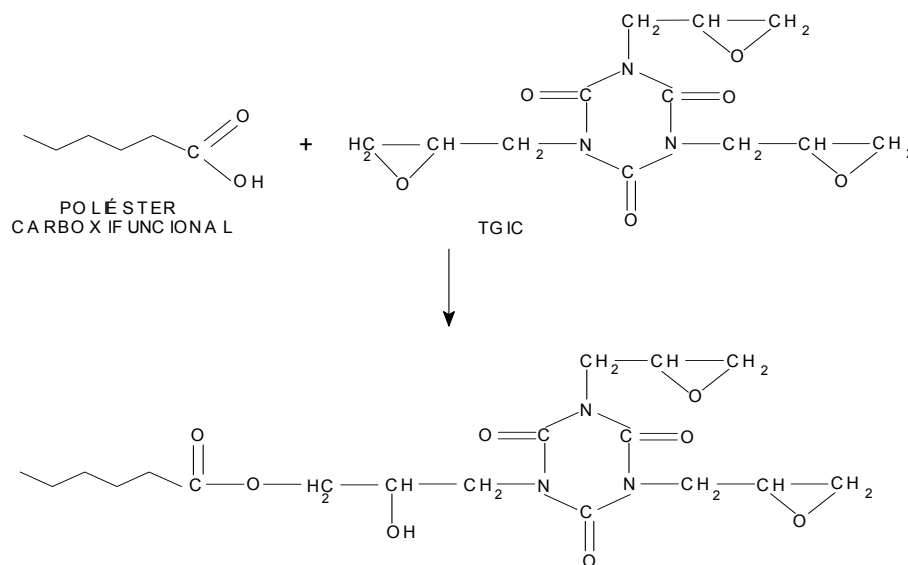


Figura 4: Esquema da reação de cura do sistema poliéster/ TGIC

Nas tintas em pó com TGIC não é necessário o uso de catalisadores devido à alta reatividade deste, que é maior do que aquela das resinas epóxi.

Quando comparado com os sistemas híbridos, o sistema poliéster/TGIC apresenta desempenho superior frente ao intemperismo e ao amarelamento em condições normais, sendo porém inferior em termos de resistência química. Estas tintas apresentam excelente nivelamento de superfície e excelentes propriedades mecânicas.

3.5.4 CINÉTICA DA REAÇÃO DE CURA DE SISTEMAS POLIÉSTER/TGIC

Resinas termorrígidas têm sido muito atrativas para diversas aplicações industriais e comerciais devido as suas excelentes propriedades. Essas propriedades, como por exemplo estabilidade dimensional, adesão, resistência química e estabilidade térmica ocorrem principalmente, pela formação de reações cruzadas ou reticulações durante a reação de cura. Enquanto muitos fatores, como reatividade e estequiometria dos reagentes podem influenciar o curso das reações cruzadas, a temperatura e o tempo de cura determinam a aplicação final de uma resina termorrígida [26, 27].

A reação de cura de sistemas termorrígidos é um processo complexo envolvendo reações entre monômeros ou oligômeros e um agente reticulante que pode ser responsável pela mudança nas propriedades químicas e físicas de uma determinada tinta. As reações envolvem a reticulação das cadeias poliméricas que vão unindo-se umas às outras, com transformação do polímero de um líquido viscoso de baixa massa molar a um gel elástico com “infinita” massa molar. No ponto gel, a resina termorrígida torna-se infusível e insolúvel e não mais processável. Além do ponto gel, a densidade de ligações cruzadas e as propriedades físicas variam, significativamente, em função do grau de curada reação. A gelificação e a vitrificação são dois fenômenos macroscópicos importantes que ocorrem durante a reação da cura de sistemas termorrígidos [28].

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma técnica muito útil para seguir a evolução de qualquer processo exotérmico, permitindo determinar parâmetros termodinâmicos e cinéticos, como calor (entalpia) de reação e energia de ativação da reação de cura, temperatura de transição vítrea, constante de velocidade, ordem de reação e velocidade de reação da cura [29, 30]. No estudo do comportamento cinético por DSC, pode-se observar ainda os perfis das curvas da reação de cura de um sistema, a determinação da melhor temperatura ou condições de preparação de formulação de compósitos [31,32].

Dois métodos experimentais básicos têm sido utilizados para avaliar a cinética de reação de cura de resinas termorrígidas através de DSC: o de varredura dinâmica (fluxo de calor em função da temperatura) e o de condições isotérmicas (fluxo de calor em função do tempo). O método isotérmico permite avaliar o grau de cura do sistema [33]. O método dinâmico permite avaliar a cinética da cura da reação, subdividindo-se em métodos que consideram uma única varredura e os que consideram múltiplas varreduras dinâmicas [30, 34].

Nos termogramas de DSC, a taxa de geração de calor exhibe um pico máximo ou mínimo, dependendo de como os termopares são alocados no aparelho, quando registrada em função do tempo, e a taxa de reação, que é proporcional à taxa de geração de calor, também exhibe um máximo ou um mínimo e decresce em função do tempo. Deve-se considerar, então, que o fluxo de calor desenvolvido em relação à linha

de base do instrumento é proporcional à taxa de reação, também denominada de conversão, $d\alpha/dt$ [28, 31]

Todo estudo cinético descreve-se pela equação básica que relaciona a taxa de conversão $d\alpha/dt$, em função da concentração de um dos reagentes $g(\alpha)$ por meio da constante de velocidade k , à temperatura constante, como descrito pela equação 1 [28]:

$$d\alpha/dt = k \cdot g(\alpha) \quad \text{Equação 1}$$

Como a força motriz da reação de cura da maioria das resinas termorrígidas é a temperatura, o efeito da temperatura então é introduzida através da equação de Arrhenius na determinação da constante de velocidade $k = A e^{(-E/RT)}$, onde E é a energia de ativação, R, a constante dos gases, T, a temperatura absoluta e A, o fator pré-exponencial. Assim a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

Substituindo k na Equação 1 segundo a equação de Arrhenius obtém-se:

$$d\alpha/dt = A e^{(-E/RT)} \cdot g(\alpha) \quad \text{Equação 2}$$

Para sistemas termorrígidos que obedecem à cinética de reação de cura de ordem n, a taxa de conversão é função do consumo do reagente, assumindo-se que $g(\alpha) = (1-\alpha)^n$, onde α é a concentração fracionária dos reagentes consumidos no tempo t, α também é denominado grau de conversão, tem-se:

$$d\alpha/dt = A e^{(-E/RT)} \cdot (1-\alpha)^n \quad \text{Equação 3}$$

Considerando-se o grau de conversão α , proporcional ao calor envolvido, e assumindo a dependência da temperatura com a equação de Arrhenius, a Equação 2 torna-se a base para os métodos cinéticos dinâmicos que utilizam múltiplas varreduras como o método de Kissinger [35] e Osawa [36], que relacionam a temperatura máxima do pico da reação de cura do sistema, T_{MAX} , com a velocidade de aquecimento e o método de Meia Largura [34, 37] o qual avalia a T_{MAX} em diferentes velocidades de aquecimento.

O método da Meia Largura em relação aos métodos de Kissinger e Osawa apresenta as seguintes vantagens:

- a) Simplicidade, inerente a todos os métodos dinâmicos de múltiplas varreduras, na qual a T_{MAX} para diferentes velocidades de aquecimento é o parâmetro principal da avaliação;

- b) Exclusão de fontes de erro na determinação dos parâmetros como grau de conversão e ordem da reação eliminando, conseqüentemente, erros advindos da utilização de diferentes equipamentos;
- c) Com relação aos métodos de múltiplas varreduras, o método de meia largura não utiliza diretamente as velocidades de aquecimento nos cálculos de Energia de Ativação eliminando assim a influência do equipamento neste parâmetro.

3.5.4.1 MÉTODO KISSINGER

O método de Kissinger [37] utiliza parâmetros termodinâmicos obtidos de termogramas de DSC de amostras avaliadas em diferentes velocidades de aquecimento (5,10,15,20,25 e 30 °C/min) entre 25 a 250°C. A equação de Kissinger baseia-se na segunda derivada da equação $d\alpha/dt = A e^{(-E/RT)} \cdot (1-\alpha)^n$, (Equação 3) com relação à temperatura.

Supondo ser verdadeira a relação $d\alpha/dt = (d\alpha/dT) \cdot (dT/dt) = (d\alpha/dT) \cdot \phi$, onde ϕ é a velocidade de aquecimento, tem-se:

$$(d\alpha/dT) = (A / \phi) \cdot e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n \quad \text{Equação 4}$$

Derivando-se a Equação 3 em relação à temperatura, obtém-se:

$$(d^2\alpha/dT^2) = d\alpha/dT \left[\frac{E}{RT^2} - \frac{(d\alpha/dT) \cdot n}{(1 - \alpha)} \right]$$

Considerando-se que a derivada é igual a zero no ponto máximo do pico da reação de cura no termograma de DSC, ou na temperatura máxima da reação de cura, T_{MAX} , e o α_c nesta T, tem-se:

$$E / (RT_{MAX}^2) = (d\alpha / dT)_{MAX} \cdot [n / (1 - \alpha_c)] \quad \text{Equação 5}$$

Se T_{MAX} , $(d\alpha / dT)_{MAX}$ e α_c são medidos e n é conhecido, então a energia de ativação pode ser calculada.

Combinando-se as Equações 4 e 5 e rearranjando tem-se:

$$(A / \phi) \cdot e^{-E/RT} \cdot n(1 - \alpha_c)^{n-1} = E / (RT_{MAX}^2) \quad \text{Equação 6}$$

O produto $n(1 - \alpha_c)^{n-1}$ é dependente de ϕ , porém pode ser próximo da unidade. Assim a Equação 5 pode ser simplificada:

$$(A / \phi) \cdot e^{-E/RT} = E / (RT_{MAX}^2) \quad \text{Equação 7}$$

Obtendo-se o logaritmo desta equação e diferenciando-a em função de T, tem-se:

$$\ln \phi / T_{MAX}^2 = - E/R \cdot 1/ T_{MAX} \quad \text{Equação 8}$$

Assim, o método de Kissinger fornece o valor de energia de ativação, E, obtida a partir do gráfico de $\ln (\phi / T_{MAX}^2)$ versus $1/T_{MAX}$ para uma série de varreduras a diferentes velocidade de aquecimento, ϕ , onde $-E/R$ corresponde a inclinação da reta.

3.5.4.2 MÉTODO OSAWA

Pelo método de Osawa [38] obtém-se a energia de ativação, E, através da integração $d\alpha/dt = A e^{(-E/RT)} \cdot (1-\alpha)^n$, (Equação 3), podendo também determinar-se a energia de ativação a partir da curva diferencial do termograma. Nesse método o gráfico $\ln \phi$ versus $1/T_{MAX}$ é gerado para uma série de varreduras como no método de Kissinger a diferentes velocidades de aquecimento. A inclinação da reta obtida corresponde novamente a $-E/R$ e o ponto de intercepção no eixo das ordenadas é igual a $\ln(AE/R) - \ln [g(\alpha)]$. A equação abaixo descreve a curva cinética segundo o método de Osawa.

$$\ln \phi = - E/RT_{MAX} + \ln AE/R - \ln g(\alpha_c) \quad \text{Equação 9}$$

3.5.4.3 MÉTODO DA MEIA LARGURA

O método da Meia Largura [31, 39] se baseia no tempo de meia largura determinado em termogramas de DSC obtidos em diferentes velocidades de aquecimento, como nos métodos anteriores.

A reação de cura de uma resina termorrígida, seja na presença ou ausência de aditivos, é um processo exotérmico. No termograma de DSC a temperatura no máximo do pico relativo à reação de cura da resina é denominada de temperatura máxima da

reação de cura (T_{MAX}) ou temperatura onde $d^2\alpha /dT^2$ é igual a zero. Exatamente à meia altura da distância da linha de base até o máximo do pico na T_{MAX} , determina-se a meia largura do pico ou a metade da largura da transição. A meia largura, em graus Celsius, pode ser convertida em unidade de tempo (minutos) através da relação $\phi = \Delta T/\Delta t$ que define a velocidade de aquecimento (ϕ).

Para diferentes velocidades de aquecimento a relação entre o tempo de meia largura ($t_{1/2}$) e a T_{MAX} ($^{\circ}C$) apresenta um comportamento exponencial o qual pode ser visto como uma aproximação de Arrhenius.

A variação da constante de velocidade (k) em função da temperatura, como já mencionado anteriormente, é geralmente descrita pela equação de Arrhenius

$k = A e^{-E/RT}$ e esta pode ser reescrita como:

$$\ln(1/t_{1/2}) = \ln A - E/RT_{MAX}$$

ou finalmente,

$$\ln t_{1/2} = E/RT_{MAX} - \ln A \quad \text{Equação 10}$$

Desta maneira, pela determinação do tempo de meia largura através da Equação 10 pode-se calcular a energia de ativação, E , a partir do Gráfico $\ln t_{1/2}$ versus $1/T_{MAX}$ para uma série de varreduras a diferentes velocidades de aquecimento. A inclinação da reta é igual a E/R .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os reagentes e solventes utilizados na síntese e análise das resinas poliésteres carboxifuncionais foram Neopentilglicol, da Eastman Chemical Ltda; Ácido isoftálico e anidrido trimelítico, da Amoco Chemical Europe S.A; Ácido tereftálico, da Rhodiaco Indústria; Ácido adípico, da Química Ltda; Xileno, da Copesul Cia Petroquímica do Sul; Catalisador de esterificação, da Elf Atochem North America Inc e dimetilformamida, da Agroquímica Maringá S.A.. Todos são de origem comercial e foram utilizados conforme recebido.

4.2 SÍNTESE DAS RESINAS POLIÉSTERES CARBOXIFUNCIONAIS

As resinas poliésteres carboxifuncionais foram sintetizadas em processo constituído de duas etapas, segundo metodologia convencional de obtenção de polímeros por policondensação. Sendo a síntese descrita a seguir um método genérico executado na empresa.

A reação ocorre em balão de vidro tetratubulado de 6 litros, sob fluxo de nitrogênio, tendo acoplado um agitador pneumático. Foram utilizados para aquecimento uma manta elétrica e um termopar, monitorados por um controlador automático de temperatura.

Na primeira etapa é feita a síntese do pré-polímero hidroxilado, por processo de fusão, havendo um sistema de destilação fracionada para remoção do sub produto do meio reacional. Esse sistema é composto por coluna recheada com anéis *raching*, com condensador de dedo frio, com indicador de temperatura de topo, condensador total e coletor. A primeira etapa é conduzida com o aquecimento gradual dos polióis, poliácidos e catalisador de esterificação, da temperatura ambiente a 240°C, com amostragem de hora em hora a partir da carga límpida, para verificação do índice de acidez da mistura

reacional. Quando a mistura apresentava índice de acidez entre 5 e 10 mg KOH/g de sólidos, a primeira etapa era finalizada iniciando-se a segunda etapa, com o resfriamento do sistema a 200°C. Nesta temperatura, novamente eram adicionados polióis e poliácidos, para ajustar a estequiometria da reação além de pequena porção de solvente. Assim, a reação se passa sob um processo de destilação azeotrópica, substituindo-se o de destilação fracionada. A mistura era então aquecida gradualmente de 180 a 250°C, a partir de quando foram feitas amostragens para a verificação de índice de acidez, ponto de amolecimento e cor Gardner do polímero produzido diluído a 50% em dimetilformamida.

A esterificação foi conduzida até que o produto apresentasse índice de acidez constante, valor este de acordo com a estequiometria prevista para a reação. Com a esterificação finalizada, era promovida a remoção do solvente pela aplicação de vácuo de 60-70cm Hg ao sistema durante uma hora. Obtendo-se a resina no estado sólido.

A síntese não foi realizada em processo contínuo, ocorrendo interrupções de acordo com o expediente do laboratório. Em cada interrupção, se necessário, o polímero era resfriado e descarregado em formas de alumínio, uma vez que a mistura solidifica abaixo de 150°C. O processo era retomado com a recarga da mistura ao balão, sendo esta reavaliada ou analisada.

4.3 DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO TEÓRICA POLIÉSTER/TGIC

As quantidades da resina e agente de cura para o sistema poliéster/TGIC são calculadas em função do índice de acidez do poliéster (I.A.) que expressa o conteúdo ácido do poliéster. A expressão a seguir permite calcular as quantidades estequiométricas de TGIC e resina poliéster. O equivalente grama do TGIC é de 99, considerando que o mesmo apresenta um pequeno grau de auto condensação, este valor fica entre 105 e 110 [10]:

$$R = \frac{P \times I.A. \times 107}{56100}$$

Onde R é quantidade de TGIC em grama; P é a quantidade de resina poliéster em grama; I.A. é o índice de acidez do poliéster em mg KOH/g amostra; 107 é o equivalente grama do TGIC e 56100 é o equivalente grama da KOH em mg.

As resinas com índice de acidez entre 45 a 55 mg KOH/g polímero requerem 10% de TGIC para a cura do sistema. O TGIC é altamente tóxico e tem custo elevado o que motiva o desenvolvimento de resinas com baixo I.A. Atualmente as resinas utilizadas têm índice de acidez de 30 a 36 mg KOH/g polímero, podendo-se utilizar um relação resina/TGIC de 93:7. A Tabela 4 mostra dois exemplos desta relação para resina com I.A igual a 50 e 33 mg KOH/g amostra [16].

Tabela 4: Exemplos de relação porcentual (em peso) para o sistema poliéster/TGIC

EXEMPLO	A	B
I.A do poliéster (mg KOH/g amostra)	50	33
Peso equivalente (grama)	$56100/50 = 1122$	$56100/33 = 1700$
Equivalente grama do TGIC (grama)	107	107
Relação em peso dos reagentes reação:	$1122/107 = 91/9$	$1700/107 = 94/6$

Na prática, costuma-se utilizar um ligeiro excesso de TGIC. Assim no exemplo em A, a relação seria 90g de poliéster para 10g de TGIC e no exemplo B 93g de poliéster para 7g de TGIC, com obtenção de sistemas com elevado grau de reticulação.

4.4 DETERMINAÇÃO DA FUNCIONALIDADE DA RESINA POLIESTER

A funcionalidade da resina poliéster é determinante para a obtenção de boas propriedades e aparência da tinta em pó curada. A funcionalidade da resina é determinada em relação à massa molar média numérica (M_n) determinada por GPC, e o I.A. das resinas, calculada conforme a seguinte expressão: $F_n = I.A. \times M_n / 56100$, onde F_n é a funcionalidade da resina; I.A. é o índice de acidez do poliéster em mg KOH/g

amostra; M_n é a massa molar média numérica em g/mol e 56100 é o equivalente grama da KOH em mg/mol [3].

4.5 FORMULAÇÃO DA TINTA EM PÓ SEM ADITIVOS

A resina poliéster carboxifuncional (EXP 541) e o TGIC, ambos em forma de pó finamente divididos, foram previamente misturados em uma miniextrusora Atlas, (*Labratory Mixing Extruder*), com temperatura da zona inicial de 110°C e da zona final de 112°C. O produto obtido em forma cilíndrica (espaguete) foi então triturado utilizando-se gral e pistilo, e a mistura em forma de pó, finamente dividida, foi utilizada para o estudo cinético.

4.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS

As técnicas e condições de análise utilizadas na caracterização das resinas carboxifuncional estão descritas a seguir.

4.6.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O equipamento utilizado foi o DSC 2050 da TA Instruments. As amostras de resina poliéster carboxifuncional foram analisadas com velocidade de aquecimento de 10°C/min, com fluxo de nitrogênio no sistema do forno para proteção do equipamento [31].

Para o estudo cinético da cura poliéster/TGIC foram feitas várias varreduras com diferentes amostras, em diferentes velocidades de aquecimento, para avaliar a metodologia e homogeneidade dos resultados.

4.6.2 Termogravimetria (TGA)

O equipamento utilizado foi o TGA 2010 da TA Instruments. As amostras foram analisadas em atmosfera de nitrogênio, com velocidade de aquecimento de 20°C/min até 600°C, para avaliar o comportamento da resina em temperaturas próximas da reação de cura da tinta em pó [31].

4.6.3 Cromatografia de Permeação em gel (GPC)

O equipamento usado foi um cromatógrafo da Perkin-Elmer. Foram utilizadas colunas Plgel Mixed-D e padrões de poliestireno. As amostras foram analisadas em tetrahidrofurano (THF) a 25°C.

4.6.4 Reômetro capilar

O equipamento usado foi o Capillary Rheometer Galaxy III, Model 9052 da Kayeness Inc da Dynisco Company. As amostras foram analisadas à temperatura de 130°C com velocidade de deslocamento do pistão de 30mm/min. As dimensões do capilar foram $L/D = 20$, $L = 1\text{mm}$. Os resultados são expressos em Pascal.s (Pa.s)

Nesta técnica a resina é colocada no compartimento aquecido (barril) na temperatura desejada, e posteriormente pelo deslocamento de um pistão a amostra escoava através de um capilar de dimensões conhecidas. Pela determinação da tensão (σ_{cis}) e taxa de cisalhamento (γ_{cis}) se calcula a viscosidade de cisalhamento (η_{cis}) da resina, segundo a relação $\eta_{\text{cis}} = \sigma_{\text{cis}} / \gamma_{\text{cis}}$.

A melhor temperatura para avaliação da viscosidade de cisalhamento das resinas foi 130°C, temperatura na qual todas as resinas se encontram bem acima da sua Tg, num estado viscoso capaz de fluir com velocidade adequada sob uma tensão aplicada, tendo-se portanto um fluxo viscoso. A viscosidade medida é a resistência que o material apresenta em fluir.

4.6.5 Viscosímetro I.C.I. Cone e Prato

O equipamento usado foi o Research Equipment (London) Limited, Scientific Instrument Markes and Designers. As amostras foram analisadas a 200°C, sendo os

resultados expressos em Poise (P), os quais foram convertidos em Pa.s para comparação dos resultados com as demais técnicas de determinação de viscosidade.

Neste método adiciona-se a resina sólida compartimento do equipamento previamente aquecido a 200°C, e girando-se o spindle, procede-se a medição da viscosidade.

4.6.6 Viscosímetro Gardner

As amostras de resina poliéster carboxifuncional sólida, foram previamente trituradas com gral e pistilo e dissolvida em dimetilformamida, aquecendo-se o conjunto em chapa elétrica para dissolver completamente a resina, formando uma solução homogênea a 50% de sólidos, já que esta técnica analítica se destina a líquidos, a solução resultante é transferida ao tubo de viscosidade Gardner, conforme determina a norma técnica deste método, e seus valores determinados a 25°C utilizando a escala de padrões fornecidos por Byk Gardner. Os resultados foram obtidos em centipoise (cP), os quais foram convertidos em Pa.s para comparação dos resultados com as demais técnicas de determinação de viscosidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS POLIÉSTERES

A primeira etapa deste trabalho constituiu em selecionar e desenvolver uma metodologia mais precisa para a caracterização das resinas poliésteres carboxifuncionais em estudo, que permitisse um melhor acompanhamento das suas propriedades em função da variação das condições de síntese das mesmas. Nessa etapa, um número expressivo de resinas poliésteres carboxifuncionais comerciais e sintetizadas na empresa com composição similar a comercial, utilizadas na produção da tinta em pó, foi utilizada uma vez que as propriedades das mesmas, pelos métodos de caracterização convencional, são bem conhecidas.

As análises comumente feitas em laboratórios de controle de qualidade são a determinação do I.A., cor Gardner, viscosidade Gardner, ponto de amolecimento e massa molar. A resina poliéster de referência (EXP 541) foi avaliada segundo os métodos de análise usuais, bastantes subjetivos, apresentando os seguintes valores característicos de uma resina típica:

I.A igual a 27,8 mg KOH/g amostra;

Cor Gardner de 6 a 7;

Viscosidade Gardner a 25°C de 0,48 Pa.s;

Ponto de amolecimento de 82 a 103 °C e ;

Massa molar média numérica de 6050 g/mol.

As resinas poliésteres selecionadas e a resina de referência foram analisadas por DSC e reometria capilar, verificando-se que tanto a determinação da Tg como a viscosidade de cisalhamento foram parâmetros sensíveis à variação das características estruturais das mesmas. Esses parâmetros ou a variação dos mesmos permitiu definir e ajustar a composição mássica da mistura reacional para obtenção de poliésteres carboxifuncionais com valores de I.A. e funcionalidade desejáveis.

Numa segunda etapa, utilizando-se as técnicas de DSC e reometria capilar foi feito então o estudo das resinas sintetizadas para este trabalho em função da

composição da mistura reacional, avaliando-se a temperatura de transição vítrea e viscosidade de cisalhamento das mesmas.

Finalmente numa terceira etapa foi feito o estudo cinético da reação de cura das resinas poliéster carboxifuncional com TGIC, segundo métodos isotérmicos e dinâmicos, já utilizados no estudo de outros sistemas à base de resinas termorrígidas como por exemplo a reação entre os grupos epóxi do diglicidil éter do bisfenol – A e aminas como a m-fenilenodiamina [28], ou a 4,4' – diaminodifenilmetano [37] ou com anidrido maleico ou succínico [34].

A série de resinas poliésteres carboxifuncionais, sintetizadas neste trabalho, é constituída de resinas utilizadas para a produção de tinta em pó curada com TGIC e foram obtidas por reação de esterificação. Essas resinas foram sintetizadas e avaliadas com relação a uma resina de referência, de valor comercial conhecido, a resina poliéster carboxifuncional EXP 541.

A resina poliéster carboxifuncional de referência, EXP 541 foi obtida a partir de:

- 37,4% neopentilglicol (NPG);
- 49,2% ácido tereftálico (TPA);
- 10,1% ácido isoftálico (IPA);
- 01,9% ácido adípico (AA) e ;
- 01,4% anidrido trimelítico (TMA) em massa.

As demais resinas foram sintetizadas a partir de variações em massa dos mesmos monômeros da resina de referência e/ou ausência ou substituição dos mesmos.

O índice de acidez (IA) das resinas está relacionado com a composição da mistura reacional e com as condições de síntese da resina. Assim o controle da síntese feito pelo I.A das resinas, permitiu obtenção de poliésteres carboxifuncionais adequados para a utilização e reação de cura com TGIC.

A Figura 5 mostra o espectro de RMN ¹H da resina de referência, na qual se observam deslocamentos químicos a 1,2ppm, 4,3ppm e 8,1ppm que correspondem, respectivamente, aos prótons relativos aos grupos alifático -CH₃, olefínico -CH₂- e aromático dissubstituído. Estes deslocamentos foram utilizados para a avaliação e acompanhamento da variação da composição das demais resinas sintetizadas e estudadas nesta Tese.

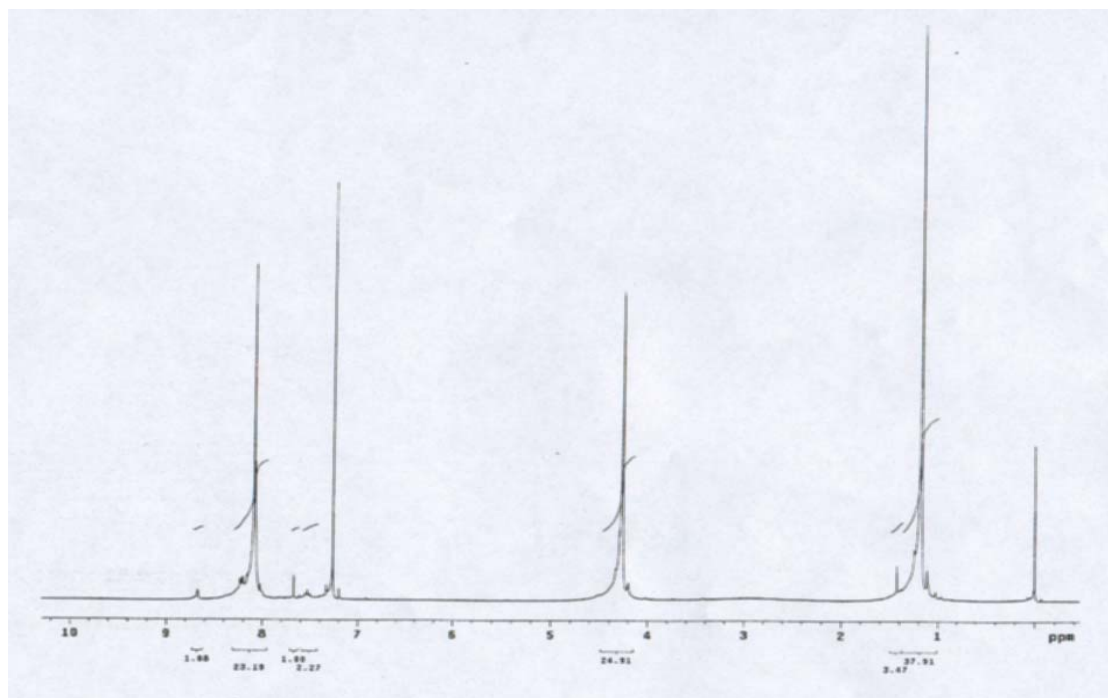


Figura 5: Espectro de RMN ^1H da resina poliéster carboxifuncional de referência EXP 541 (solvente CDCl_3 , temperatura ambiente).

Considerando que a T_g das resinas e as propriedades reológicas da tinta em pó no momento da reação de cura são de fundamental importância, optou-se por utilizar nesta Tese as técnicas de análise térmica e reometria capilar em substituição daquelas usuais (ponto de amolecimento e viscosidade Gardner). Tanto a T_g como a viscosidade de cisalhamento da tinta em pó são dependentes do tipo da resina poliéster e a avaliação desta última antes da reação de cura é de extrema validade para caracterização e desenvolvimento de uma formulação de tinta em pó com as propriedades desejadas.

As resinas poliésteres carboxifuncionais, analisadas por métodos usuais, foram exaustivamente analisadas por DSC e reometria capilar para a determinação de melhores condições de análise e reprodutibilidade de valores. Todas as amostras foram

analisadas no mínimo 03 vezes, sendo que neste trabalho foram utilizados os valores da medida em que estes foram aproximados a outros dois.

Verificou-se que tanto o DSC como a reometria capilar foram extremamente úteis pela rapidez de resultados e variação dos mesmos em função das características das resinas, o que não é possível pelos métodos usuais de análise, utilizados em laboratórios de controle de qualidade da fábrica de tinta em pó.

O parâmetro mais significativo na caracterização das resinas poliésteres carboxifuncionais é a Tg, temperatura na qual o polímero passa do estado vítreo para líquido viscoso. A Figura 6 mostra o termograma de DSC da resina poliéster de referência (EXP 541). Observou-se que essa resina apresentou um pico endotérmico concomitante a Tg na primeira varredura dinâmica. Este pico é característico neste tipo de resina, verificando-se para todas as resinas avaliadas nesta Tese e é atribuído à relaxação de segmentos da cadeia [17, 22].

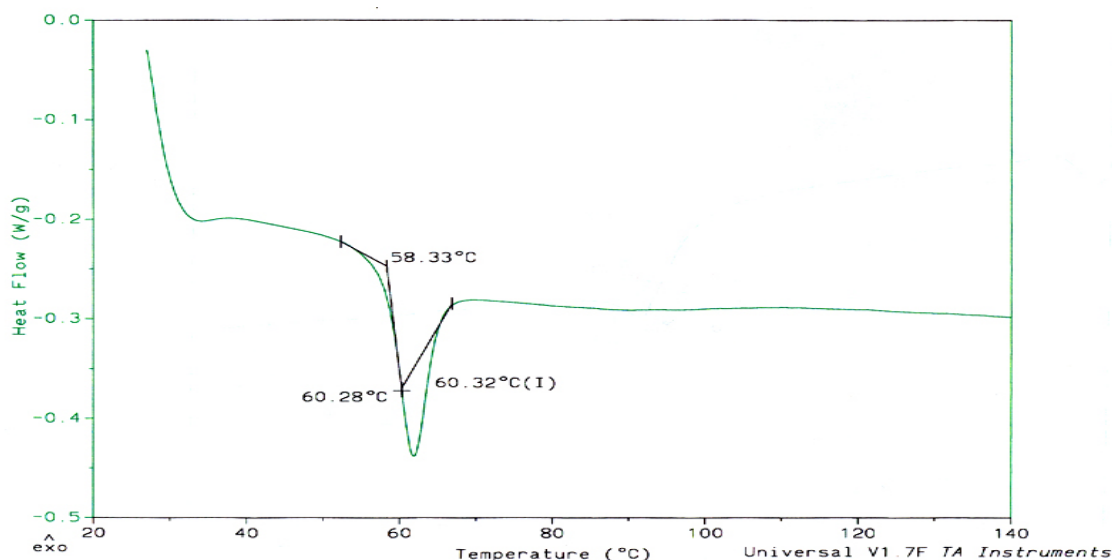


Figura 6: Termograma DSC da resina poliéster carboxifuncional de referência, EXP 541 (10°C/min;1ª varredura)

A determinação da Tg das resinas foi feita na segunda varredura dinâmica, na qual se elimina a estória térmica, bem como o pico de relaxação de segmentos da cadeia. Na Figura 7 tem-se o termograma da segunda varredura da resina poliéster de referência (EXP 541) no qual verificou-se a Tg em torno de 59,5°C. Todos os valores de

Tg das resinas foram determinados conforme demarcado no termograma da Figura 7, todas as resinas poliésteres carboxifuncionais avaliadas nesta Tese apresentaram-se completamente amorfa, não apresentando portanto pico de fusão e de cristalinidade, nas análises por DSC.

Um polímero não apresenta escoamento em temperaturas abaixo da sua Tg e, portanto, apresenta alta estabilidade dimensional abaixo desta temperatura, sendo então importante o conhecimento do valor desta para a aplicação das resinas poliésteres carboxifuncionais. Sendo assim a Tg pode ser um bom parâmetro de avaliação no desenvolvimento e adequação de resinas poliésteres carboxifuncionais para a fabricação de tintas em pó.

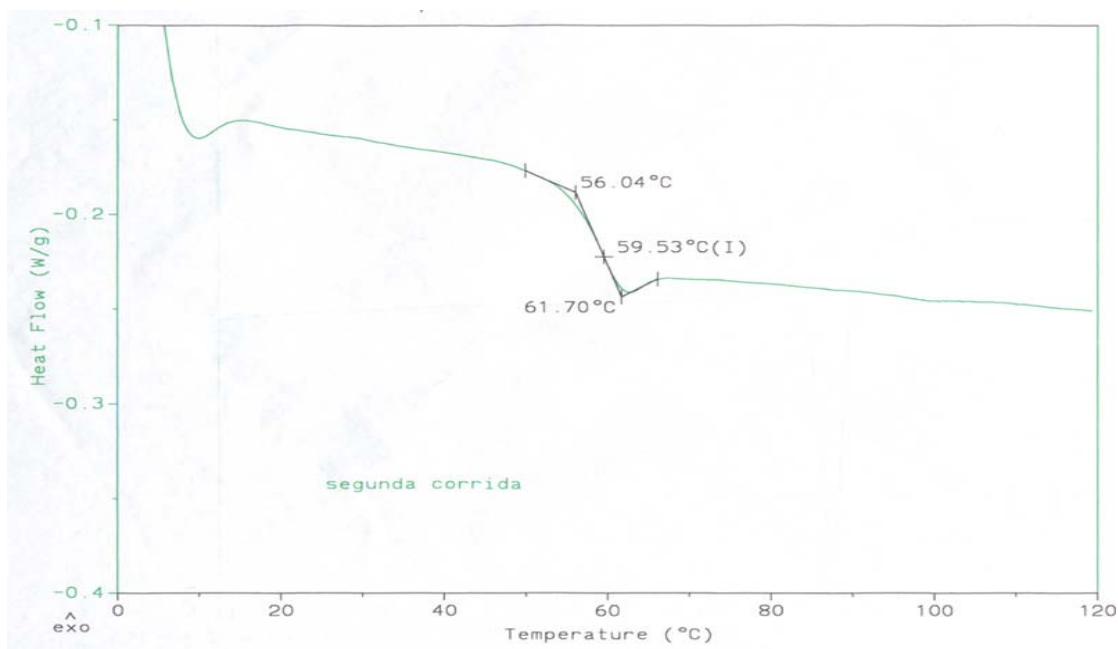


Figura 7: Termograma DSC da resina poliéster carboxifuncional de referência, EXP 541 (10°C/min; 2ª varredura)

Um segundo parâmetro que se mostrou eficaz na caracterização das resinas poliésteres carboxifuncionais foi a viscosidade de cisalhamento (η_{cis}), determinada através de reometria capilar a 130°C. Nesta temperatura foi possível avaliar todas as resinas, ou seja foi a temperatura na qual todas as resinas apresentaram fluxo viscoso possível de ser medido. Para tanto foi avaliada uma gama representativa de resinas para determinação desta temperatura.

A avaliação da viscosidade na síntese laboratorial das resinas tem sido feita pela determinação do ponto de amolecimento e da viscosidade Gardner, porém este método é pouco representativo da real viscosidade das resinas, estando sujeito a habilidade do operador no momento da execução dos testes.

A viscosidade η_{CIS} mostrou ser um parâmetro sensível à variação das características das resinas poliésteres devido à variação da relação molar de seus monômeros, sendo, portanto, extremamente útil no seu desenvolvimento. A viscosidade η_{CIS} é dependente da massa molar da resina, da sua polidispersão e estrutura [20].

Com relação à estabilidade das resinas poliésteres carboxifuncionais, verificou-se que todas as resinas avaliadas nesta Tese apresentaram valores de perda de massa inferior a 0,9% até a temperatura de 180°C, temperatura esta próxima daquela de reação de cura da tinta em pó. A Figura 8 apresenta o termograma de TGA da resina de referência (EXP 541).

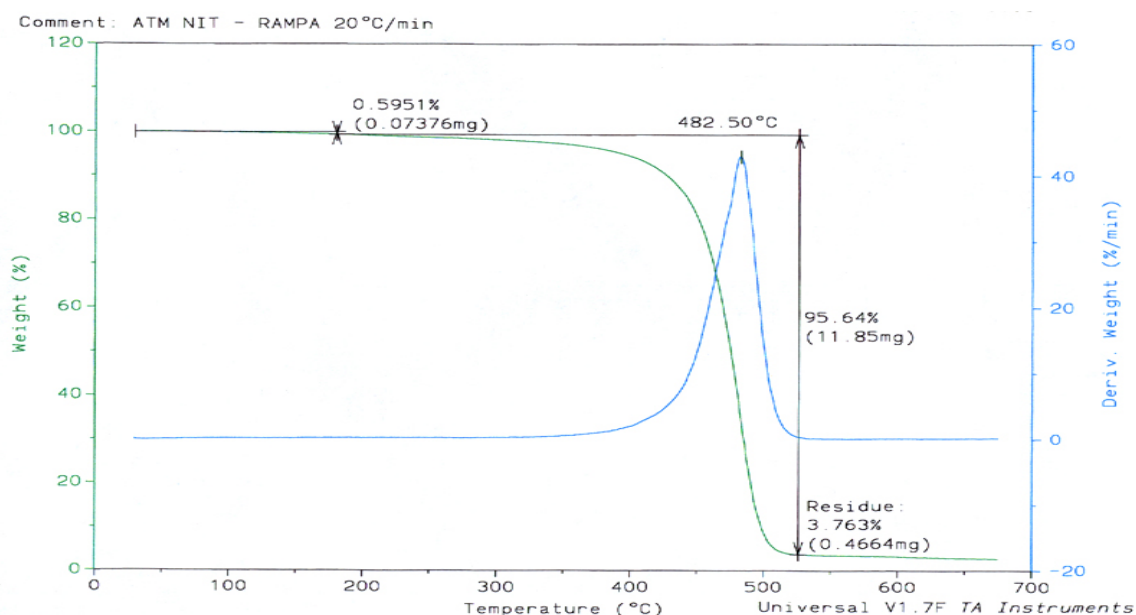


Figura 8: Termograma TGA da resina poliéster carboxifuncional de referência, EXP 541 (atm. N₂, 20°C/min)

Esta avaliação foi feita com o objetivo de verificar a presença ou não de monômeros não reagidos ou oligômeros. Não se observou nenhuma coerência desses valores com a variação da razão mássica do ácido tereftálico e o ácido isoftálico, com a presença ou

ausência de ácido adipico e com a variação do agente ramificante utilizado na síntese das resinas para o estudo desta Tese, podendo ser somente relacionada qualitativamente ao grau de pureza da resina ou a presença ou não de oligômeros.

Os valores de Tg e viscosidade de cisalhamento da resina poliéster de referência foram considerados valores de referência para a síntese das demais resinas estudadas.

5.2 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MÁSSICA ENTRE O ÁCIDO TEREFTÁLICO E ÁCIDO ISOFTÁLICO NAS CARACTERÍSTICAS DAS RESINAS POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL

As resinas poliéster carboxifuncional utilizadas para avaliação da influência da relação TPA/IPA foram sintetizadas conforme a resina de referência, a resina poliéster carboxifuncional EXP 541. Essa foi obtida a partir de neopentilglicol (NPG), ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA), ácido adípico (AA) e anidrido trimelítico (TMA) com proporção de 37,4%, 49,2%, 10,1%, 01,9%, e 01,4% respectivamente em massa. As demais resinas foram sintetizadas a partir dos mesmos monômeros da resina de referência. A Tabela 5 mostra as propriedades das resinas poliésteres carboxifuncionais em função da relação mássica dos ácidos TPA/IPA.

O índice de acidez das resinas poliésteres carboxifuncionais foi mantido dentro da faixa, de 26 a 30 mg KOH/g de resina os quais são valores satisfatórios para utilização da resina na formulação de uma tinta em pó no sistema poliéster/ TGIC.

Verificou-se que a ordem de grandeza da massa molar das resinas não apresentou variação significativa em função da variação da relação TPA/IPA, conforme já esperado, uma vez que não houve variação na quantidade de monômeros de uma reação para a outra, ou seja, foi mantida sempre a mesma massa de reagentes. Entretanto observa-se uma maior oscilação entre os valores de massa molares médias na seguinte ordem $M_z > M_w > M_n$ com relação aos valores da resina de referência. Os valores das massas molares de uma maneira geral foi sempre intermediário àquelas das resinas obtidas somente com IPA ou TPA o que demonstra que a utilização de mistura desses dois ácido ou monômeros permite uma variação dos valores da massa

molar média, no caso em torno de 23, 16 e 13%, respectivamente para as massas molares médias M_z , M_w e M_n .

A funcionalidade das resinas, determinada em relação à massa molar (M_n) e o I.A. das resinas, variou entre 2,6 e 3. Resinas com funcionalidade menor que 2 apresentam propriedades químicas após a reação de cura inferiores devido ao baixo grau de reticulação. Quando a funcionalidade do polímero excede a 3, a síntese do poliéster torna-se difícil e as propriedades, após a reação de cura, são inadequadas a uma tinta em pó. Em geral poliésteres com alta funcionalidade, freqüentemente, apresentam alta resistência química e dureza superficial da tinta após a sua reação de cura e poliésteres com funcionalidade entre 2 e 3 apresentam excelente flexibilidade além de resistência química.

Tabela 5: Propriedades das resinas poliésteres carboxifuncionais em função da razão mássica do ácido tereftálico e ácido isoftálico.

RESINA		EXP 623	EXP 624	EXP 625	EXP541*	EXP 626	EXP 627
RELAÇÃO TPA/IPA		0/100	60/40	70/30	83/17	90/10	100/0
MASSA MOLAR (g/mol)	Mw	11.900	13.500	13.200	13.680	11.400	13.700
	Mn	5.400	6.000	6.000	6.050	5.300	6.000
	Mz	21.700	24.900	24.000	25.160	20.200	25.800
I.A (mg KOH/g polímero)		26,7	26,8	28,4	27,8	29,1	27,5
FUNCIONALIDADE		2,6	2,9	3,0	3,0	2,7	2,9
Tg (°C)		59,7	55,7	58,0	59,5	62,6	65,2
VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO 130°C (Pa.s)		254	319	373	529	357	592
PERDA DE MASSA ATÉ 180°C (%)		0,30	0,55	0,26	0,59	0,30	0,21

* resina de referência

Com relação aos valores de T_g e η_{cis} das resinas, determinados pelos métodos propostos nesta Tese, verifica-se que estes foram sensíveis à variação da relação massica TPA/IPA na síntese da resina. Como estes valores são sensíveis às mudanças estruturais na macromolécula, pode-se verificar que a resina poliéster sintetizada terá uma composição diferenciada em função da proporção mássica dos ácidos presentes no meio reacional

Pode-se verificar, na Tabela 5, que o aumento na relação TPA/IPA leva a um aumento da T_g da resina, devido provavelmente à introdução de uma maior quantidade de anéis aromáticos com grupos ácidos em posição para- na cadeia principal, pela maior quantidade de ácido tereftálico no meio reacional. No caso do ácido isoftálico, no qual os grupos ácidos estão em posição meta- a posição do anel aromático na cadeia permite uma maior flexibilidade de segmentos e, conseqüentemente, tem-se menores valores de T_g . A posição do anel aromático na cadeia pode ser visualizado na Figura 9 na qual estão representados segmentos da cadeia do poliéster, contendo estes ácidos.

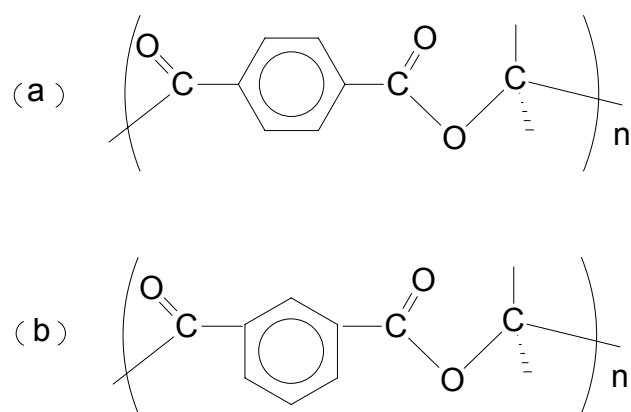


Figura 9: Representação de segmentos da resina poliéster carboxifuncional contendo (a) ácido tereftálico e (b) ácido isoftálico.

Os valores de T_g , mostrados na Tabela 5, correspondem a da resina poliéster antes da reticulação das cadeias poliméricas, a qual ocorre na temperatura de reação de cura da tinta em pó em torno de 180°C . Portanto estes são exclusivamente devidos à estrutura da resina, definida pela sua composição em função das condições de

síntese ou razão mássica TPA/IPA. Da mesma forma, quanto maior o teor de TPA na cadeia polimérica, maior a Tg da resina.

O valor da Tg da resina poliéster EXP 624, com razão mássica TPA/IPA igual a 60/40 foi em torno de 55,7°C e inferior ao da resina contendo somente IPA, ao redor de 59,7°C. Este menor valor poderia ser atribuído a um distúrbio maior da homogeneidade da cadeia pela incorporação do TPA na mesma, causando uma diminuição das forças de interação intermoleculares com conseqüente aumento da flexibilidade da cadeia.

Os valores de viscosidade η_{CIS} das resinas poliésteres, em função da razão mássica TPA/IPA, foram intermediários àqueles das resinas puras com somente IPA ou TPA, sendo estes respectivamente 254 e 592 Pa.s, a 130°C. Observou-se que os valores de viscosidade η_{CIS} , de uma maneira geral, aumentaram com o aumento da relação TPA/IPA. Entretanto esses não variaram da mesma maneira que as massas molares, sendo, provavelmente, muito mais influenciados pela variação da estrutura das resinas, a qual tem influência nas propriedades reológicas, principalmente, em fluxos sob cisalhamento.

Com relação à estabilidade da resina, teve-se perda de massa dentro do intervalo de 0,2 a 0,6%, valores relacionados à perda de monômeros não reagidos, como determinados para todas as resinas avaliadas.

5.3 PROPRIEDADES DA RESINA POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL SINTETIZADAS NA AUSÊNCIA DE ÁCIDO ADÍPICO

Para avaliar a influência do ácido adípico (AA) nas propriedades da resina, foram sintetizadas 2 resinas poliésteres sem o mesmo no meio reacional e, portanto, na sua composição. Foram utilizadas as mesmas condições de síntese da resina de referência (EXP 541) e da resina EXP 627 com razão mássica entre o ácido TPA/IPA de 100/0, ou seja somente com ácido tereftálico com propriedades similar a de referência. A Tabela 6 apresenta os valores das propriedades das resinas poliésteres sintetizadas com AA e sem AA.

O I.A. das resinas foi mantido dentro da faixa de valores considerada satisfatória para a aplicação da resina em sistema poliéster/TGIC, sendo a da resina EXP 691 levemente superior.

Tabela 6: Influência da presença ou ausência de ácido adípico nas propriedades de resinas poliésteres carboxifuncionais.

RESINA		EXP 541	EXP 688	EXP 627	EXP 691
AA		COM*	SEM	COM*	SEM
RELAÇÃO TPA/IPA		83/17	83/17	100/0	100/0
MASSA MOLAR (g/mol)	Mw	13.680	14.500	13.700	10.900
	Mn	6.050	6.500	6.000	5.300
	Mz	25.160	28.500	25.800	19.100
I.A (mg KOH/g polímero)		27,8	26,7	27,5	31,2
FUNCIONALIDADE		3,0	3,1	2,9	2,9
Tg (°C)		59,5	69,5	65,2	69,9
VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO 130°C (Pa.s)		529	1149	592	710

* AA 1,9% (p/p)

As massas molares das resinas sintetizadas com TPA e IPA na presença ou ausência do AA não apresentam variações significativas. Entretanto para as resinas poliésteres, obtidas somente com TPA, a presença ou não de AA teve influência nas massas molares, ocorrendo uma diminuição destas. Assim, um segundo ácido no meio reacional ou um segundo monômero com função carboxilica que não o TPA favorece o crescimento da cadeia, provavelmente por ter maior reatividade com o glicol.

Os valores de funcionalidade carboxílica estão dentro do limite considerado ideal para as resinas, não ocorrendo alteração significativa nas formulações sem AA.

Na ausência de AA, EXP 688 e EXP 691, observa-se que as resinas apresentam maiores valores de Tg devido à ausência de segmentos lineares e flexíveis na cadeia do poliéster. Este aumento nos valores da Tg, na ausência de AA, contribui para uma melhor estabilidade da tinta em pó.

O AA, por ser uma molécula linear e flexível, pode ser utilizado no controle da flexibilidade da cadeia polimérica, podendo ser uma ferramenta de controle para abaixamento da Tg de resinas poliésteres, visto nos resultados obtidos para as diferentes relações dos ácidos TPA/IPA, tendo-se um aumento de Tg e viscosidade de cisalhamento na ausência de AA.

O aumento na viscosidade, comparando-se as resinas com e sem AA, foi significativo, não podendo ser atribuído simplesmente à variação de massa molar, mas sim como uma conseqüência da maior rigidez da cadeia ou diminuição da sua flexibilidade, o que implica numa maior resistência ao fluxo.

Resinas com viscosidades elevadas não apresentam propriedades de fluxo adequadas na temperatura de reação de cura e comprometem o aspecto final da pintura. Para esta série de resinas, verifica-se que a ausência de AA poderá limitar a sua utilização em formulações de tintas em pó.

5.4 INFLUÊNCIA DO AGENTE RAMIFICANTE NAS PROPRIEDADES DA RESINA POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL COM ÁCIDO ADÍPICO

Para avaliar a influência do agente ramificante nas propriedades finais da resina poliésteres carboxifuncionais, o agente ramificante avaliado é adicionado em pequena quantidade na síntese da resina.

O anidrido trimelítico (TMA), um composto trifuncional com grande reatividade, utilizado como tal na síntese da resina de referência, foi substituído por trimetilol propano (TMP) que é um triol, com as três hidroxilas primárias que apresentam a mesma reatividade.

A Tabela 7 mostra os valores das propriedades de resinas poliésteres obtidas com TMP (EXP 675) e com TMA (EXP 541) com relação TPA/IPA igual a 83/17, e com TMP (EXP 690) e TMA (EXP 627) com relação TPA/IPA igual a 100/0 ou seja, ausência de IPA.

O controle dos valores de I.A. conduziram à obtenção de resinas com massa molar e funcionalidade condizentes com aqueles requeridos para resinas poliésteres carboxifuncionais utilizadas na formulação de tinta em pó.

Tabela 7: Influência do ramificante anidrido trimelítico e trimetilol propano nas propriedades de resinas poliésteres carboxifuncional com ácido adípico.

RESINA		EXP 541	EXP 675	EXP 627	EXP 690
RAMIFICANTE		TMA	TMP	TMA	TMP
RELAÇÃO TPA/IPA		83/17	83/17	100/0	100/0
MASSA MOLAR (g/mol)	Mw	13.680	13.700	13.700	21.000
	Mn	6.050	5.900	6.000	7.700
	Mz	25.160	26.000	25.800	43.800
I.A. (mg KOH/g polímero)		27,8	28,4	27,5	28,7
FUNCIONALIDADE		3,0	3,0	2,9	3,9
Tg (°C)		59,5	62,6	65,2	67,5
VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO 130°C (Pa.s)		529	502	592	1410

As massas molares das resinas obtidas com TPA e IPA (EXP 541 E 675) não apresentaram variação com a substituição de TMA por TMP. No entanto para as resinas obtidas somente com TPA (EXP 627 e 690), observou-se um aumento significativo da massa molar da resina quando se substitui o TMA pelo TMP. Portanto em resinas sintetizadas, na ausência de IPA (TPA/IPA = 100/0), o TMP é um agente ramificante muito mais poderoso que o TMA, o que conseqüentemente leva a um

aumento considerável da massa molar e viscosidade de cisalhamento da resina, devido à formação de cadeias laterais e/ou maior grau de ramificação das cadeias.

As resinas apresentam valores de Tg aproximados para ambas as relações de TPA/IPA, sendo estes valores mais elevados para a resina que apresenta somente TPA, em razão do aumento da rigidez da cadeia devido ao maior grau de ramificação.

A substituição do TMA por TMP nas resinas obtidas com relação TPA/IPA igual a 83/17, não causa variação significativa nas suas propriedades, não havendo, portanto, definição de um melhor ramificante, podendo ambos serem usados indistintamente.

5.5 INFLUÊNCIA DO AGENTE RAMIFICANTE NAS PROPRIEDADES DA RESINA POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL SEM ÁCIDO ADÍPICO

Na avaliação da substituição do ramificante TMA por TMP, em resinas sem AA na sua composição, sendo estas resinas sintetizadas como aquelas na presença de AA, observou-se que o tipo de agente de ramificante, nesta série, teve influência em ambas as resinas sintetizadas com e sem ácido isoftálico. A Tabela 8 apresenta os resultados de massa molar, I.A., funcionalidade, Tg e viscosidade de cisalhamento das resinas poliésteres carboxifuncionais.

Ao contrário das resinas sintetizadas com AA, Tabela 7, aonde ocorre um aumento de viscosidade e Tg somente para as resinas sintetizadas na ausência de IPA, nas resinas sem AA observa-se que ocorre uma variação da viscosidade e da Tg em função do tipo do ramificante TMA ou TMP para as resinas sintetizadas com e sem IPA.

Nas resinas com IPA (EXP 688 e EXP 692) o TMA é um agente ramificante que deve conferir maior rigidez a cadeia, devido ao elevado valor da viscosidade já que não ocorreu variação significativa da massa molar. Os resultados da substituição do TMA por TMP nas resinas obtidas sem IPA (EXP 691 e EXP693) o agente ramificante TMP confere maior valor de viscosidade e massa molar, portanto o mesmo neste caso será um agente ramificante mais poderoso.

Tabela 8: Influência do ramificante anidrido trimelítico e trimetilol propano nas propriedades das resinas poliésteres carboxifuncionaais sem ácido adípico.

RESINA		EXP 688	EXP 692	EXP 691	EXP 693
AGENTE RAMIFICANTE		TMA	TMP	TMA	TMP
RELAÇÃO TPA/IPA		83/17	83/17	100/0	100/0
MASSA MOLAR (g/mol)	Mw	14500	15200	10900	14700
	Mn	6500	6300	5300	6200
	Mz	26500	29400	19100	28900
I.A. (mg KOH/g polímero)		26,7	27,9	31,2	32,6
FUNCIONALIDADE		3,1	3,1	2,9	3,6
Tg (°C)		69,5	61,7	69,9	71,0
VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO 130°C (Pa.s)		1149	746	710	1196

Nesta série de resinas, sem a presença do AA, tem-se valores de Tg satisfatórios, ficando a série limitada pelos valores da viscosidade, sabe-se que o AA em pequenas quantidades confere propriedades adequadas a tinta em pó, resina de referência (EXP541), portanto os resultados obtidos para esta série não auxiliam na elucidação de qual séria o melhor ramificante a utilizar.

5.6 INFLUÊNCIA DA MASSA MOLAR E FUNCIONALIDADE CARBOXILICA NAS PROPRIEDADES DA RESINA POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL.

Uma série de resinas foi sintetizada com o objetivo de se avaliar a influência da massa molar e funcionalidade carboxílica nas propriedades das resinas poliésteres carboxifuncionais. Foram previstas condições de síntese para a obtenção de resinas

com massa molar média numérica de 3000, 4800 e 6000 com funcionalidade de 2, 2,4 e 3. No entanto, na prática, estas resinas não foram obtidas com valores passíveis de comparação, devido à grande diferença de I.A. das mesmas. Estes em alguns casos foi superior a 42mg de KOH/g do polímero o que torna a resina inviável para aplicação comercial.

A Tabela 9 apresenta somente os valores das propriedades das resinas cujos I.A. ficaram entre 27 e 38 mg de KOH/g do polímero, sendo que aquelas resinas com valores superiores a esta faixa foram descartadas. Os valores de massas molares, determinadas sempre em relação ao mesmo padrão, não foram coerentes com o esperado, ou seja maiores ou menores conforme as condições de síntese e conforme o previsto, tendo estes variado entre si em até 50%.

Tabela 9: Propriedades das resinas poliésteres carboxifuncionais em função da massa molar e funcionalidade carboxílica.

RESINA	EXP 831	EXP 827	EXP 832	EXP 828	EXP 829	EXP 830
RELAÇÃO TPA/IPA	79,3/20,7	80,5/19,5	82,3/17,7	85,5/14,5	85,5/11,5	88,3/11,7
MASSA MOLAR M _n (g/mol)	4240	4900	5070	6500	5800	6800
I.A (mg KOH/g polímero)	38,1	33,0	36,7	27,8	37,9	31,4
FUNCIONALIDADE CARBOXÍLICA	2,9	2,9	3,3	3,2	3,9	3,8
Tg (°C)	58,0	59,3	61,9	62,5	64,9	64,5
VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO 130°C (Pa.s)	203	302	456	838	720	1009

Os valores de I.A., determinados para as resinas, estão dentro de uma faixa aceitável para a utilização das mesmas em tinta em pó, em função da relação estequiométrica poliéster/TGIC a ser utilizada.

Os valores de funcionalidade das resinas obtidas estão dentro do limite considerado ideal para as resinas poliésteres carboxifuncionais com aplicação em tinta em pó, para o sistema TGIC, com exceção da resina EXP 829 e EXP 830 que apresenta funcionalidade muito superior a 3,0. Nesta a síntese do poliéster, devido ao alto grau de ramificação, foi difícil o que confere propriedades inadequadas ao filme da tinta em pó.

As resinas com maior quantidade do ácido TPA apresentam Tg satisfatória para boa estabilidade da tinta em pó, mas em função de funcionalidade mais elevada pode ocorrer uma maior reticulação das cadeias, como o ácido TPA causa uma maior rigidez na cadeia polimérica, tem-se como consequência valores extremamente elevados de viscosidade de cisalhamento, que pode influenciar negativamente na extrusão da tinta durante o processamento e na sua fluidez durante a formação do filme.

5.7 VISCOSIDADE DA RESINA POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAL POR DIFERENTES MÉTODOS ANALÍTICOS

Para se avaliar a correlação entre a massa molar e a viscosidade das resinas poliésteres carboxifuncionais, estas foram determinadas por dois métodos analíticos normalmente utilizados e aquele proposto nesta Tese. A mesma série de resinas apresentadas na Tabela 9 foi utilizada para a determinação da viscosidade através de viscosímetro Gardner, viscosímetro cone e prato e reômetro capilar e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 10.

A viscosidade das resinas, em particular as usadas na indústria de tinta, é determinada em viscosímetro cone e prato e/ou viscosímetro Gardner, utilizados mais amplamente. A viscosidade Gardner é determinada com a amostra em solução e as demais com a amostra no estado líquido viscoso.

Tabela 10: Viscosidade das resinas poliésteres carboxifuncionais determinadas por diferentes técnicas.

RESINA		EXP 831	EXP 827	EXP 832	EXP 829	EXP 828	EXP 830
FUNCIONALIDADE		2,9	2,9	3,3	3,9	3,2	3,8
MASSA MOLAR (g/mol)	Mn	4240	4900	5070	5800	6500	6800
I.A (mg KOH/g polímero)		38,1	33,0	36,7	37,9	27,8	31,4
VISCOSIDADE GARDNER a 25°C (Pa.s)		0,21	0,25	0,31	0,45	0,55	0,88
VISCOSID. CONE E PRATO a 200°C (Pa.s)		3,7	4,6	5,1	--	--	--
VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO a 130°C (Pa.s)		203	302	456	720	838	1009

Os resultados da Tabela 10 podem ser melhor visualizados na Figura 10 que apresenta a variação das diferentes viscosidades das resinas em função da massa molar média numérica.

A viscosidade pelo método Gardner, muito utilizada para resinas líquidas, é determinada utilizando-se uma solução da amostra em dimetilformamida (DMF) 50% p/p. Neste método a maior ou menor solubilidade da amostra em DMF é determinante. Este parâmetro serve como comparativo entre tipos de resinas, ou seja, é utilizado somente para avaliação qualitativa das diferenças de viscosidade e das massas molares de uma resina em relação à outra.

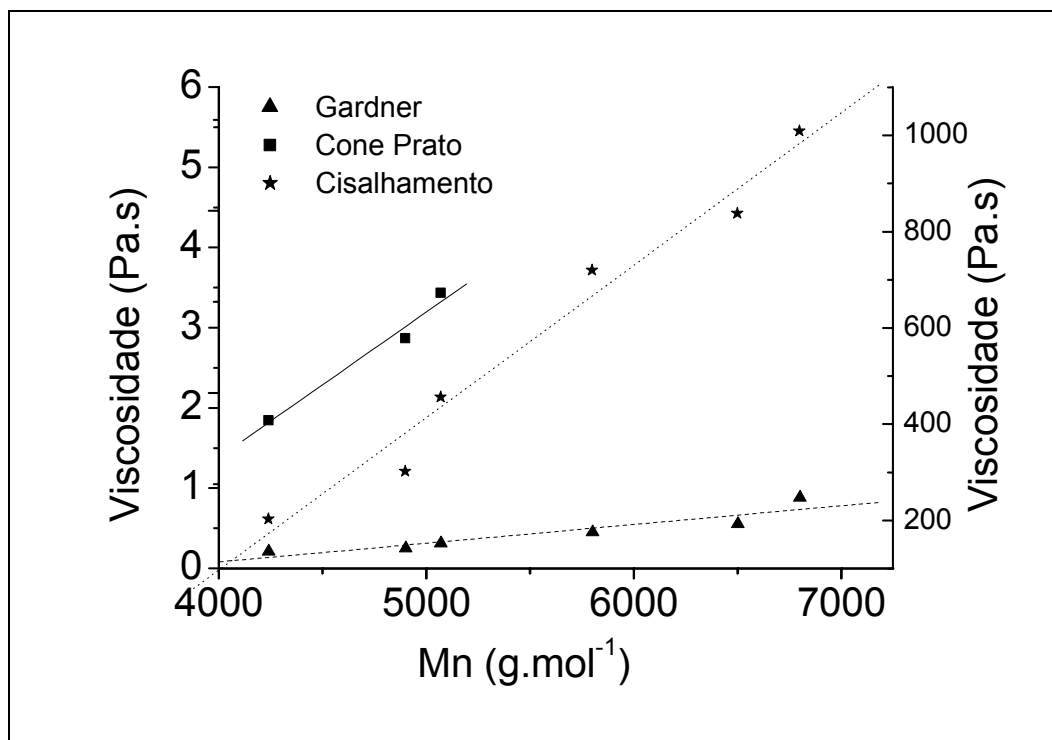


Figura 10: Viscosidade e massa molar das resinas poliésteres carboxifuncionais

A determinação da viscosidade, através do viscosímetro Cone e prato, também é muito utilizada na indústria de tinta. Verifica-se que há limitações do equipamento neste método com relação a resinas de maior massa molar ou funcionalidade. Comprova-se que existe uma relação entre os valores de massa molar e a viscosidade das resinas com funcionalidade próximas de 3, para resinas com funcionalidade maiores que 3 não foi possível determinar a viscosidade.

A determinação da viscosidade de cisalhamento por reometria capilar ainda não é utilizada na indústria de tintas, sendo uma das propostas deste trabalho.

Esta é aplicada a polímeros termoplásticos ou resinas que fundem ou amolecem a altas temperaturas. Com esta técnica foi possível obter-se resultados de viscosidade para todas as resinas sintetizadas independente da ordem de grandeza da massa molar, em temperatura acima da T_g das mesmas.

Analisando-se o gráfico obtido com a variação de viscosidade da resina e massa molar, com relação as três técnicas empregadas, (Figura 10) verifica-se que existe uma correlação entre aquelas obtidas pelo método Gardner e reometria capilar, sendo que

os resultados obtidos pelo viscosímetro Gardner são subjetivos, ou seja somente qualitativo em relação as resinas avaliadas.

O método proposto neste trabalho apresenta dados de viscosidade da resina absoluta em temperaturas de interesse, ou de aplicação das mesmas, na Figura 11 pode-se avaliara a relação entre a massa molar média numérica e a viscosidade determinada por reometria capilar, sendo estes resultados qualitativos e quantitativos da real reometria da resina.

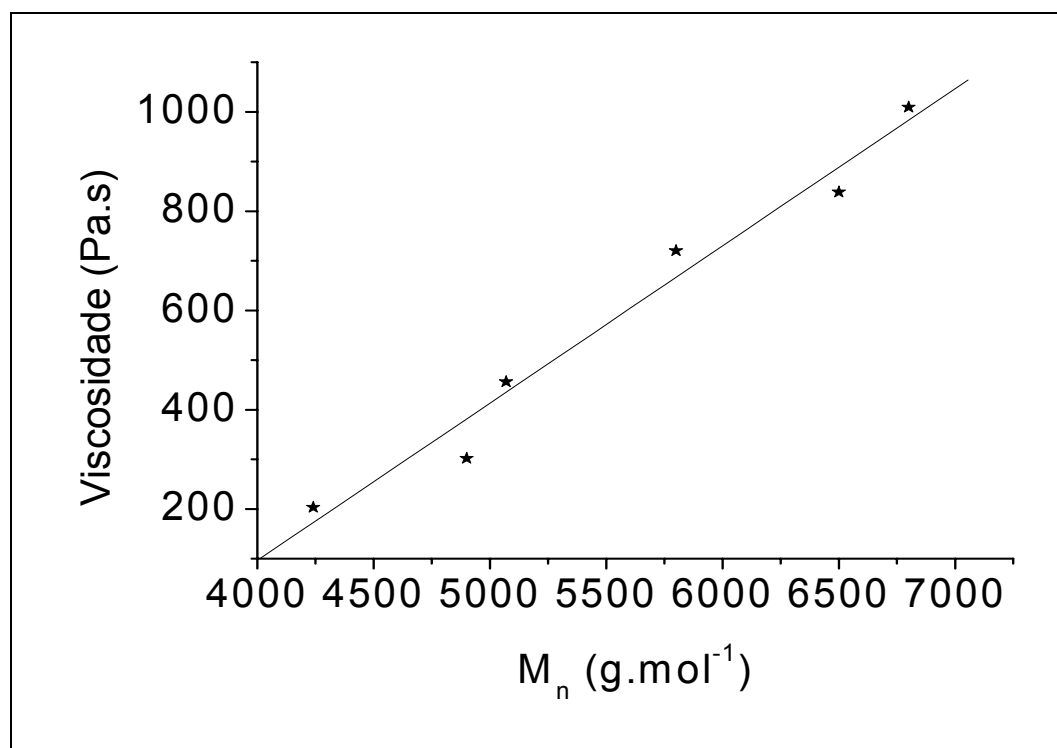


Figura 11: Viscosidade de cisalhamento determinada por reometria capilar versus massa molar média numérica

Comparando os três métodos de determinação de viscosidade, o de viscosidade Gardner depende da solubilidade da resina em um solvente, tem pouco significado na determinação dos valores de viscosidade absolutos da resina, servindo esta técnica mais como método comparativo para controle de processo do que de determinação da viscosidade das resinas no estado amorfo viscoso.

A determinação da viscosidade da resina em viscosímetro cone e prato se aplica somente para a determinação da viscosidade de resinas de baixa massa molar e funcionalidade carboxílica próxima a 3, sendo impróprio para resinas com alta massa molar e funcionalidade.

A determinação da viscosidade em reômetro capilar tem a grande vantagem de permitir a determinação da viscosidade de resinas numa ampla faixa de massa molar, livre de solvente e no estado amorfo viscoso. As temperaturas de análise acima de 100°C permitem avaliar a viscosidade das resinas em temperaturas de interesse ou aplicação das mesmas. Além disto a viscosidade de cisalhamento, por ser um parâmetro reológico, permite avaliar o comportamento reológico da resina ou tinta em pó na ou em temperaturas próximas àquelas da sua reação de cura, uma vez que está representa uma quantidade significativa na formulação.

5.8 CINÉTICA DA REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA POLIÉSTER/ TGIC ATRAVÉS DE MÉTODOS DINÂMICOS

5.8.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A investigação do processo de reação de cura do sistema poliéster carboxifuncional com TGIC na ausência de aditivos, realizado no equipamento de DSC, foi feita através da utilização de métodos cinéticos dinâmicos que considera múltiplas varreduras, descritos na literatura [28, 34, 35,36,37,38], sendo utilizado os métodos de Kissinger, Osawa e o Método de Meia Largura que seguem o comportamento arrheniano.

5.8.2 PARÂMETROS DA REAÇÃO DE CURA, OBTIDOS À PARTIR DE ANÁLISE COM DSC, DO SISTEMA POLIÉSTER/ TGIC

O sistema resina poliéster/TGIC utilizado para avaliação da cinética da reação de cura foi formulado com a mesma proporção dos componentes resina/agente de cura de uma formulação industrial, ou seja, 95 partes de resina para 5 partes de TGIC em massa. Pelo I.A. e a massa molar da resina calcula-se a funcionalidade da resina, verificando-se a proporção poliéster/TGIC como descrito na seção 4.3. Para o sistema poliéster carboxifuncional/TGIC avaliados nesta Tese esta relação mássica foi de 9,53061/0,47053.

As amostras de tinta em pó, resina poliéster de referência (EXP541)/TGIC, para o estudo cinético com massa de $7,50 \pm 0,20$ mg, foram submetidas a um programa térmico que constou de: 1º) aquecimento térmico linear até 80°C ; 2º) resfriamento com nitrogênio líquido até 25°C ; 3º) reaquecimento até 250°C ; 4º) resfriamento até 25°C ; 5º) e finalmente reaquecimento até 200°C . Foram feitas análises com velocidades de aquecimento de 5, 10, 15, 20, 25, 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Neste procedimento térmico foram avaliados na primeira varredura dinâmica (etapa 1ª), a Tg da resina não curada; na segunda varredura (etapa 3ª), novamente a Tg da resina não curada, a temperatura e o calor (entalpia) da cura da reação do sistema poliéster/TGIC. No último varredura (etapa 5ª) a Tg da resina curada com TGIC, tinta em pó sem a presença de aditivos.

A Figura 12 mostra o termograma de DSC de uma amostra com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, referente à 3ª etapa do programa térmico ou relativo a segunda varredura. A Tg da resina não curada, determinada pelo ponto de inflexão da curva, foi de $54,9^{\circ}\text{C}$ e o termograma apresenta um ponto de inflexão a temperatura de 109°C que deve corresponder à fusão do TGIC, avaliado pelo termograma apresentado na Figura 13 do TGIC puro o qual apresenta temperatura de fusão em $100,54^{\circ}\text{C}$

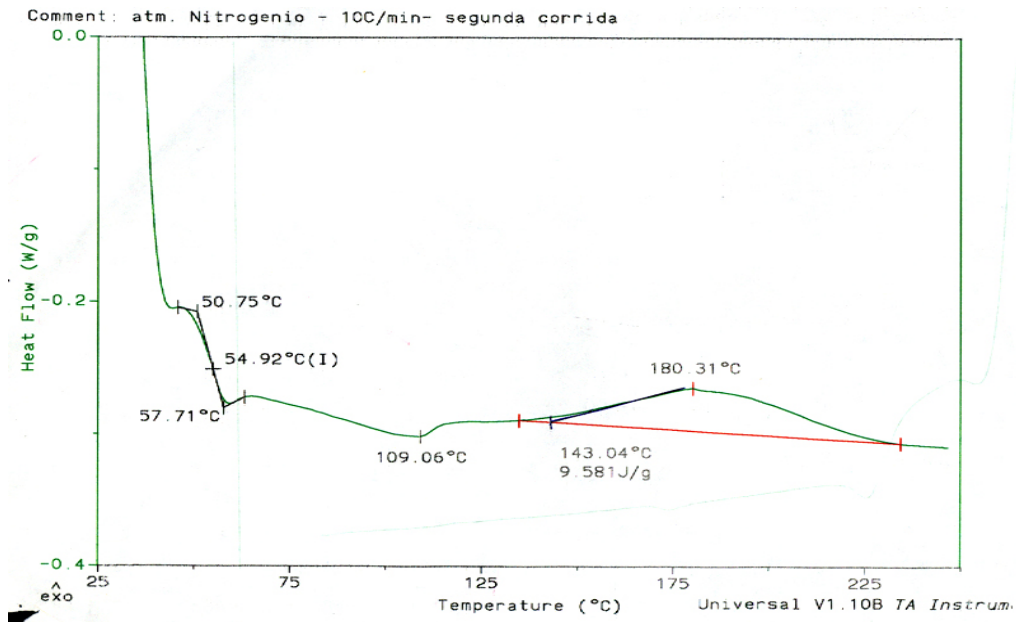


Figura 12: Termograma de DSC do sistema poliéster(EXP 541)/TGIC (10°C/min 2º varredura)

A temperatura máxima da reação de cura da resina foi 180°C, temperatura esta correspondente ao máximo do pico da curva. O calor de reação (ΔH) da reação de cura da resina com TGIC foi de 9,58 J/g. e é relativo à área abaixo do pico exotérmico da curva “fechada” por extrapolação da linha de base, sendo os valores determinados e calculados através do *software* do próprio equipamento. Termograma de DSC para as demais velocidades de aquecimento, encontram-se em anexo.

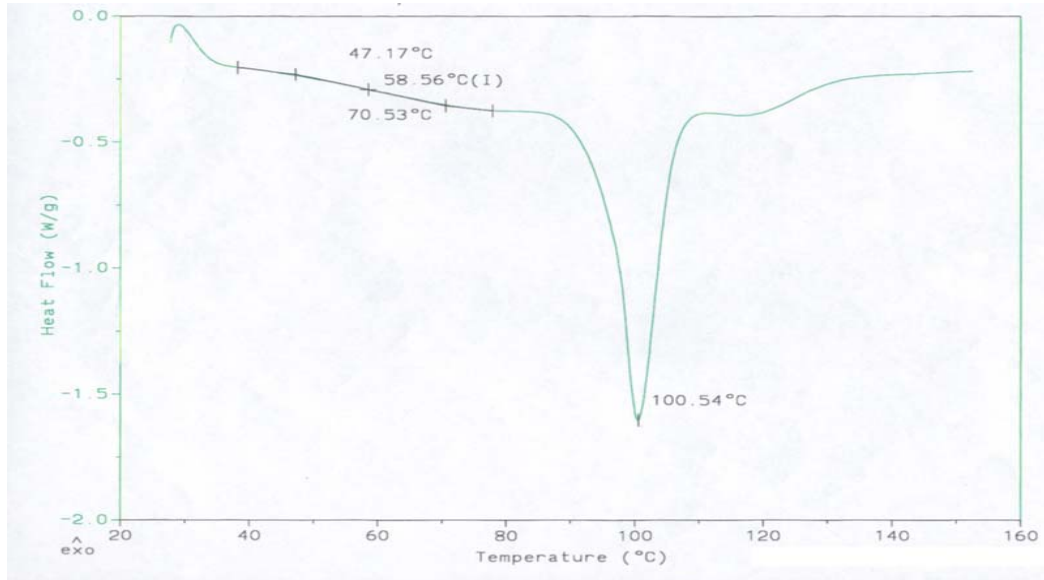


Figura 13: Termograma DSC do triglicidilisocianurato (10°C/min, 1ª varredura,)

A Figura 14 mostra o termograma de DSC referente a 5ª etapa, no qual obtemos pelo ponto de inflexão a Tg da resina curada (tinta em pó, sistema poliéster/TGIC).

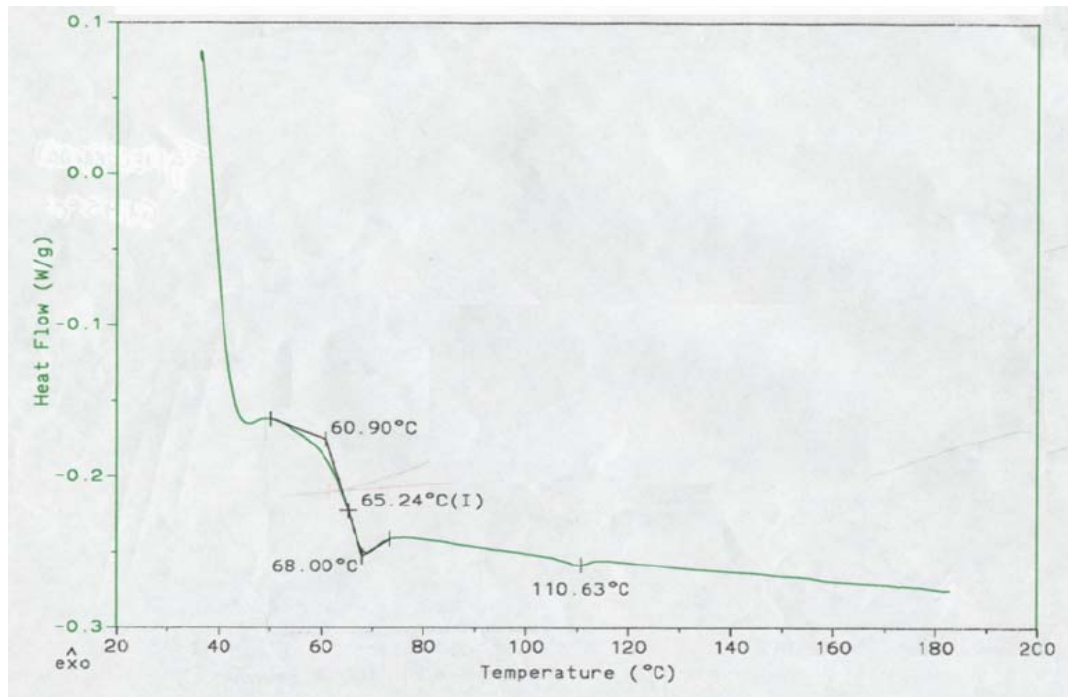


Figura 14: Termograma DSC do sistema poliéster(EXP 541)/TGIC (10°C/min, 3ª varredura)

A Tabela 11 mostra os valores de Tg da resina, antes e após a reação de cura, a T_{MAX} e o calor (ΔH) da reação de cura do sistema poliéster (EXP 541)/TGIC para diferentes velocidades de aquecimento (ϕ) da amostra, obtidos a partir dos termogramas correspondentes, conforme descrito anteriormente. Os valores de Tg, T_{MAX} e ΔH representam a média de valores determinados em no mínimo três varreduras de DSC para cada amostra de poliéster /TGIC analisada.

Tabela 11: Parâmetros da reação de cura do sistema poliéster/TGIC, obtidos a partir de análise de DSC

ϕ (°C/ min)	Tg (°C)	Tg (°C) pós cura	T _{MAX} (°C)	ΔH (J/g)
5	58,67	70,18	161,95±1,60	10,96
10	60,48	70,8	180,31±1,60	9,581
15	62,06	71,15	182,38±1,60	9,985
20	62,59	72,33	190,75±1,60	10,55
25	64,36	74,32	192,73±1,60	6,343
30	64,38	74,47	203,20±1,60	7,297

Têm-se o deslocamento da temperatura para valores superiores com o aumento da velocidade de aquecimento, sendo mais significativo para a T_{MAX} que o observado para a Tg, indicando que a T_{MAX} é mais sensível à variação da velocidade de aquecimento. Verifica-se que os valores de T_{MAX} aumentam em até 20%, quando a velocidade de aquecimento passa de 5 a 30 °C/min, enquanto a Tg da resina não curada tem um aumento de até 10%.

Os valores do calor da reação de cura do sistema (ΔH), mostram uma regularidade em suas grandezas para velocidades de aquecimento de 5 a 20°C/min, apresentando uma diminuição significativa para velocidades de aquecimentos superiores a esta faixa, como por exemplo 25°C/ min. Devido à influência da velocidade de aquecimento sobre os parâmetros da reação de cura da resina pode-se utilizar os mesmos para a avaliação da curva cinética da reação de cura segundo os métodos Kissinger e Osawa.

5.8.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE MEIA LARGURA PELO MÉTODO DE MEIA LARGURA

A variação do tempo de meia largura ($t_{1/2}$), determinado pelo método de meia largura, em função da velocidade de aquecimento da análise, pode ser visto na Figura 15.

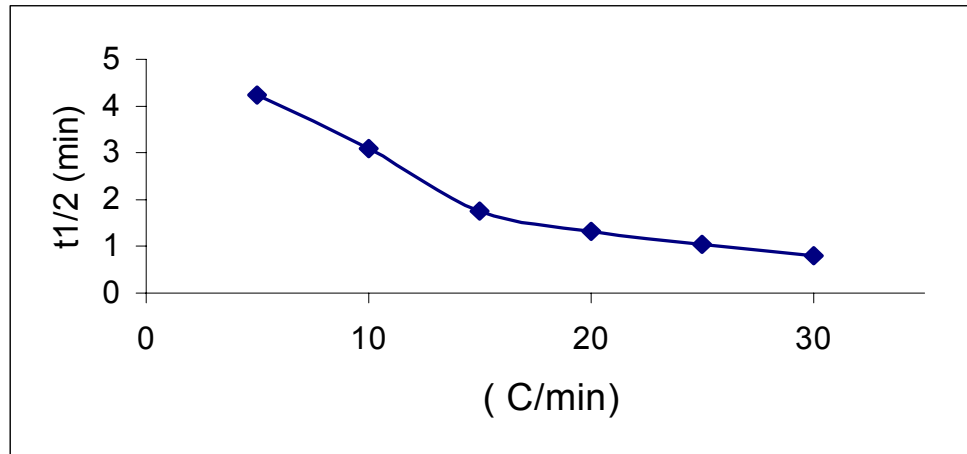


Figura 15: Tempo de meia largura versus velocidade de aquecimento para o sistema poliéster/TGIC

O tempo de meia largura, determinado como descrito no método de Meia Largura, corresponde ao tempo no qual ocorre a reação de cura parcial da reação. Com aumento da velocidade de aquecimento verifica-se uma diminuição do tempo de meia largura, o que demonstra a importância da escolha da velocidade de aquecimento na análise ou na reação de cura do sistema poliéster/TGIC. Observa-se que o tempo de meia largura varia de forma exponencial com aumento da velocidade de aquecimento. Com a determinação do tempo de meia largura, pode-se determinar a curva cinética da reação de cura pelo método da Meia Largura.

5.8.4 CINÉTICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA POLIÉSTER/TGIC.

A Tabela 12 mostra os termos das expressões dos métodos de Kissinger, Osawa e Meia Largura utilizados para a determinação da curva cinética e Energia de ativação (E) da reação de cura do sistema poliéster/TGIC [30];

Segundo a expressão geral $y = b x + c$, sendo x e y as variáveis, b o coeficiente angular da reta e c o coeficiente linear.

Tabela 12: Termos das expressões dos métodos de Kissinger, Osawa e Meia Largura

MÉTODO	y	x	B	c
Kissinger	$\ln [\phi / (T_{MAX})^2]$	$1/ T_{MAX}$	- E/R	0
Osawa	$\ln \phi$	$1/ T_{MAX}$	- E/R	$\ln(AE/R) - \ln(g(\alpha))$
Meia Largura	$\ln t_{1/2}$	$1/ T_{MAX}$	E/R	- lnA

Onde: ϕ = velocidade de aquecimento (°C/min); $t_{1/2}$ = tempo de meia largura (min);
E = energia de ativação (KJ) e R = constante dos gases (8,31J. K⁻¹. mol⁻¹).

A partir dos dados de T_{MAX} e ΔH obtidos por DSC, em diferentes velocidade de aquecimento (Tabela 11) e o tempo de meia largura (Figura 15), foram determinados os valores das variáveis x e y correspondentes a cada método, conforme mostrado na Tabela 13. As Figuras 16, 17 e 18 mostram as curvas cinéticas da reação de cura do sistema poliéster/TGIC, determinados segundo os métodos de Kissinger, Osawa e Meia Largura, respectivamente.

Tabela 13: Valores das variáveis x e y das Equações cinéticas de Kissinger, Osawa e Meia Largura

ϕ (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)	x ($1/T_{MAX}$) (1/K)	Y		
			KISSINGER ($\ln(\phi/T_{MAX}^2)$)	OSAWA ($\ln\phi$)	MEIA LARGURA ($\ln t_{1/2}$)
5	4,24	$2,30 \cdot 10^{-3}$	- 8,57	1,61	1,44
10	3,09	$2,21 \cdot 10^{-3}$	- 8,09	2,30	1,13
15	1,75	$2,20 \cdot 10^{-3}$	- 7,70	2,71	0,56
20	1,32	$2,16 \cdot 10^{-3}$	- 7,51	3,00	0,28
25	1,04	$2,15 \cdot 10^{-3}$	- 7,30	3,22	0,04
30	0,79	$2,10 \cdot 10^{-3}$	- 7,23	3,40	- 0,23

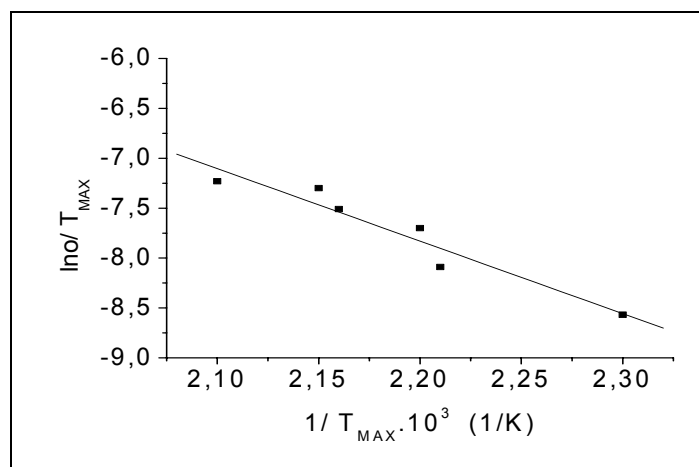


Figura 16: Curva cinética da reação de cura do sistema poliéster/TGIC pelo método Kissinger

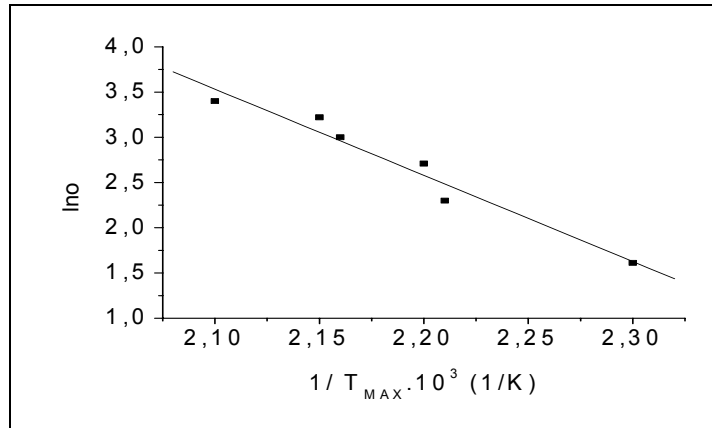


Figura 17: Curva cinética da reação de cura do sistema poliéster/TGIC pelo método Osawa

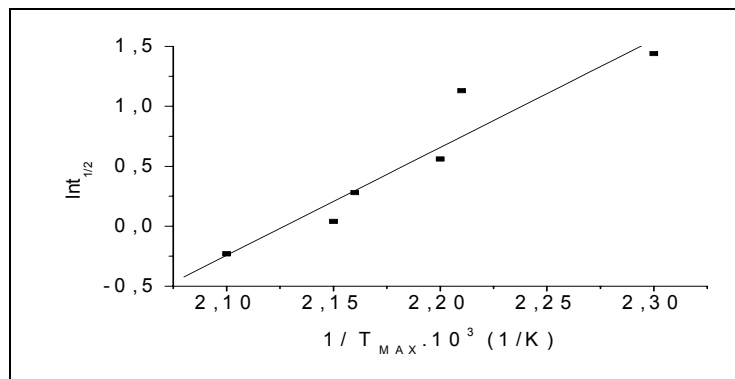


Figura 18: Curva cinética da reação de cura do sistema poliéster/TGIC pelo método da Meia Largura

Verificou-se que, no intervalo de velocidade de aquecimento utilizado, existe uma correlação linear entre $1/T_{MAX}$ versus $\ln \phi/T_{MAX}$, $\ln \phi$ e $\ln \tau_{1/2}$, para cada método cinético podendo se utilizar qualquer um dos mesmos com bom resultado, independente se for considerada a T_{MAX} , velocidade de aquecimento ou tempo de meia largura.

A partir da determinação do coeficiente angular das retas obtidas segundo os métodos de Kissinger, Osawa e Meia Largura, foi calculada a energia de ativação da reação de cura do sistema poliéster(EXP 541)/TGIC cujos valores estão mostrados na Tabela 14. O valor da energia de ativação obtida pelo método de Meia Largura foi intermediário aos obtidos pelos métodos clássicos de Kissinger e Osawa, sendo este

último superior. Sendo os resultados da mesma ordem de grandeza, o método de Meia Largura serve muito bem para a determinação da energia de ativação da reação da cura de sistemas poliéster/TGIC.

Tabela 14: Energia de ativação da reação de cura do sistema poliéster /TGIC, segundo os métodos cinéticos dinâmicos

MÉTODO	E/R*	E (kJ/mol)
Kissinger	- 7.550,6	62,67
Osawa	- 10.049,4	83,41
Meia Largura	9.132,5	75,80

$$R^* = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Os valores de energia de ativação obtidos para a reação de cura do sistema poliéster/TGIC sem aditivos, avaliado nesta Tese, apresenta valores superiores aos obtidos para sistema poliéster/TGIC com aditivos determinados por métodos reológicos, que apresentaram valores de energia de ativação aproximados a 51kJ/mol [41].

Comparativamente a outros sistemas de grupo epóxi, como por exemplo com anidrido maleico determinados por métodos termoanalíticos, que apresentou valores para os métodos cinéticos de Kissinger, Osawa e Meia Largura de 64kJ/mol, 72kJ/mol 58kJ/mol respectivamente [34]. Os resultados para o sistema avaliado nesta Tese são de mesma ordem de grandeza, o que demonstra ser estes métodos cinéticos adequados para a determinação da energia de ativação de sistemas termorrígidos aplicados em tinta em pó.

5.8.5 AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO DA REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA POLIÉSTER/TGIC

O grau de conversão ou avanço da reação de cura foi avaliado através de um estudo isotérmico, em diferentes temperaturas de cura e em diferentes tempos de cura do sistema poliéster/TGIC sem a presença de aditivos. Esta avaliação é extremamente importante para se determinar qual o melhor tempo de reação de cura de uma resina [39].

Para determinar a extensão da reação de cura, amostras do sistema poliéster/TGIC foram submetidas no equipamento de DSC a uma varredura dinâmica até 250°C, realizando-se uma isoterma de 30 min em uma temperatura diferente (140°, 160°, 180° e 200°C) para cada varredura, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

A partir dos termogramas de DSC das resinas em cada temperatura foi determinado o calor de reação da cura (ΔH) da resina correspondente. A variação do calor de reação da cura da resina com a temperatura está mostrada na Figura 19. Observa-se que a curva correspondente atinge um valor máximo em temperaturas em torno de 180°C, a partir da qual ocorre um pequeno decréscimo.

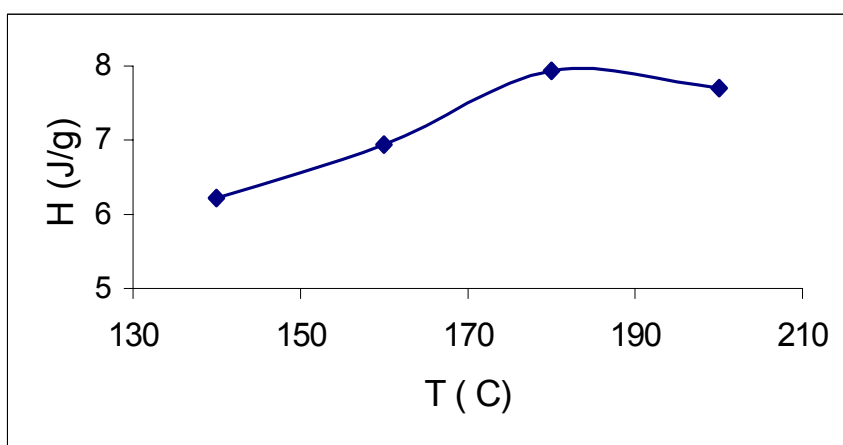


Figura 19: Variação do calor de reação (ΔH) da cura do sistema poliéster/TGIC em função da temperatura

Normalmente a nível industrial a reação de cura do sistema poliéster/TGIC é feita a 180°C, com um tempo de pré-cura de 30 min, temperatura esta também observada nesta Tese para este sistema, visto na Figura 19 aonde tem-se o máximo para o calor de cura da reação.

Em outra série de experimentos para a determinação do calor de cura (ΔH), as amostras foram submetidas a uma varredura dinâmica até 250°C com uma velocidade de aquecimento de 10°C/ min, realizando-se uma isoterma em tempo diferente para cada varredura na temperatura de 160°C e completada a varredura até a 250°C, sendo esta avaliação realizada com a mesma amostra de tinta em pó, poliéster/TGIC sem a presença de aditivos, a qual encontrava-se estocada por um período aproximado a um ano.

A temperatura de 160°C foi selecionada em função de, nesta temperatura, ter-se condições mais brandas da reação de cura do sistema para avaliação da conversão, visto que a 180°C o sistema estará praticamente todo curado.

O grau de conversão da reação de cura pode ser obtido através da determinação da diferença entre o calor de reação da cura total (ΔH_T), amostra curada sem realização da isoterma e o calor de reação residual de uma amostra parcialmente curada (ΔH_P), com uma isoterma a 160°C. O grau de conversão da cura da amostra é expressa como porcentagem do calor total da amostra curada sem a realização da isoterma [33]

A taxa de conversão ou grau de cura, α , da amostra sem isoterma é definido como 0% de reação de cura ou conversão. O calor residual da amostra parcialmente curada a 160°C, foi então convertido em porcentagem de cura ou grau de cura, pela Equação 11 [40, 41]

$$\alpha = \Delta H_T - \Delta H_P / \Delta H_T \cdot 100\% \quad \text{Equação 11}$$

Onde: ΔH_T é o calor total da reação para uma amostra curada sem realização da isoterma e ΔH_P é o calor residual de uma amostra parcialmente curada com realização de uma isoterma.

Os resultados obtidos para o calor de cura (ΔH), em diferentes tempos, estão mostrados na Tabela 15 e a variação do grau de conversão da cura versus o tempo é mostrado na Figura 20

Tabela 15: Valores de calor de cura (ΔH) e grau de conversão(%) da reação de cura do sistema poliéster (EXP541)/TGIC obtidos a partir de análise de DSC

MÉTODO	TEMPO (min.)	ΔH (J/g)	CURA (%)
SEM ISOTERMA	0	3,964	0
COM ISOTERMA A 160 °C	4	2,35	40,70
	8	1,96	50,60
	12	2,18	45,10
	16	2,6	34,00
	20	2,46	38,00

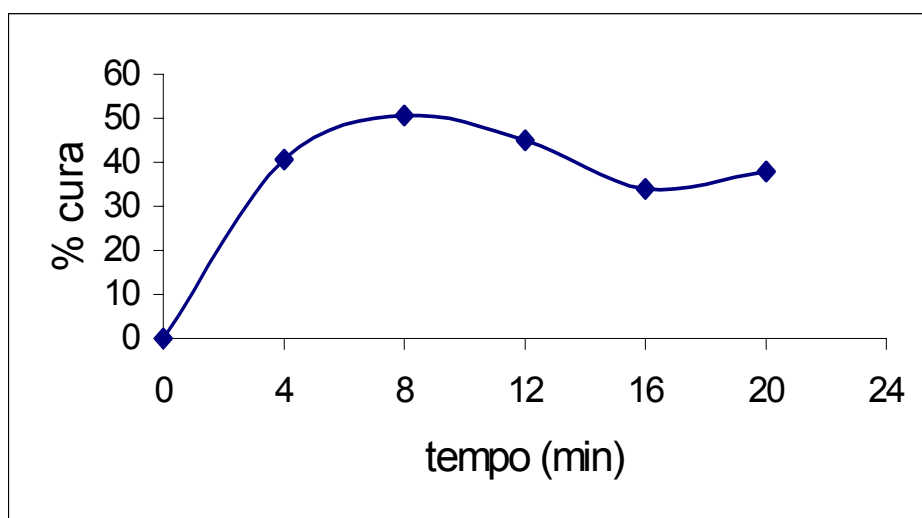


Figura 20: Grau de conversão da reação de cura do sistema poliéster/TGIC em função do tempo

Na determinação do grau de conversão da cura de um sistema, realizando-se uma pré-cura do mesmo, é esperado que com aumento do tempo de pré-cura do sistema ocorra um aumento no grau de conversão da reação, se não tiver outra variável interferindo no meio, como por exemplo a absorção da água pela amostra [40].

Utilizando o estudo isotérmico para avaliar o grau de cura a 160°C para o nosso sistema poliéster/TGIC, pelo resultado obtido na Figura 20, observa-se que no tempo de 8 min tem-se o grau máximo de conversão de 51%, após este tempo ocorre decréscimo no grau de conversão, possivelmente pelo tempo de estocagem da amostra de tinta em pó sem a presença de aditivos até a realização das análises e/ou outras variáveis não avaliadas nesta Tese.

Para este sistema poliéster/TGIC tem-se maior grau de conversão para a reação de cura na temperatura de 180°C, com um tempo de 30 min, condições utilizadas pela indústria.

6 CONCLUSÕES

O Projeto de Pesquisa desta Tese de Doutorado teve como resultado a aplicação, a nível de laboratório de controle de qualidade da resina antes da reação de reticulação com epóxi, de uma técnica analítica, reometria capilar, para a caracterização de resinas poliésteres carboxifuncionais aplicadas em tinta em pó, até então não utilizada para esta finalidade.

A metodologia desenvolvida para caracterização das resinas poliésteres carboxifuncionais, por reometria capilar e DSC, permitiu elucidar dúvidas e resolver problemas relativos à síntese da resina poliéster carboxifuncional para utilização em tinta em pó.

Os resultados de DSC mostraram que todas as resinas sintetizadas são completamente amorfas, sendo a Tg o principal parâmetro a ser avaliado por ser sensível à modificação da composição da resina e ao grau de conversão da reação de reticulação.

Existe uma relação ótima e muito bem definida entre os ácidos TPA e IPA para obtenção de resinas com melhores propriedades para aplicação em tinta em pó.

Resinas sintetizadas na ausência do AA apresentam valores de Tg superiores, mas têm como consequência o aumento da sua viscosidade, comprometendo a propriedade de fluxo deste sistema na temperatura de cura, bem como o aspecto final da pintura. A adição de quantidades reduzidas de AA na síntese da resina favorece o escoamento da tinta, sem alterar significativamente a sua Tg.

Não foi possível avaliar qual o melhor ramificante (TMA ou TMP) para a resina poliéster, uma vez que suas propriedades a princípio sofrem maior influência da relação dos ácidos TPA/IPA avaliados em relação a resina de referência, que apresenta valor comercial.

A técnica de reometria capilar mostrou-se útil para determinar-se a viscosidade de cisalhamento de resinas poliésteres carboxifuncionais, independente da ordem de grandeza da sua massa molar e da funcionalidade.

A técnica de determinação da viscosidade de cisalhamento por reometria capilar pode ser estendida a outras resinas termorrígidas de utilização em tinta em pó.

A viscosidade de cisalhamento conjuntamente com a Tg da resina mostraram ser parâmetros adequados para a avaliação de resinas para utilização em tinta em pó, visto as características de fluxo na reação de cura da tinta em pó.

Reometria capilar em comparação a outras diferentes técnicas de determinação de viscosidade fornece resultados absolutos, sendo esta técnica mais recomendável em relação às atualmente utilizadas pelo seu amplo espectro de utilização.

A utilização da técnica de DSC e de métodos cinéticos clássicos como Kissinger, Osawa bem como o método de Meia Largura permitiu avaliar a cinética da reação de cura do sistema de resina poliéster corboxifuncional/TGIC com bons resultados.

Com a determinação dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos é possível se conhecer melhor o mecanismo da reação de cura de um sistema epóxi. Os resultados obtidos utilizando-se os métodos cinéticos clássicos, como a energia de ativação, e o grau de conversão da reação no estudo isotérmico propiciaram este conhecimento.

Com relação aos métodos de Kissinger e Osawa, o de Meia Largura fornece um valor de energia de ativação da reação de cura do sistema poliéster/TGIC intermediário o que favorece a sua aplicação no estudo de sistemas poliméricos como o estudado nesta Tese, destacando que os valores obtidos para o nosso sistema são da ordem de grandeza de outros sistemas termorrígidos a base de epóxi, descritos na literatura. Os resultados determinados para a energia de ativação do sistema avaliado poliéster/TGIC, foi uma grande contribuição deste trabalho de Tese.

A determinação do grau de conversão da reação de cura da reação, demonstra a importância da seleção das melhores condições para obtenção do máximo de conversão da reação

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Banov A.; *New horizons sought for powder*, American Paint & Coating Journal;, (July 1995) 38-41
- 2 Bodnar E.; *Tinta em pó, uma tecnologia do futuro - I*; Cores, Negócios & Cia.; 17 (1995) 5 - 82
- 3 Misev T., Belder E., *Polyesters for powder coating: Resin parameters correlated with coating properties*, J. Oil. Col. Chem. Ass.,72(9), (1989) 363 – 368
- 4 Howard, J., *The Widening Market for Europowder*, Surface Coatings International 10 (1995) 417 – 421
- 5 Bodnar E.; *Tinta em pó, uma tecnologia do futuro - II*; Cores, Negócios & Cia.; 18 (1995) 5 - 18
- 6 Bianchi C.; *Tinta em pó, um avanço tecnológico em revestimentos*, edição tintas coral S. A, Relatório 1990
- 7 Pinheiro G. de O.; *O uso de tintas em pó na indústria automobilística*; Tratamento de superfícies; (jul/ago 1995) 30 -35
- 8 Hong R. K.; Takeda H.; Agawa T.; *Low gloss in powder coatings*; American Paint & Coatings Jornal; June 21(1993) 43 - 55
- 9 Reich G., *Las pinturas en polvo para exteriores*, Pitture e Vernici – Pinturas y Barnices, 2 (1996) 22 -28
- 10 Fazenda J. M.R., *Tintas em pó*, Tintas e Vernizes, vol II, 999, publicação ABRAFATI – SP (1993) 999 - 1031
- 11 Loutz, J.M.; Maetens, D.; Baudour, M.; Mouens, L.; *New developments in powder coatings*; Polymers Paint Colour Journal, 183, 4341 (december 1993) 584 - 593
- 12 Riddick, W.; *Carboxil Funcional Polyesters for Powder Coatings*, Anais 3º Congresso Internacional de Tintas, (8 a 10 de setembro 1993) S.P/Br, 196 -211
- 13 Bock, M. et all; *Progress in product development for powder coatings technology*; American Paint & Coatings Jornal; July 17, (1995) 42 - 51
- 14 Harris, S. T., *The technology of powder coatings*, Edited by Roberson, Portcullis Press, London, (1976) (a) 1 – 11 (b) 231-250; (c) 13-27

- 15 Hoppe, M., *New Developments in Weather Resistant Powder Coatings*, J. Coat. Technol., 60, 763 (August 1988) 53 – 59
- 16 Richart, D. S., Polymer powder technology, *Powder Coating*; John Wiley & Sons, (1995) 247 – 275
- 17 Burrell, H.; *The Glass Transition In Coatings Formulations*, Official Digest, 34, 445, (February 1962) 131 - 161
- 18 Hoppe, M.; *Powder coatings*; J. Oil. Col.Chem. Assoc.,8 (1988) 237 - 240
- 19 Bodnar E.; *Tinta em pó, uma tecnologia do futuro - III*; Cores, Negócios & Cia. 18, (1995) 6 -12
- 20 Singh, J.; *Role of rheology in the performance of thermosetting powder coatings*; Paintindia, (February 1989) 46 -54
- 21 Kapilow,L., Sammel, R., *Resins and curing agents for thermosetting powder coating*; J. Coat. Technol.; 59, 750 (1987) 39 – 47
- 22 Hare, C. H.; *The Glass Transition*; J. of Protective Coating & Linings; (december 1995) 83 – 96
- 23 Sullivan, C. J.; Crawford, C.; *Polyester resins – versatility leads to winning performance*; Powder Coatings; (August 1997) 19 - 27
- 24 Johnson, L. K., Sade, W. T., *New Monomers for Polyester Powder Coating Resins*, J. Coat. Technol., 65, 826 (November 1993) 19 - 26
- 25 Holda, E. M.; *Saturated Polyesters: Melt Viscosity And Glass Transition Temperature*; J. of Paint Technology, 44, 570 (july 1972) 75 - 82
- 26 Neag C. M., Prime, R. B., *Application of Time/Temperature Superposition Techniques To Powder Coatings Cure*, J. Coat. Technol., 63, 797 (1991) 37 – 45
- 27 Provder T., *Cure characterization in product research and development.*, J. Coat. Technol., 61 (1989) 770
- 28 Costa, M. L.; Rezende M. C.; Pardini L.C.; *Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi*; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2 (Abr/Jun – 1999) 37 - 44
- 29 Nam J.; Seferis J. C.; *Application of the kinetic composite methodology to autocatalytic – type thermoset prepreg cures*, J. of Applied Polymer Science, 50 (1993) 1555 - 1564

- 30 Amashta I. A K., Aplicaciones de la calorimetria diferencial de barrido, Pinturas y Acabados, (1996) 34 - 40
- 31 Brown, M.; Introduction to Thermal Analysis, Chapman and Hall, New York, 1988
- 32 ASTM Method E 698 – 79, *Standart Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1993) 419 - 425
- 33 Wang X. M.; Riedl, B.; Christiansen, A. W.; Geimer, R.L.; Differential Scanning Calorimetry of the effects of temperature and humidity on phenol – Formaldehyde resin cure; *Polymer*, 35, 26 (1994) 5685 - 5691
- 34 Miranda, M. I. G., Reticulação de sistemas epóxi: avaliação de métodos cinéticos e caracterização, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UFRGS, 1998.
- 35 Kissinger, H. E., Reaction Kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry*, 29 (1957) 1702
- 36 Ozawa, T., Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis, *Journal of Thermal Analysis*, 2 (1970) 301
- 37 Miranda, M.I.G., Tomedi, C., Bica, C. I. D., Samios, D., *A d. s. c. kinetic study on the effect of filler concentration on crosslinking of diglycidylether of bisphenol- A with 4,4' -diaminodiphenylmethane*, *Polymer*, 38, 5 (1997) 1017 - 1020
- 38 Lu, M. G.; Shim, M. J.; Kim S. W.; *Dynamic DSC characterization of epóxi resin by means of the Avrami equation*; *J. OF Thermal Analysis and Calorimetry*, 58 (1999) 701 - 709
- 39 Sbirrazzuoli, N., Girault, Y., Elegant, L., *Kinetic investigation of the polymerization of na epóxi resin by DSC and temperature profile determination during cure*, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 211 (1993) 195 - 204
- 40 Ishida, H., Rodriguez, Y., Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry, *Polymer*, 36, 3151 (1995) 16
- 41 Halász L.; Vorster O ; *Gelation in Reactive Polyester Podwder Coating Systems*; *Progr. Colloid Polym Sci*, 102 (1996) 76 - 81

ANEXOS

METHODOLOGY TO EVALUATE POLYESTER RESINS USED IN POWDER COATING SYSTEMS

*Mariângela de Camargo (G), Carlos Arthur Ferreira (R), Carlos Rodolfo Wolf (G),
Cenira Cristine Verona (UG)*

Laboratório de materiais poliméricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, and Laboratório de Resinas, Renner DuPont Tintas Automotivas e Industriais S.A - Brasil

key words: powder, characterization, polyester

I - INTRODUCTION

A paint film may be defined as an organic coating deposited on many substrates through different application systems, in order to protect these materials against chemical and physical damage.

Conventional paints are stable liquid dispersions of pigments, resins and solvents. The organic solvents have temporary functions as facilitate both paint dispersion and application and thereafter they go to the ambient causing a serious environmental problem. This is the driving force to new developments in powder and water-borne coating formulations.

Powder coatings do not contain organic solvents and a continuous film is built after the application by using heat or radiant energy. The powder consumption has growing 10% to 15% by year due to important advantages like reduction of organic volatile emissions and low cost/benefit ratio. Presently, powder coatings have been used to paint home appliances, original equipment manufacturing (OEM), pipelines, electronic equipment, etc.

In Brazil some efforts have been made in order to develop and adjust powder coating technologies to Brazilian industry needs and this work will help to understand the relationship between powder coating properties and the composition of polyester resins.

II - OBJECTIVES

A series of carboxyl terminated polyesters was manufactured from neopentyl glycol, terephthalic acid, isophthalic acid, adipic acid and trimellitic anhydride, with different molar ratio of terephthalic acid (TFA) / isophthalic acid (IPA) in order to evaluate the effect of this variable on the resin properties. All the resins were formulated to the same molecular weight and carboxyl functionality.

All resins were analyzed by different analytical techniques in order to understand how different polyester compositions influence the physical and chemical properties in the cured film.

Using this methodology it is possible to figure out some aspects regarding structure and properties relationship. If so, results like Tg, Tm, viscosity, cristallinity, could help to adjust the synthesis process to prepare an appropriate carboxyl terminated polymer according to final properties of the powder coating.

III - METHODOLOGY

The resins were analyzed by specific methods (acid value determination) and by analytical techniques like Liquid Chromatography (GPC), Thermal Analysis (DSC, TGA), Capillary Rheology (melt viscosity).

IV - RESULTS

Resins that are used presently in the formulations of triglycidylisocyanurate (TGIC) cured powder coatings were evaluated at the series presented in table 1.

Table 1

EXP NUMBER	623	624	625	541	626	627
TFA/IPA RATIO	0/100	60/40	70/30	83/17	90/10	100/0
Acid value ¹	26,5	27,0	29,4	27,5	29,6	26,4
Polidispersity ²	2,2	2,3	2,2	2,2	2,2	2,3
Tg (°C) ³	59,7	55,7	58,0	60,0	62,6	65,2
Melt Viscosity ⁴	254	319	373	529	357	592

¹expressed in mg KOH/g solids ; ²by GPC analysis (polystyrene standard) ; ³by DSC analysis (10°C/min, N₂ atm, second run) ; ⁴expressed in Pa.s, by Capillary Rheometer analysis (130°C / 30mm/min)

No direct relationship was observed between TFA/IPA molar ratio and the polydispersity of the polymers, considering the composition and the process in evaluation.

The melt viscosity tends to increase as the TFA/IPA ratio increases, but there are intermediary points that don't follow this tendency. Probably, the melt viscosity is also related to other variables not considered.

The DSC results have shown that all resins evaluated are completely amorphous polymers implying that Tg is the parameter to compare all resins. The polymer with higher TFA (627) content presents higher Tg than the one with higher IPA (623) content. Combinations of TFA/IPA show a lower Tg than using IPA as the sole diacid.

V - CONCLUSION

This methodology has been helpful to increase knowledge about carboxyfunctional polyesters used to powder coatings manufacturing and this work was the first step in a research and development of program correlating the resin (formulation and synthesis) and the coating (film formation, cure and performance).

VI - BIBLIOGRAPHY

- 1) Banov A.; *American Paint & Coatings Journal*, 38, July 1995
- 2) Provder T., *Journal of Coatings Technology*; 33, March 1989
- 3) Cowie, J.M.G; *International Textbook Company Limited*, 1973

ACKNOWLEDGEMENTS –FAPERGS (Proc. 96/0423-0), RHAEC/CNPq



DESENVOLVIMENTO DE RESINAS POLIÉSTER CARBOXIFUNCIONAIS UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO DE TINTA EM PÓ PARA SISTEMA DO TIPO POLIÉSTER/TGIC.

Mariângela de Camargo¹, Carlos A. Ferreira¹, Cenira C. Verona²

¹Laboratório de Materiais Poliméricos, PPGEM
Universidade Federal do Rio Grande do Sul,

²Laboratório de Resinas, Renner DuPont Tintas Automotivas e Industriais S. A.

Abstract

A series of carboxyl terminated polyesters was manufactured from neopentyl glycol, terephthalic acid, isophthalic acid, adipic acid and trimellitic anhydride, with different molecular weight and acid value in order to evaluate the effect of these variable on the resin properties. All the resins were formulated from the same prepolymer. The resins were analyzed by specific methods (acid value determination) and analytical techniques like Liquid Chromatography (GPC), Thermal Analysis (DSC, TGA) and Capillary Rheology (melt viscosity).

PALAVRAS -CHAVE

poliéster carboxifuncional, tinta em pó, caracterização, propriedades TGIC

INTRODUÇÃO

Atualmente, encontramos no mercado de tintas industriais revestimentos orgânicos produzidos e aplicados em forma sólida, as tintas em pó, que estão adquirindo popularidade e aceitação, devido principalmente às suas excepcionais propriedades finais, facilidade de aplicação e por ser um produto oriundo de tecnologias limpas [1].

As tintas em pó são revestimentos totalmente isentos de solventes, sendo uma mistura de resinas, pigmentos, cargas e aditivos [2]. As características do filme de tinta dependem principalmente do tipo de resina e agente de cura. A composição, grupo terminal reativo, funcionalidade e peso molecular da resina são determinantes nas propriedades finais do revestimento, bem como o tipo e quantidade de agente de cura utilizado [3,4].

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de resinas poliéster carboxifuncionais para estudo da correlação entre estrutura e propriedades destas resinas formuladas para serem utilizadas com o agente de cura triglicidiliscianurato, TGIC, visando a melhoria de qualidade de tintas em pó industriais para aplicação no mercado interno.

EXPERIMENTAL:

A série de resinas poliéster carboxifuncionais avaliada foi sintetizada à partir de neopentil glicol, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adipico e anidrido trimelítico obtidas à partir do mesmo pré-polímero hidroxilado [5]. As resinas foram formuladas com diferentes massas moleculares, funcionalidade carboxilica e índice de acidez teóricos compatíveis com os utilizados comercialmente, buscando avaliar a influência de cada um destes parâmetros nas propriedades finais da resina poliéster carboxifuncional, como Tg e viscosidade.

As resinas poliéster carboxifuncionais foram avaliadas por cromatografia líquida (GPC), análise térmica (DSC, TGA), e reologia capilar.

RESULTADOS:

Os resultados obtidos para a série de resinas sintetizadas por reação de esterificação, tendo como controle o índice de acidez, I.A. do poliéster estão apresentados na tabela 1. O valor do I.A. justifica a relação poliéster/TGIC do sistema final. Verifica-se nos resultados que os valores de I.A., massa molecular média obtidos não diferem muito dos teóricos.

As resinas apresentam valores inferiores a 0,5% em perda de massa até a temperatura de cura da tinta em pó, valor que representa a perda de voláteis de baixa massa molecular.

Os valores de funcionalidade estão dentro do limite considerado ideal para as resinas com exceção do EXP830 que apresenta funcionalidade superior a 3, se a funcionalidade da resina é menor que 2, as propriedades do

pó curado são inferiores devido ao reduzido grau de reticulação, quando a funcionalidade da resina excede a 3. A síntese do poliéster torna-se difícil, conferindo propriedades inadequadas a tinta em pó.

TABELA 1: série de resinas avaliadas por técnicas analíticas:

		EXP827	EXP828	EXP829	EXP830	EXP831	EXP832
I.A mg KOH/g polímero Teórico		27,9	27,9	35,0	35,0	35,0	35,0
I.A mg KOH/g polímero		33,0	27,8	37,9	31,4	38,3	36,7
Funcionalidade		2,0	2,98	3,0	3,75	2,0	2,4
Peso Molecular	M _n Teórico	4021	6000	4800	6000	3205	3840
	M _n	4900	6500	5800	6800	4240	5070
Polidispersidade		1,8	2,7	2,7	3,5	1,8	2,2
% perda até 180°C		0,31	0,24	0,33	0,41	0,32	0,32
T _g / °C 10°C/min, atm N ₂ , 2ª corrida		59,0	62,5	64,9	64,5	58,0	61,9
Viscosidade /Pa.s 130°C/ 30 mm/min		302	838	720	1009	203	456

Os resultados de DSC demonstram que todas as resinas avaliadas são completamente amorfas, sendo a temperatura de transição vítrea, T_g, um dos parâmetros para avaliar as resinas. As amostras com valores superiores de massa molecular média, EXP830 apresentam T_g satisfatória para boa estabilidade da tinta em pó, ficando seu uso restringido pelo valor elevado de viscosidade (1009 Pa.s) que influencia na processabilidade da tinta durante a extrusão e na propriedade da fluidez durante a formação do filme.

CONCLUSÃO

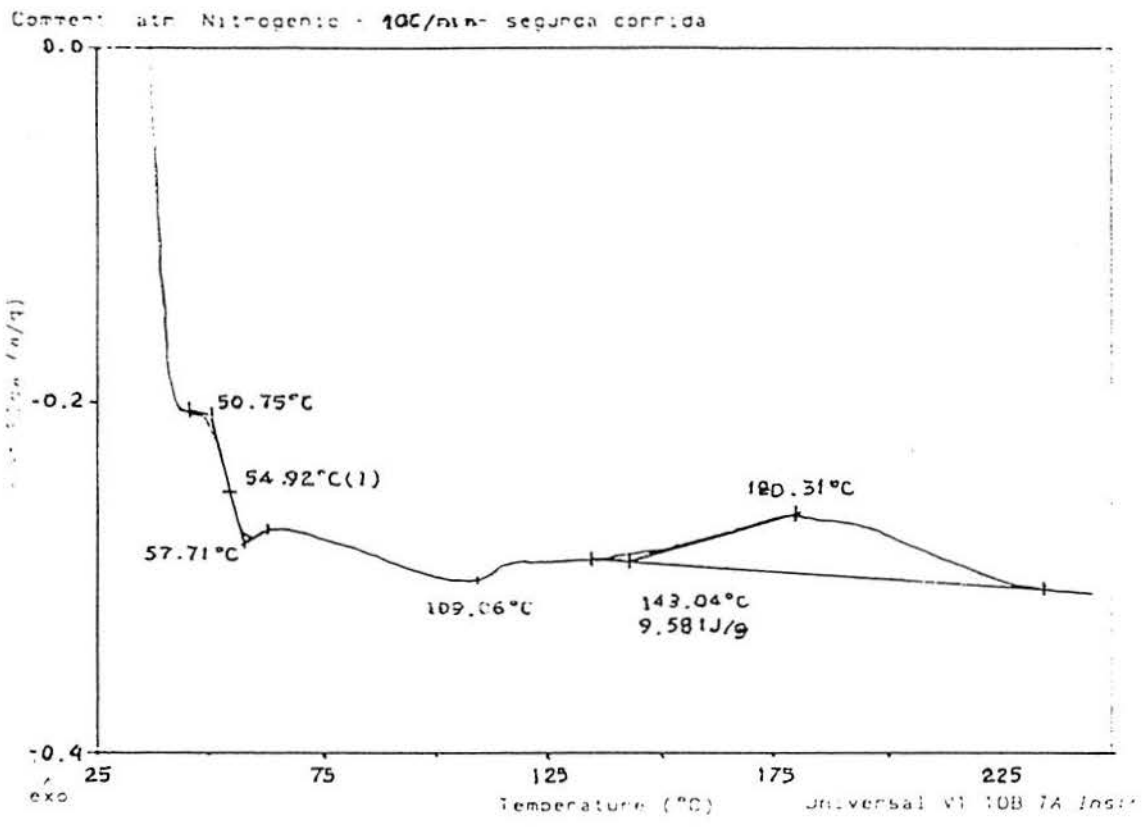
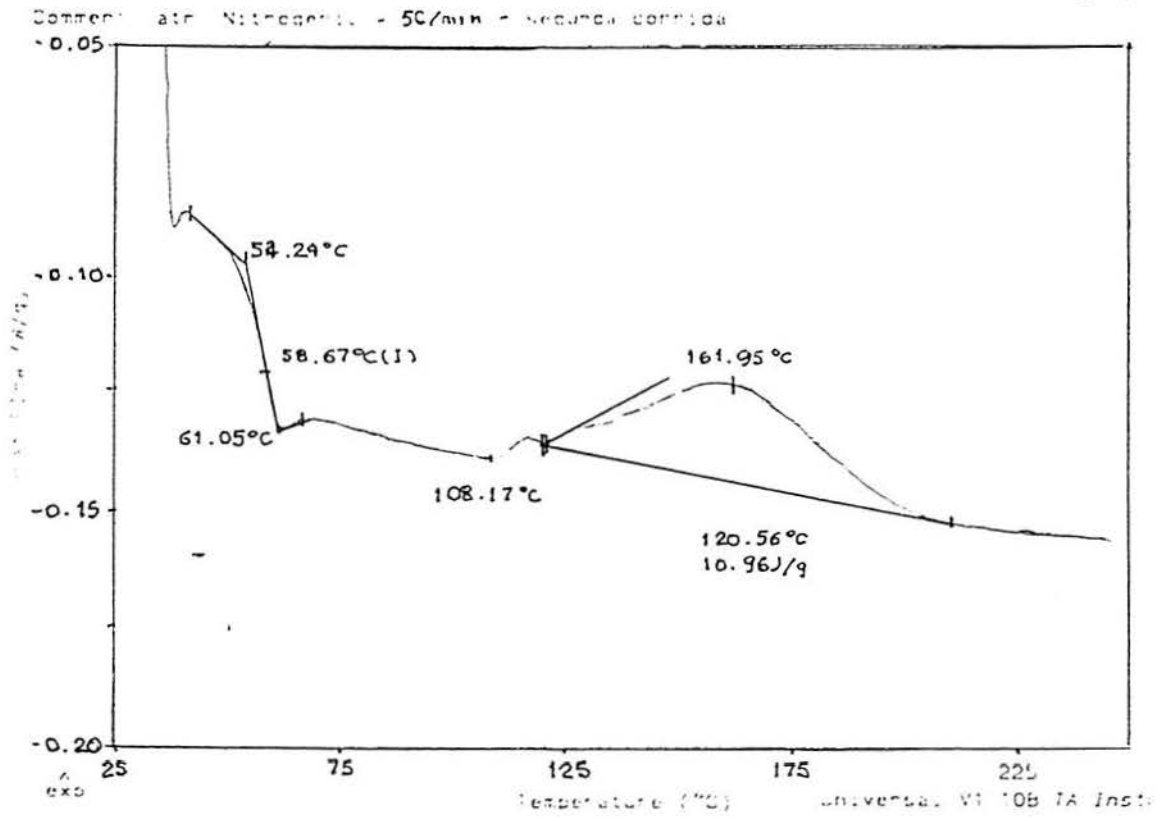
A massa molecular e a composição da resina são os fatores principais no controle da T_g e da viscosidade do poliéster. A partir da caracterização desta série de resinas poliéster carboxifuncionais, verifica-se que para resinas com maiores valores de massa molecular média tem-se valores ideais de T_g para utilização em tinta em pó, para a qual é necessário valor de T_g da resina muito superior a temperatura ambiente, entretanto o aumento da massa molecular provoca um aumento da viscosidade das resinas o que confere dificuldade na processabilidade da tinta em pó. Esta série de resinas servirá para a continuação do estudo da relação da massa molecular com a viscosidade da resina.

REFERÊNCIA:

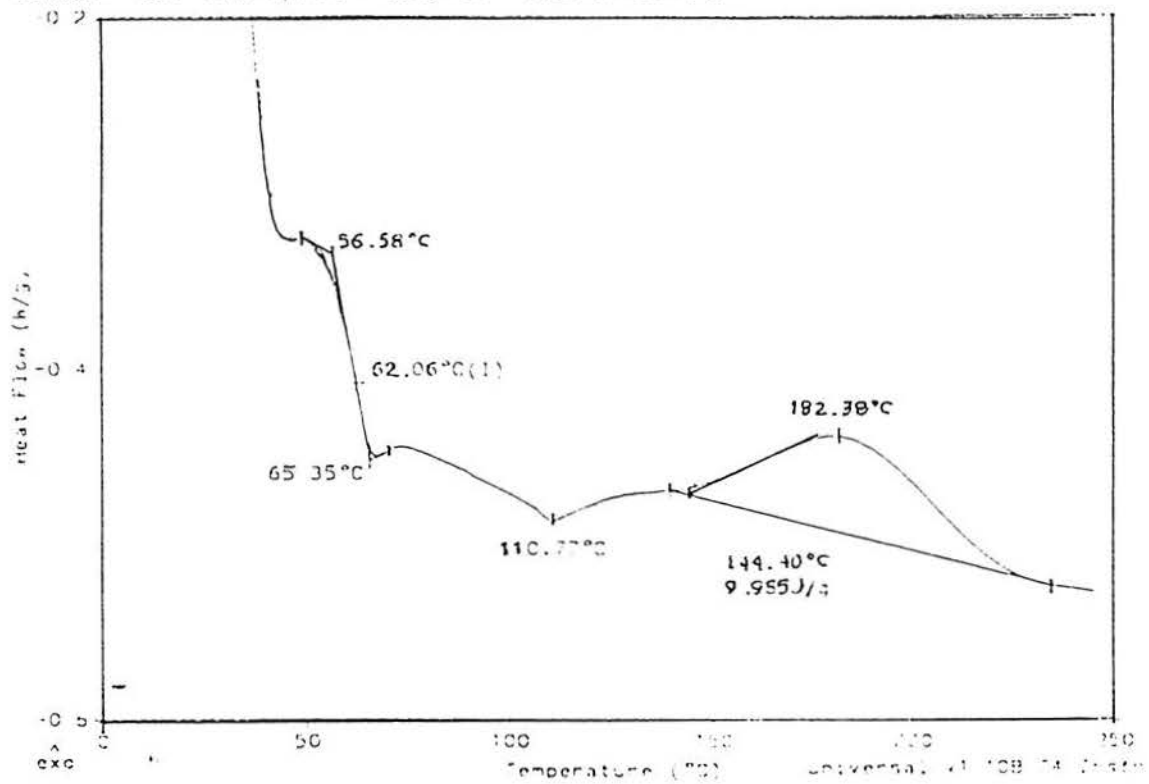
- 1 Banov A.; *American Paint & Coating Journal*; p 38-41, July 1995
- 2 Bodnar, E., *J.Europ. Coat.*:642, (9)93, 1993
- 3 Pinheiro G. de O; *Tratamento de superfícies*; p. 30-35, jul/ago 1995
- 4 Bodnar E.; *Cores, Negócios & Cia.*; 18,p. 5, 1995
- 5 US: 5439988 (08\08\95), Mocns, Luc; Mactens, Daniel; Loutz, Jean-Marie; (UCB S.A.-Brussels,BEX)

AGRADECIMENTO: FAPERGS, RHA/E/CNPq

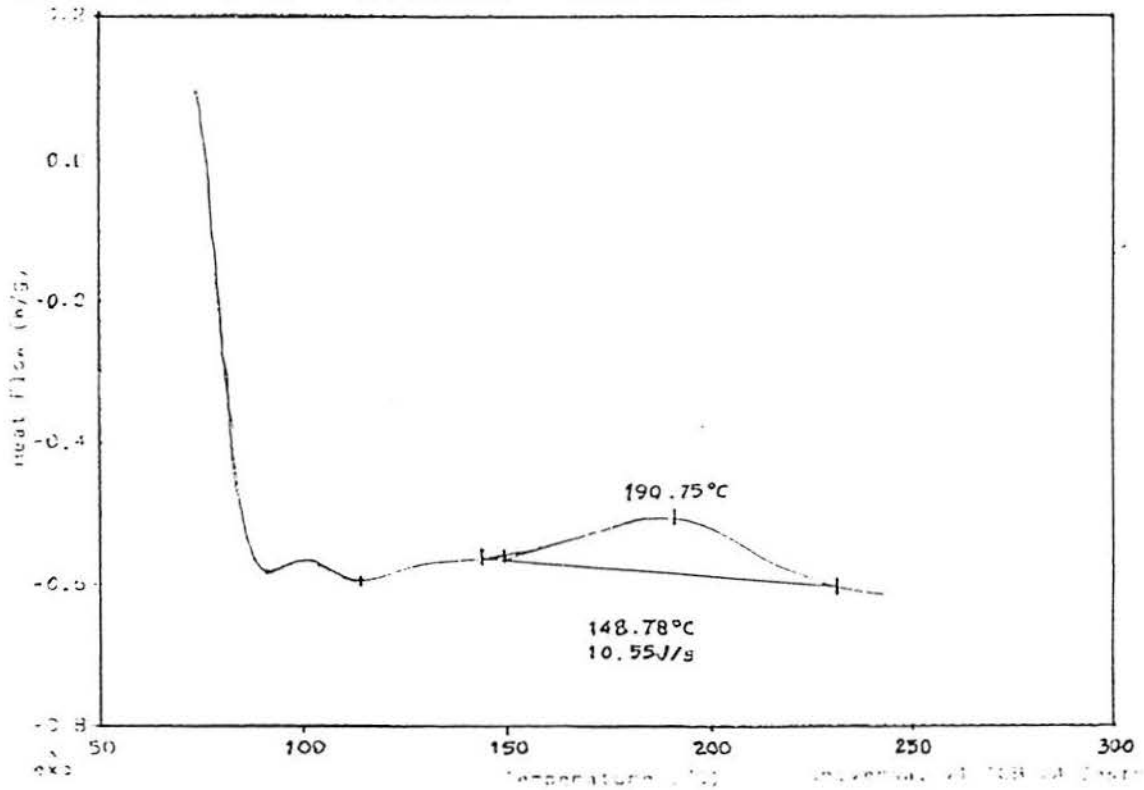
Termograma de DSC, do sistema poliéster/TGIC, nas diferentes velocidades de aquecimento (5, 10, 15, 20, 25 e 30 °C/min).



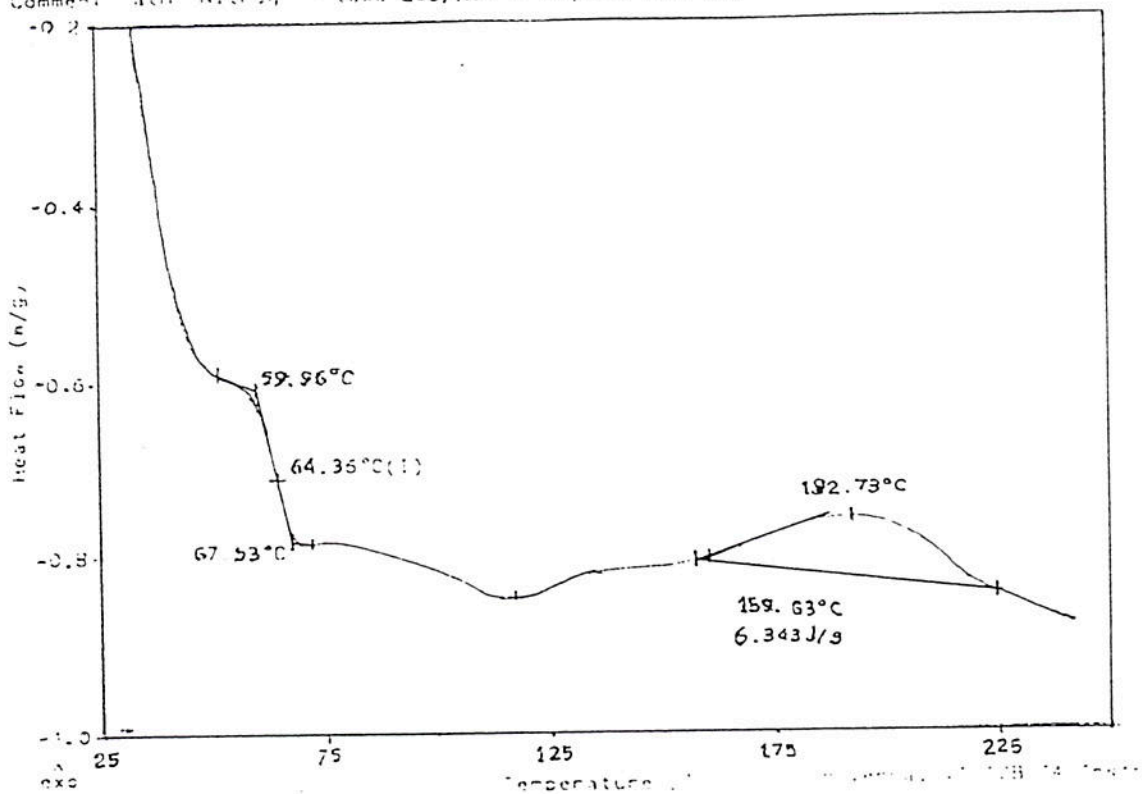
Comment atm Nitrogenio - 15C/min segunda corrida



Comment atm Nitrog 14x2 20C/min segunda corrida



Comment: atm Nitrogen - taxa 25C/min - segunda corrida



Comment: atm Nitrogen - taxa 30C/min - segunda corrida

