

Avaliação do grau de cura de formulações poliméricas por análise térmica e métodos complementares

Bárbara Catarina Abreu Teixeira

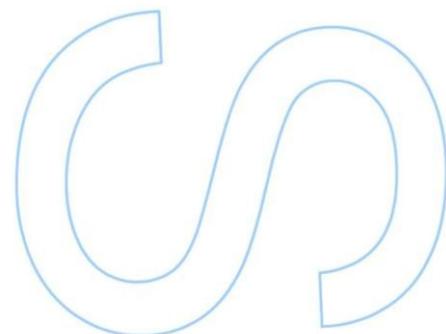
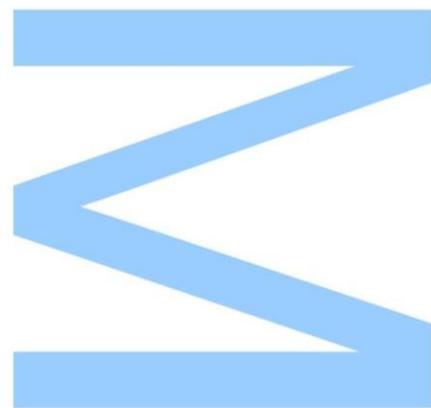
Mestrado em Química,
Departamento Química e Bioquímica
2014/2015

Orientador Faculdade

Professor Doutor Eduardo Figueira Marques
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Orientador Empresa

Engenheira Bruna Moura
Centro de Nanotecnologia, Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



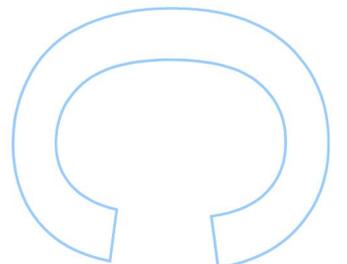
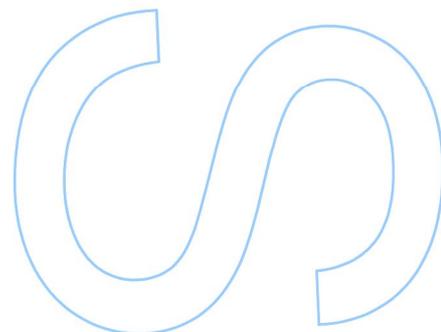
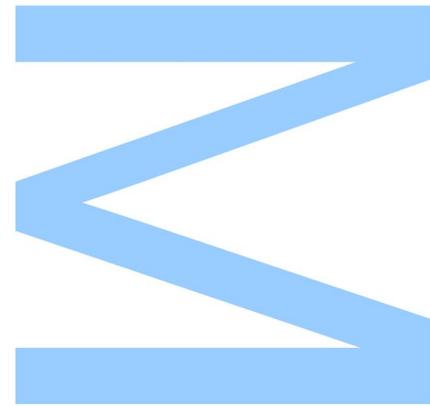


Centre for Nanotechnology
and Smart Materials



Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Para a minha mãe

Agradecimentos

Desejo agradecer a todas as pessoas e instituições que contribuíram para a realização desta tese, tornando-a possível.

Em primeiro lugar, agradeço aos meus orientadores, Professor Eduardo Marques, por toda a disponibilidade, orientação, e apoio desde sempre demonstrados, e Engenheira Bruna Moura, por todos os conhecimentos transmitidos e por toda a simpatia e dedicação com que me acompanhou ao longo de todo o trabalho.

Não posso deixar de agradecer à Anabela Carvalho, por todo o carinho e acompanhamento, e à restante equipa, que tão bem me recebeu, apoiou e acompanhou, Ana Rute Sampaio e Joana Branquinho.

Agradeço também ao CeNTI, na pessoa do seu diretor, Engenheiro António Braz Costa, pela oportunidade de realizar este estágio e por disponibilizar todos os materiais e equipamentos necessários, e ao Departamento de Química e Bioquímica da FCUP, por ceder equipamentos para ensaios complementares, em especial à Professora Cristina Freire e ao Professor Nuno Mateus.

Gostaria ainda de agradecer ao grupo de estagiários pelo fantástico ambiente que proporcionaram ao longo destes meses, e, como não podia deixar de ser, àquelas pessoas que acompanharam todo o meu percurso. À Bárbara, ao João, e a todo o grupo que tornou os anos na FCUP inesquecíveis. À Fi, Ló, Sofy, Mariana, Teresa, por todo o apoio e por tantas histórias que agora tenho para contar. À Lau, à Sara, e ao restante grupo, por todos os momentos.

Ao Lourenço, por tudo, simplesmente.

Por último, agradeço à minha avó, à minha irmã e à Bi, por estarem sempre presentes e, claro, à minha mãe, que me transmitiu a paixão pela ciência e acreditou em mim desde sempre.

A todos, muito obrigada!

Resumo

A análise térmica é uma ferramenta de grande relevância no que diz respeito à caracterização das propriedades de revestimentos multifuncionais utilizados na indústria. As propriedades dos revestimentos dependem significativamente do grau de cura dos materiais poliméricos usados, pelo que é de extrema importância controlar este parâmetro, para que as propriedades desejadas sejam obtidas. Atualmente, a literatura foca-se no estudo de poliepóxidos (resinas epóxi), sistemas simples cujo mecanismo de cura é conhecido. Nestes casos, é geralmente suficiente recorrer a apenas uma técnica de análise para determinação do grau de cura, tipicamente a calorimetria diferencial de varrimento (DSC). No âmbito deste trabalho, optou-se por estudar novas formulações poliméricas, de base aquosa, curáveis termicamente e outras, 100% reativas, curáveis por radiação de luz ultravioleta (UV). Estes sistemas são apelativos a nível ecológico e industrial, na medida em que não libertam compostos voláteis poluentes e não utilizam solventes dispendiosos.

Assim, o objetivo principal deste projeto passou pelo desenvolvimento de uma metodologia robusta para avaliação do grau de cura de formulações poliméricas com características mais ecológicas. Numa fase inicial, optou-se por aplicar os métodos utilizados na determinação do grau de cura de resinas epóxi a estas formulações. Constatou-se que o uso de DSC não é, nestes casos, suficiente, pelo que diferentes técnicas de análise foram estudadas.

Este estudo permitiu concluir que para avaliação do grau de cura de formulações poliméricas de base aquosa curáveis termicamente as técnicas que se destacam são a análise termogravimétrica (TGA), e a análise mecânica dinâmica (DMA). Adicionalmente verificou-se que a TGA permite quantificar o grau de cura para formulações em fase avançada de cura, uma vez que estes sistemas são complexos e só nessa fase a temperatura é o fator de maior peso no processo de cura.

O grau de cura de formulações curáveis por radiação UV pode ser determinado por foto-DSC. Contudo, os resultados obtidos sugerem a necessidade de um tratamento prévio de cura da amostra, pelo que a TGA mostrou ser uma técnica de destaque para determinação do grau de cura, na medida em que permite analisar amostras não curadas previamente. Os resultados obtidos permitiram assim desenvolver um conjunto de metodologias a seguir para determinação do grau de cura dos diferentes tipos de formulações poliméricas estudadas.

Abstract

Thermal analysis is a very important tool in the characterization of the physical and chemical properties of multi-functional coatings. In general, the final properties of the coating depend greatly on the cure degree of the polymeric materials used, fact that highlights the extreme importance of controlling this parameter, in order to achieve the desired properties. Currently, the literature focuses on the study of epoxy resins - systems with a well-known curing mechanism. In these cases, curing degree could be determined by the use of single analysis technique, typically differential scanning calorimetry (DSC).

The goal of this work consists on the study of the cure degree of heat-curable water-based polymer formulations and 100% reactive UV-curable formulations. These systems do not require complex or extensive curing processes, which would lead to high energy costs making them less attractive at ecological and industrial levels.

Thus, the main objective of this project is to develop a robust methodology for assessing the cure degree of polymeric formulations with ecological features. In an initial phase of the project, it was decided to test the applicability of the conventional methods described in the literature to determine the epoxy resin cure degree to these formulations. For these cases it was possible to conclude that the use of the DSC technique is not sufficient to achieve conclusive results. Therefore, the study continued with different techniques, such as thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical analysis (DMA). Additionally, it was found that the TGA can be used to quantify the degree of cure of formulations in an advanced stage of cure, since these systems are complex and only at this phase the temperature is the main factor in the cure process.

The cure degree of UV-curable formulations may be determined by photo- DSC, from the curing enthalpy values. However, the results suggested the need for pretreatment of the sample, whereby the TGA showed, once again, to be a prominent technique for determining the degree of cure, since it allows the analysis of uncured samples.

The results allowed to develop a set of methodologies to be followed for determining the degree of cure of different types of polymeric formulations studied. This study thus contributes to the understanding of the cure behavior of polymeric formulations, curable by heat or UV radiation, and to the evaluation of this process.

Índice

Índice.....	8
Objetivos.....	1
1. Introdução.....	2
1.1. Polímeros.....	2
1.1.1. Técnicas de polimerização	2
1.1.2. Revestimentos poliméricos.....	5
1.1.3. Cura de formulações poliméricas.....	6
1.2. Métodos para avaliação do grau de cura de um revestimento polimérico.....	8
1.2.1. Análise térmica	10
1.2.1.1. Determinação do grau de cura por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	10
1.2.1.2. Determinação do grau de cura por Análise Termogravimétrica (TGA) 14	
1.2.1.3. Determinação do grau de cura por Análise Mecânica Dinâmica (DMA) 14	
1.2.2. Métodos complementares.....	16
1.2.2.1. Determinação do grau de cura por espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	17
1.2.2.2. Determinação do grau de cura por espectroscopia Raman.....	17
1.2.2.3. Determinação do grau de cura por Análise Dielétrica (DEA)	18
2. Secção experimental	20
2.1. Preparação das formulações.....	20
2.1.1. Formulações curáveis por via térmica.....	20
2.1.2. Formulações curáveis por via UV	22
2.2. Técnicas experimentais.....	29
2.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	29
2.2.2. Análise Mecânica Dinâmica (DMA).....	32
2.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	32

2.2.4.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	33
3.	Resultados e Discussão	34
3.1.	Caraterização de formulações poliméricas de base aquosa curáveis termicamente	34
3.1.1.	Estudos prévios	34
3.1.2.	Determinação do grau de cura	43
3.1.3.	Discussão geral	50
3.2.	Caraterização de formulações curáveis por radiação UV	52
3.2.1.	Estudos prévios	52
3.2.2.	Determinação do grau de cura	64
3.2.3.	Discussão global	74
4.	Conclusões	76
5.	Referências	78
	Anexo I Resultados obtidos por TGA, para formulações curáveis termicamente	84
	Anexo II Resultados obtidos por TGA, para formulações curáveis por radiação UV	94
	Anexo III Espectros FTIR das formulações UV_01 e UV_04, e dos seus componentes principais	107

Índice de tabelas

Tabela 1 Descrição das formulações curáveis termicamente estudadas.	20
Tabela 2 Compostos utilizados para preparar as formulações poliméricas curáveis via UV estudadas.	23
Tabela 3 Composição das formulações curáveis por UV em estudo.	24
Tabela 4 Valores das temperaturas e entalpias do pico exotérmico observado na curva de DSC obtida com análise das diferentes amostras de resina epóxi.....	35
Tabela 5 Valores das temperaturas de início (T_i), meio (T_{pico}) e fim (T_f) e entalpias dos picos endotérmicos observados na curva de DSC obtida com análise das diferentes amostras de formulações de base aquosa analisadas a 20 °C/min	38
Tabela 6 Bandas de FTIR obtidas para as formulações analisadas	41
Tabela 7 Valores de perda de massa determinados para cada ensaio de TGA, realizado a amostras curadas termicamente durante diferentes períodos de tempo, e cálculo do grau de cura correspondente.	46
Tabela 8 Valores de T_g determinados por DMA de amostras da formulação Impranil® DLN com base nas curvas obtidas a uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto e frequência de 1Hz.....	49
Tabela 9 Valores dos tempos e entalpias dos picos exotérmicos observados na curva de foto-DSC obtida com análise isotérmica da formulação UV_01.	56
Tabela 10 Valores das entalpias dos picos exotérmicos observados na curva de foto-DSC obtida com análise isotérmica da formulação UV_02.	58
Tabela 11 Valores das entalpias dos picos exotérmicos observados na curva de foto-DSC obtida com análise isotérmica da formulação UV_04.	62
Tabela 12 Valores de entalpias dos picos exotérmicos e grau de cura determinado, obtidos com análise isotérmica da formulação UV_04, curada previamente 5, 6 e 10 segundos com irradiância 2000 mW/cm ²	65
Tabela 13 Valores de perda de massa determinados para cada ensaio de TGA, com amostras da formulação UV_04 curadas diferentes períodos de tempo, e cálculo do grau de cura.....	68
Tabela 14 Valores de perda de massa determinados para cada ensaio de TGA, com amostras da formulação UV_01 curadas diferentes períodos de tempo, e cálculo do grau de cura.....	71

Índice de figuras

Fig. 1 Exemplos de reações de polimerização por condensação, expressas pelas reações dos seus grupos funcionais ²	3
Fig. 2 Reação de polimerização por adição de monómeros vinílicos ²	3
Fig. 3 Esquema geral de uma reação de polimerização por adição radicalar ²	4
Fig. 4 Representação esquemática da reação de reticulação (adaptado de ²⁶).	7
Fig. 5 Resultado típico obtido com a análise de uma resina não curada por DSC, à esquerda, e redução da entalpia de cura, através da diminuição da área do pico exotérmico observado, com o aumento do grau de cura da resina analisada por DSC, à direita (adaptado de ³⁶).	11
Fig. 6 Curva representativa da influência do grau de cura no valor de temperatura de transição vítrea (T_g) obtido com a análise de uma resina termoendurecível, por DSC (adaptado de ³⁶).	13
Fig. 7 Curva de tensão-deformação e obtenção do valor do módulo de Young, E (adaptado de ²⁴).	15
Fig. 8 Medição da T_g de polímero termoendurecível por DMA (adaptado de ²⁴).	16
Fig. 9 Ilustração representativa da orientação dos dipolos na presença de um campo elétrico aplicado ⁵²	18
Fig. 10 Mecanismo de cura de uma resina epóxi com diamina como agente de cura (baseada nas reações orgânicas amina-epóxi, ⁵³).	21
Fig. 11 Mecanismo de cura proposto para formulações de poliuretano de base alifática.	22
Fig. 12 Decomposição do iniciador Darocur 1173, por absorção de radiação UV, formando radicais.	24
Fig. 13 Mecanismo de cura proposto para a formulação UV_01.....	26
Fig. 14 Mecanismo de cura proposto para a formulação UV_02.....	27
Fig. 15 Mecanismo de cura proposto para a formulação UV_04.....	28
Fig. 16 a) Fornos do equipamento de DSC, em posição aberto; b) Cadinho de alumínio, hermeticamente selado, utilizado nos ensaios de DSC.	30
Fig. 17 Cadinho de alumínio aberto, utilizado nos ensaios de foto-DSC.....	31
Fig. 18 Sistema de foto-DSC, constituído por um equipamento de cura UV e por um calorímetro de DSC.	31
Fig. 19 Compartimento de aço, dobrado ao meio, para colocação de amostras para ensaios de DMA.	32

Fig. 20 Equipamento Pyris 1 TGA, da Perkin Elmer, existente nas instalações do CeNTI.	33
Fig. 21 Espectrómetro de FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, equipado com ATR, existente no CeNTI.	33
Fig. 22 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função da temperatura) obtidas para a amostra Scotch-Weld™ DP-190 a 20 °C·min ⁻¹ , no intervalo de temperaturas entre 0 e 200 °C (1º aquecimento).....	35
Fig. 23 Espectros FTIR obtidos com análise efetuada a uma amostra curada e a outra não curada da resina epóxi Scotch-Weld™ DP-190, no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm ⁻¹	36
Fig. 24 Curva de DSC (Fluxo de calor em função da temperatura) obtida para a amostra de Alberdingk® U-9160 a 20 °C·min ⁻¹ , no intervalo de temperaturas entre -30 e 200 °C (1º aquecimento).....	37
Fig. 25 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função da temperatura) obtida para as amostras de Impranil® DLN, Permutex® RU-4049 e Sancure® 12929 a 20 °C·min ⁻¹ , no intervalo de temperaturas entre -20 e 200 °C (1º aquecimento).....	38
Fig. 26 Curva de TGA (% massa em função do tempo) obtida para a amostra de Impranil® DLN não curada isotermicamente a 100 °C.	39
Fig. 27 Curva de DSC (Fluxo de calor em função da temperatura) obtida para a amostra de Impranil® DLN seco durante 6 minutos a 100 °C, a 20 °C·min ⁻¹ , no intervalo de temperaturas entre -20 e 200 °C (1º aquecimento).....	40
Fig. 28 Espectros FTIR obtidos para amostras de Impranil® DLN, não curada e curada em diferentes condições, no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm ⁻¹	40
Fig. 29 Espectros FTIR obtidos para amostras de Permutex® RU-4049, não curada e curada em diferentes condições, no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm ⁻¹	41
Fig. 30 Espectros FTIR obtidos para amostras de Sancure®12929, não curada e curada em diferentes condições, no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm ⁻¹	42
Fig. 31 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação Impranil® DLN não curada e curadas durante diferentes períodos de tempo, a 130 °C.	44
Fig. 32 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação Permutex® RU-4049 não curada e curada durante diferentes períodos de tempo, a 130 °C.	44

Fig. 33 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação Sancure® 12929 não curada e curada durante diferentes períodos de tempo, a 130 °C.....	45
Fig. 34 Relação entre o tempo de cura e o grau de cura, determinado para diferentes amostras da formulação Impranil® DLN.	47
Fig. 35 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação Impranil® DLN curadas durante 5, 10, 20 e 30 minutos, a 130 °C.....	48
Fig. 36 Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min ⁻¹ , frequência de 1Hz e deslocamento de 0,05 mm, registada para amostras da formulação Impranil® DLN, seca à T_{amb} e curada durante diferentes períodos de tempo, a 130 °C.....	49
Fig. 37 Representação esquemática do conjunto de metodologias usadas para determinação do grau de cura de formulações poliméricas de base aquosa curáveis termicamente.....	51
Fig. 38 Ligação dos feixes de radiação UV ao equipamento DSC: a) Feixe que incide sobre a amostra; b) Feixe que incide sobre a referência.....	52
Fig. 39 Discos utilizados na calibração do sistema de Foto-DSC: a) disco de grafite; b) disco de acrílico.....	53
Fig. 40 Correspondência entre a irradiância fornecida pelo sistema de cura UV Omnicure e o valor determinado para a intensidade de luz aplicada na amostra.....	54
Fig. 41 Relação entre a irradiância fornecida pelo sistema de cura UV Omnicure e o valor de intensidade de luz aplicada determinado para cada um dos feixes existentes no equipamento.....	55
Fig. 42 Curvas de foto-DSC (fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_01, com diferentes irradiâncias, no programa pré-definido.....	56
Fig. 43 Curvas de foto-DSC (fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_02, com diferentes irradiâncias, no programa pré-definido.....	57
Fig. 44 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_03, com diferentes irradiâncias, no programa pré-definido.....	58
Fig. 45 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para o iniciador Darocur 1173 e monómero SR506D, com irradiância 3000 mW·cm ⁻² , no programa pré-definido.....	59

Fig. 46 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas através da subtração das curvas do monómero e do iniciador à curva da formulação UV_03.....	59
Fig. 47 Curvas de foto-DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_04 não pigmentada e com pigmento dióxido de titânio, com irradiância $3000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, no programa pré-definido.....	61
Fig. 48 Curvas de foto-DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_04 pigmentada com TiO_2 , com diferentes irradiâncias, no programa pré-definido.....	61
Fig. 49 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_04, em cápsula de alumínio revestida com tinta de carbono, e para a amostra analisada em cápsula de alumínio sem revestimento, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, no programa pré-definido.....	62
Fig. 50 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_04, curadas previamente 0,2, 1, 2, 3, 5, 6 e 10 segundos, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, e analisadas à mesma irradiância, no programa pré-definido.....	63
Fig. 51 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_04, curadas previamente 5, 6 e 10 segundos, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, e analisadas à mesma irradiância, no programa pré-definido.....	64
Fig. 52 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para a formulação UV_04 não curada, e para cada um dos seus componentes.....	66
Fig. 53 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação UV_04 não curada e curadas durante diferentes períodos de tempo, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	67
Fig. 54 Ampliação das curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação UV_04 não curada e curada durante diferentes períodos de tempo, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	67
Fig. 55 Relação entre o tempo de cura e o grau de cura, determinado para diferentes amostras da formulação UV_04.....	69
Fig. 56 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para a formulação UV_01 não curada, e para cada um dos seus componentes.....	70
Fig. 57 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação UV_01 não curada e curadas durante diferentes períodos de tempo, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	70

Fig. 58 Espectros FTIR obtidos para a formulação UV_01, com as amostras não curada e curadas 2, 5, 15 e 30 segundos com irradiância 2000 mW·cm ⁻² no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm ⁻¹	72
Fig. 59 Espectros FTIR obtidos para a formulação UV_04, com as amostras não curada e curadas 2, 5, 15 e 30 segundos com irradiância 2000 mW·cm ⁻² no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm ⁻¹	73
Fig. 60 Representação esquemática do conjunto de metodologias a utilizar na determinação do grau de cura de formulações 100% reativas curáveis por radiação UV.	75
Fig. 61 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN não curada, com determinação da perda mássica.....	84
Fig. 62 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN não curada, com determinação da perda mássica.....	84
Fig. 63 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 5 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	85
Fig. 64 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 5 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	85
Fig. 65 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 5 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	85
Fig. 66 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 10 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	86
Fig. 67 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 10 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	86
Fig. 68 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 10 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	86
Fig. 69 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 20 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	87

Fig. 70 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 20 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	87
Fig. 71 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 20 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	87
Fig. 72 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 30 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	88
Fig. 73 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 30 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	88
Fig. 74 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 30 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	88
Fig. 75 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 40 minutos a 130 °C.	89
Fig. 76 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 40 minutos a 130 °C.	89
Fig. 77 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 40 minutos a 130 °C.	89
Fig. 78 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Permutex® RU_4049 não curada, com determinação da perda mássica.	90
Fig. 79 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Permutex® RU_4049 curada 5 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	90
Fig. 80 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Permutex® RU_4049 curada 10 minutos a 130 °C.	91
Fig. 81 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Permutex® RU_4049 curada 2 horas a 130 °C.	91

Fig. 82 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Sancure® 12929 não curada, com determinação da perda mássica.	92
Fig. 83 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Sancure® 12929 curada 5 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	92
Fig. 84 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Sancure® 12929 curada 10 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.	93
Fig. 85 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Sancure® 12929 curada 2 horas a 130 °C.....	93
Fig. 86 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 não curadas, com determinação da perda de massa.....	94
Fig. 87 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 não curadas, com determinação da perda de massa.....	94
Fig. 88 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação UV_04 não curadas, com determinação da perda de massa.....	95
Fig. 89 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 2 segundos com irradiância 2000 mW/cm ² , com determinação da perda de massa.	95
Fig. 90 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 2 segundos com irradiância 2000 mW/cm ² , com determinação da perda de massa.	95
Fig. 91 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 2 segundos com irradiância 2000 mW/cm ² , com determinação da perda de massa.	96
Fig. 92 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 3 segundos com irradiância 2000 mW/cm ² , com determinação da perda de massa.	96
Fig. 93 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 3 segundos com irradiância 2000 mW/cm ² , com determinação da perda de massa.	96

Fig. 94 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 5 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 97

Fig. 95 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 5 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 97

Fig. 96 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 5 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 98

Fig. 97 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 10 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 98

Fig. 98 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 10 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 99

Fig. 99 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 15 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 99

Fig. 100 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 15 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 99

Fig. 101 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 15 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 100

Fig. 102 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 30 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 100

Fig. 103 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 30 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 100

Fig. 104 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 30 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa. 101

Fig. 105 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 60 segundos com irradiância 2000 mW/cm². 101

Fig. 106 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 60 segundos com irradiância 2000 mW/cm ²	102
Fig. 107 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 300 segundos com irradiância 2000 mW/cm ²	102
Fig. 108 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 300 segundos com irradiância 2000 mW/cm ²	102
Fig. 109 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 300 segundos com irradiância 2000 mW/cm ²	103
Fig. 110 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 não curada.	104
Fig. 111 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 curada 2 segundos com irradiância 2000 mW/cm ²	104
Fig. 112 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 curada 5 segundos com irradiância 2000 mW/cm ²	105
Fig. 113 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 curada 15 segundos com irradiância 2000 mW/cm ²	105
Fig. 114 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 curada 30 segundos com irradiância 2000 mW/cm ²	106
Fig. 115 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 curada 60 segundos com irradiância 2000 mW/cm ²	106
Fig. 116 Espectros FTIR obtidos para a formulação UV_01 e para os seus componentes principais: monómero (SR238) e oligómero (CN554) na gama de números de onda entre 4000 e 650cm ⁻¹	107
Fig. 117 Espectros FTIR obtidos para a formulação UV_04 e para os seus componentes principais: monómero (SR238) e oligómero (Ebecryl 8210) na gama de números de onda entre 4000 e 650cm ⁻¹	107

Lista de abreviaturas

ATR	Reflectância Total Atenuada
DEA	Análise Dielétrica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
DMA	Análise Mecânica Dinâmica
Foto-DSC	Foto-Calorimetria Diferencial de Varrimento
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
TGA	Análise Termogravimétrica
UV	Ultravioleta
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante
C	Mobilidade do segmento polimérico
E	Módulo de Young
E'	Módulo elástico (ou de armazenamento)
E''	Módulo imaginário (ou de perda)
E^*	Módulo complexo
I	Intensidade
$\tan \delta$	Amortecimento
T_{amb}	Temperatura ambiente
T_g	Temperatura de transição vítrea
α	Grau de cura
σ	Tensão
ϵ	Fator dielétrico de perda
γ	Deformação
Δh	Entalpia específica
Δh_{cura}	Entalpia de cura
Δh_{curado}	Entalpia de cura de uma amostra curada
$\Delta h_{n\grave{a}o_curado}$	Entalpia de cura de uma amostra não curada
ΔH	Entalpia

ΔH_T	Entalpia de reação quando uma amostra é aquecida até à temperatura T
$\Delta H_{\text{reação}}$	Entalpia total de reação
x	Densidade de reticulação

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia robusta para avaliação do grau de cura de dois tipos de formulações poliméricas: i) de base aquosa curáveis termicamente e ii) 100% reativas curáveis por radiação ultravioleta (UV), utilizando equipamentos de análise térmica, bem como outros métodos de análise complementares.

Assim, técnicas como a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), a análise mecânica dinâmica (DMA), a análise termogravimétrica (TGA) e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) serão utilizadas, de forma a verificar a sua aplicabilidade na análise das diferentes formulações e de que forma contribuem para o desenvolvimento de um método para avaliação do grau de cura de cada tipo de formulação.

1. Introdução

1.1. Polímeros

A síntese de polímeros artificiais/sintéticos teve início há mais de um século, como resposta à escassez de alguns polímeros naturais. A produção industrial de polímeros sintéticos levou à substituição de muitos materiais tradicionais por estes compostos, o que implicou a gradual necessidade de melhorar as suas propriedades. Assim, a indústria dos polímeros tem impulsionado a investigação científica neste domínio nas últimas décadas e, atualmente, estes materiais estão presentes em todos os campos da produção industrial, desde os materiais estruturais até aos aditivos. O constante desenvolvimento desta área permite afirmar que, no presente, "não há maus polímeros, apenas más aplicações" ¹.

Quimicamente, os polímeros são macromoléculas de elevada massa molecular, constituídas por unidades básicas repetidas – monómeros – que se ligam entre si por ligações covalentes, num processo denominado por polimerização.

De uma forma geral pode dizer-se que, para ocorrer polimerização, são requeridas algumas condições:

- O monómero deve ser suficientemente reativo;
- O monómero deve ser puro;
- A reação de polimerização deve ser termodinamicamente favorável;
- Deve estar presente um iniciador ou catalisador de reação².

1.1.1. Técnicas de polimerização

A polimerização pode ocorrer através de dois mecanismos: condensação ou adição². De seguida, efetua-se uma pequena descrição das duas técnicas de polimerização identificadas.

Há três classes de polímeros formados por condensação que se destacam: as poliamidas, os poliésteres e os poliuretanos (Fig. 1).

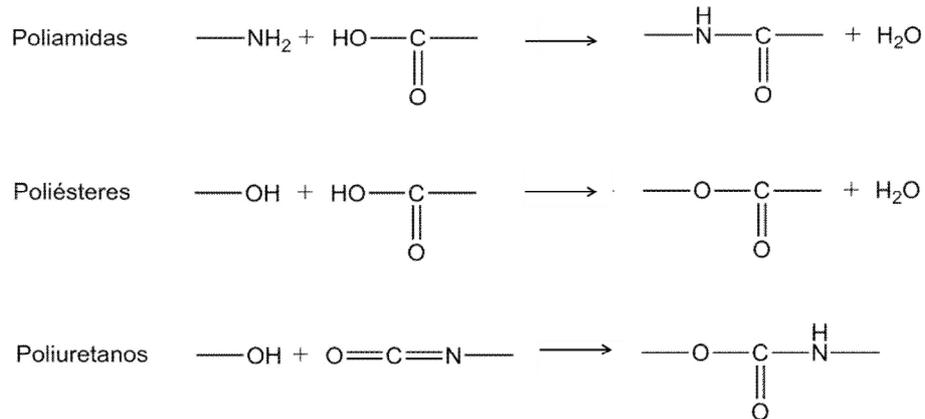


Fig. 1 Exemplos de reações de polimerização por condensação, expressas pelas reações dos seus grupos funcionais².

Numa polimerização por condensação os monómeros reagem entre si, libertando pequenas moléculas (geralmente água). O produto final desta reação depende dos grupos funcionais que reagem: por exemplo, se reagir um monómero amina e um ácido, por condensação formar-se-á uma amida e conseqüentemente teremos uma poliamida².

A polimerização por adição consiste na reação entre monómeros insaturados (vinílicos) que se ligam por rearranjo das ligações, sem que ocorra perda de átomos ou moléculas. Esta tipologia de reação pode ser subdividida em três fases principais: iniciação, propagação e terminação.

Os polímeros mais relevantes formados através de polimerização por adição são os vinílicos (Fig. 2), de que são exemplos o polietileno, o polipropileno e o poliestireno².

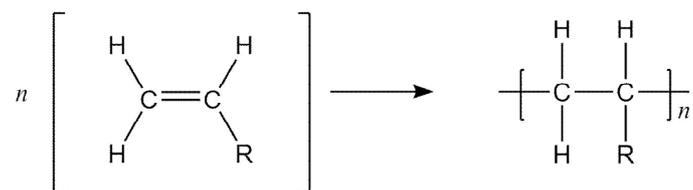


Fig. 2 Reação de polimerização por adição de monómeros vinílicos².

Dependendo da natureza do substituinte no monómero vinílico e dos iniciadores, a reação de adição pode ocorrer por diferentes mecanismos: radicalar, catiónico, aniónico ou de coordenação².

Devido à sua importância no âmbito desta tese, será abordada com maior detalhe a polimerização radicalar. A polimerização radicalar é a mais utilizada do grupo das polimerizações por adição, fundamentalmente devido à possibilidade de ser realizada sob condições relativamente pouco exigentes. Destaca-se também por poder ser conduzida em meio aquoso². Neste mecanismo de polimerização, a iniciação ocorre quando o iniciador se decompõe em radicais livres (Fig. 3). Na presença de monómero vinílico, a instabilidade da ligação dupla torna o monómero suscetível de reagir com o radical livre³.

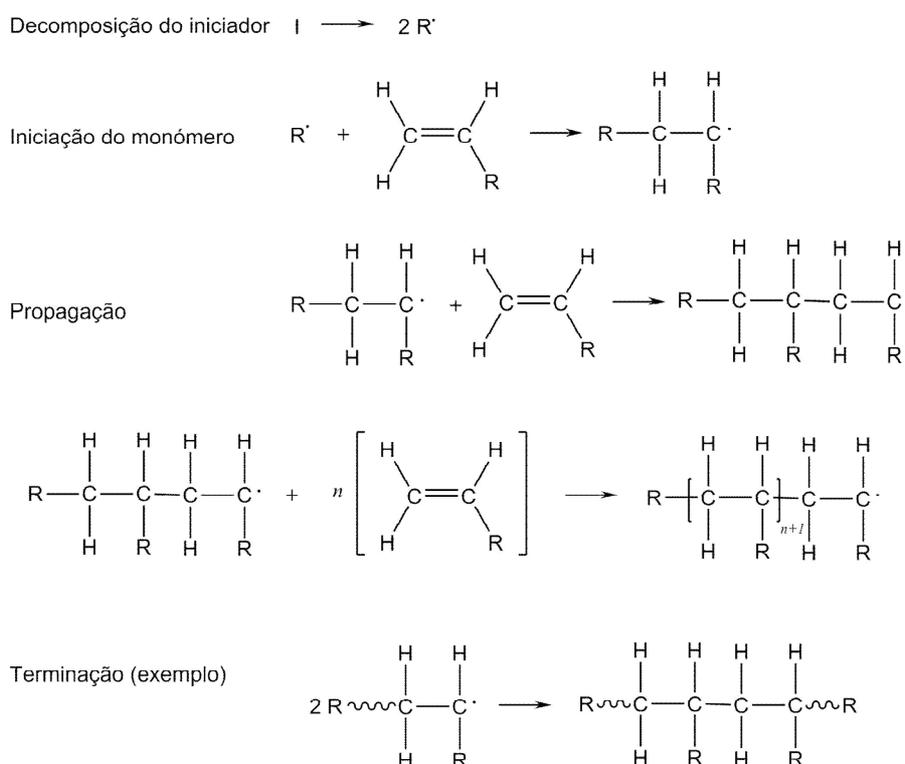


Fig. 3 Esquema geral de uma reação de polimerização por adição radicalar².

De uma forma geral, os métodos utilizados para iniciar reações radicalares podem ser classificados de três formas: métodos de via térmica (termólises), métodos de via UV (fotólises), ou métodos de reações de transferência de elétrões. Nesta secção serão destacadas a via térmica e a via UV.

A iniciação por via térmica desempenha um papel importante em sequências orgânicas sintéticas, envolvendo um iniciador que possui uma ligação fraca, geralmente um composto azo ou peróxido. Idealmente, o iniciador deve ser relativamente estável à temperatura ambiente, mas decompor-se rapidamente nas

condições de temperatura de síntese do polímero. A decomposição do iniciador vai depender, além da temperatura, do sistema solvente/monómero escolhido. Geralmente, em polimerizações radiculares, é necessária uma quantidade reduzida de iniciador (1-5 mol% da quantidade de formulação usada)⁴.

A iniciação da polimerização pode também ocorrer através da irradiação da formulação polimérica com radiação UV, o que provocará a clivagem homolítica da ligação fraca do iniciador, produzindo radicais que permitirão a continuação da reação, induzindo assim a polimerização. Os iniciadores mais utilizados neste método são arilcetonas e óxidos de fosfina, que são adaptados para reagir em comprimentos de onda específicos⁴.

Com base nos mecanismos e métodos de iniciação descritos é possível obter polímeros com propriedades distintas, aplicáveis em diversas áreas. O estudo desenvolvido no âmbito desta tese focou-se na área dos revestimentos poliméricos, pelo que este tema será desenvolvido nas secções seguintes.

1.1.2. Revestimentos poliméricos

A proteção dos materiais através de revestimentos é uma tecnologia bem estabelecida atualmente, e é um método extremamente versátil para melhorar o desempenho de um material⁵⁻⁶. Os revestimentos podem ser definidos como formulações poliméricas que são aplicadas sobre superfícies, com o objetivo de modificar as suas propriedades. Estas formulações, após a sua aplicação num substrato, podem ser curadas por via UV ou por via térmica.

A formulação típica de revestimentos curáveis por UV envolve três componentes: iniciador, monómero e oligómero, sendo que os últimos possuem grupos funcionais reativos. É comum a utilização de monómeros acrílicos nestas formulações, devido à reatividade das suas ligações duplas.

No caso da cura térmica, as formulações mais comuns são constituídas por polímero ou pré-polímero e agente de cura. Os agentes de cura, ou agentes reticulantes, promovem a reticulação química das cadeias poliméricas, de forma a obter uma rede macromolecular com propriedades melhoradas. O tipo e quantidade de agente

reticulante usado são determinantes nas propriedades do produto, como a alongação, resistência à tração, resistência à fratura e dureza, entre outros⁷.

Considerando as várias tipologias de polímeros existentes, a que apresenta maior versatilidade de propriedades é a classe tipológica dos termoendurecíveis. Os polímeros termoendurecíveis apresentam estrutura molecular ramificada, sendo que o processo de cura é efetuado por via química (a partir de monómeros e pré-polímeros) e que a sua estrutura química se altera significativamente durante este processo⁸. Um exemplo de polímeros termoendurecíveis que curam por ação da temperatura são as resinas epóxi. Esta tipologia de resina é muito utilizada atualmente devido às suas excelentes propriedades térmicas, mecânicas e elétricas⁹⁻¹¹.

De um modo geral, os revestimentos são usados numa vasta gama de aplicações em importantes sectores industriais e de engenharia⁶. Um exemplo de aplicação reside na proteção de substratos metálicos, que, em muitos ambientes, são termodinamicamente instáveis e podem sofrer corrosão. A utilização de revestimentos orgânicos permite minimizar este efeito, sendo esta uma estratégia comumente utilizada¹².

A grande maioria dos revestimentos poliméricos utilizados atualmente tem por base resinas epóxi, poliuretano, éster vinílico ou acrílico. Estes compostos, porém, possuem limitações do ponto de vista ambiental na sua utilização, devido à necessidade de utilização de solventes ou à sua toxicidade¹³⁻¹⁵. Desta forma, o desenvolvimento e introdução de formulações sem solventes ou de base aquosa têm sido as principais preocupações da indústria dos revestimentos¹⁶. Um exemplo deste tipo de sistema são as dispersões aquosas de poliuretano, que não apresentam toxicidade nem são inflamáveis, para além de não libertarem compostos voláteis poluentes, sendo mais económicos que as formulações de poliuretano convencionais, que utilizam solventes dispendiosos¹⁷⁻¹⁸. Estas características levam a que estas formulações possuam vastas aplicações em revestimentos e adesivos para têxtil, pele artificial, papel, madeira, entre outras¹⁹.

1.1.3. Cura de formulações poliméricas

A cura consiste num processo de solidificação irreversível, que envolve uma reação de reticulação das cadeias, dando origem a um polímero de elevada massa molecular. A

cura pode ocorrer por ação do calor (cura térmica), radiação UV (cura UV) ou mistura de dois componentes²⁰. A reticulação, por sua vez, pode ser de diferentes tipos: covalente (aceite como a mais estável), por ligações iónicas ou por ligações físicas (i.e., de energia mais baixa), como interações Van der Waals e pontes de hidrogénio²¹. A reação de reticulação é tipicamente uma polimerização que conduz à formação de uma rede tridimensional (Fig. 4). Como resultado desta estrutura, o polímero torna-se insolúvel na maioria dos solventes²². O grau de cura refere-se à extensão deste processo, e pode ser determinado por diferentes métodos²³, como, por exemplo, através da determinação da variação da entalpia de cura, utilizando Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) ou Foto-Calorimetria Diferencial de Varrimento (Foto-DSC), ou do deslocamento da temperatura de transição vítrea (T_g), determinado por DSC ou por Análise Mecânica Dinâmica (DMA)²⁴. Adicionalmente, técnicas de análise química, como a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), podem ser utilizadas para avaliar qualitativamente a evolução da cura²⁵.

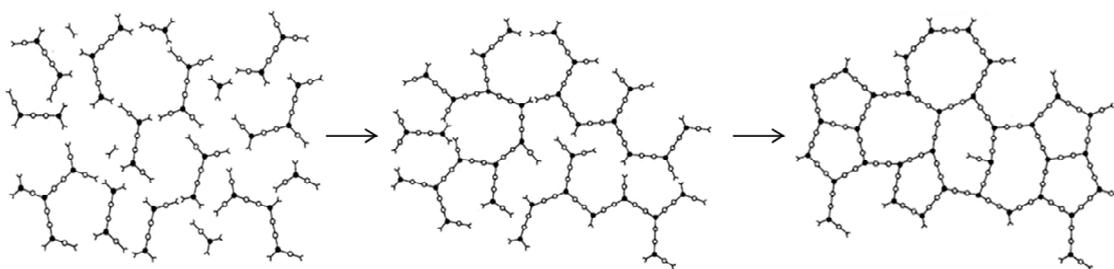


Fig. 4 Representação esquemática da reação de reticulação (adaptado de ²⁶).

a) Cura Térmica

A cura é classificada como térmica quando é induzida por ação do calor. Este processo é caracterizado pela libertação de calor, que será proporcional ao número de grupos funcionais que reagem, permitindo assim a caracterização de polímeros curáveis termicamente por análise térmica, via DSC²².

A determinação de parâmetros cinéticos da cura a partir de termogramas, obtidos por análise térmica de uma amostra curável termicamente, pressupõe uma capacidade calorífica, C_p , constante ou que varie linearmente com a temperatura a que a cura ocorre. O facto de a temperatura e o grau de cura variarem simultaneamente constitui uma limitação na avaliação da cura por via térmica²⁷. Para além deste fator, a cura

depende adicionalmente do sistema solvente/monómero escolhido, o que pode implicar dificuldades acrescidas na análise da amostra².

b) Cura por Radiação Ultravioleta (UV)

A cura por radiação ultravioleta (UV) baseia-se na polimerização radicalar iniciada por via UV. Devido à intensidade desta radiação, não é necessária a utilização de solventes e a reação torna-se muito rápida. Desta forma, a cura por via UV requer menores quantidades de reagentes, material e espaço do que a cura térmica.

Existem, contudo, limitações à utilização da cura por via UV, destacando-se a influência do oxigénio, presente no ar, na inibição da reação, devido à sua reatividade na presença de radicais, concorrendo diretamente com o monómero. Como tal, estas reações ocorrem em atmosfera de azoto²⁸.

1.2. Métodos para avaliação do grau de cura de um revestimento polimérico

As propriedades físicas de um polímero dependem significativamente do seu grau de cura. Um polímero menos curado terá menor resistência a solventes, menor módulo de elasticidade e menor resistência ao calor do que um polímero bem curado. Assim, quando se pretende produzir lotes de polímeros com as mesmas propriedades, o seu grau de cura deve ser controlado de forma a ser o mais uniforme possível²².

Existem diversas técnicas que permitem avaliar o grau de cura de um polímero, sendo que a que possui maior destaque atualmente é a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). No entanto, existem outras técnicas para a avaliação qualitativa ou quantitativa do grau de cura de um polímero, como a Análise Mecânica Dinâmica (DMA) e a Análise Termogravimétrica (TGA). Adicionalmente, existem estudos que indicam outros métodos que podem ser utilizados para analisar o processo de cura em tempo real, como a Análise Dielétrica (DEA), a espectroscopia Raman, a espectroscopia de infravermelho (FITR) e métodos ultrassónicos^{23, 29-35}.

Estes métodos podem ser divididos em dois grupos: diretos e indiretos. Os métodos diretos permitem avaliar e/ou quantificar a existência de grupos reativos ao longo do tempo (ex. FTIR), enquanto os métodos indiretos apenas permitem avaliar o grau de

cura através da monitorização de uma propriedade física diretamente relacionada com a conversão dos reagentes, em função do tempo e/ou temperatura (ex. DSC)¹¹.

Para a utilização de métodos que permitem a medição do grau de cura ou de parâmetros que permitam a sua determinação existem padrões e princípios definidos, regulados por entidades que desenvolvem normas internacionais, como a DIN (*Deutsches Institut für Normung*), a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e a ISO (*International Organization for Standardization*):

- DIN 14187-1:2003: *Cold applied joint sealants - Part 1: Test method for the determination of rate of cure.*
- ASTM D7750 – 12: *Standard Test Method for Cure Behavior of Thermosetting Resins by Dynamic Mechanical Procedures using an Encapsulated Specimen Rheometer.*
- ASTM D4065-01: *Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report Procedures.*
- ASTM D7028 - 07e1: *Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA).*
- ASTM E2160 - 04(2012): *Standard Test Method for Heat of Reaction of Thermally Reactive Materials by Differential Scanning Calorimetry.*
- ASTM D3418 - 12e1: *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.*
- ASTM E 1640-4: *Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis.*
- ISO 11357-5:1999 (E): *Plastics – Difference scanning calorimetry (DSC) – Part 5: Determination of characteristic reaction curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion.*
- ISO 11357-1:1999 (E): *Plastics – Difference scanning calorimetry (DSC) – Part 1: General Principles.*

- ISO 11357-2:1999 (E): *Plastics – Difference scanning calorimetry (DSC) – Part 2: Determination of glass transition temperature.*
- ISO 11357-3:1999 (E): *Plastics – Difference scanning calorimetry (DSC) – Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization.*
- ISO 11357-4:1999 (E): *Plastics – Difference scanning calorimetry (DSC) – Part 4: Determination of specific heat capacity.*

Para a determinação do grau de cura das formulações poliméricas estudadas neste trabalho, utilizaram-se como guia as normas ISO 11357-1 e ISO 11357-5, aplicáveis à DSC, e as normas ASTM D4065-01 e ASTM D7028 - 07e1, aplicáveis à DMA.

1.2.1. Análise térmica

Como descrito na secção 1.2, as técnicas de análise térmica possuem destaque quando se pretende avaliar o grau de cura de formulações poliméricas, pelo que os métodos utilizados para este efeito serão descritos nas secções seguintes.

1.2.1.1. Determinação do grau de cura por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A cura de polímeros termoendurecíveis é acompanhada por uma libertação de calor, cujo valor é proporcional ao número de grupos que reagiram²². Uma vez que por DSC é possível medir diretamente o calor envolvido numa reação (ver secção 1.1.3. a), através desta técnica é possível estabelecer modelos que permitem estimar a extensão da cura, a partir da integração da área do gráfico correspondente à reação. O resultado obtido representa o valor da entalpia de cura, Δh_{cura} . À medida que aumenta o grau de cura a Δh_{cura} diminui (Fig. 5).

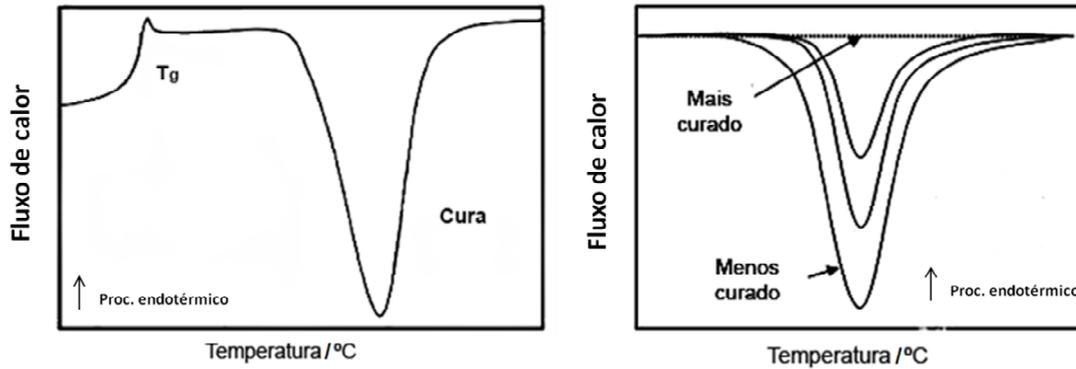


Fig. 5 Resultado típico obtido com a análise de uma resina não curada por DSC, à esquerda, e redução da entalpia de cura, através da diminuição da área do pico exotérmico observado, com o aumento do grau de cura da resina analisada por DSC, à direita (adaptado de ³⁶).

Atualmente a relação mais usada para determinar o grau de cura, α , utiliza a entalpia de cura de uma resina não curada, $\Delta h_{\text{não_curado}}$, determinada a partir da área do pico de cura, e a entalpia de cura residual da resina parcialmente curada, Δh_{curado} , medida durante uma análise dinâmica da amostra, segundo a relação apresentada na equação abaixo³⁷:

$$\alpha = \frac{\Delta h_{\text{não_curado}} - \Delta h_{\text{curado}}}{\Delta h_{\text{não_curado}}} \quad \text{Equação 1}$$

Neste caso, deve ter-se em consideração que esta relação apenas permite obter um valor relativo do grau de cura, que está normalizado²². Caso $\Delta h_{\text{não_curado}}$ não seja detetada no gráfico, a cura pode ser assumida como completa, uma vez que possíveis resíduos podem encontrar-se fora do alcance de deteção do DSC. Por vezes, esta aproximação poderá ser suficiente para aplicações práticas²².

Uma equação semelhante (Equação 2), utilizada com o mesmo objetivo, permite obter o grau de cura a partir do calor libertado quando a amostra é aquecida até uma temperatura T , ΔH_T (obtido por integração do gráfico na mesma temperatura) e do calor total de reação, $\Delta H_{\text{reação}}$, sendo que este último parâmetro encontra-se, frequentemente, tabelado:

$$\alpha = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{\text{reação}}} \quad \text{Equação 2}$$

Apesar da utilidade do método (Equação 2), a entalpia de reação raramente é igual ao seu valor termodinâmico. Desta forma, apesar de este parâmetro poder ser utilizado

para controlo do grau de cura, previsões da cinética do processo serão negativamente influenciadas por esta diferença³⁸.

É possível, porém, determinar o grau de cura em termos absolutos. Nesta abordagem, α é definido como a fração de grupos reativos que reagiram durante a cura, tendo em conta as limitações topológicas causadas pela estrutura reticulada do polímero.

Para determinar o grau de cura absoluto é necessário medir a entalpia de reação total de uma amostra na qual todos os grupos reativos reagiram. Isto pode ser conseguido medindo o calor de reação de compostos monofuncionais com os mesmos grupos reativos que a amostra desejada, uma vez que a reação destes compostos não é influenciada por limitações topológicas. Após a obtenção da entalpia real de reação, o grau de cura é dado pela Equação 3:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{n\~{a}o_curado}} - \Delta H_{\text{curado}}}{\Delta H_{\text{total}} + \alpha_0} \quad \text{Equação 3}$$

Onde α_0 representa qualquer reação que possa ocorrer entre a mistura da amostra e o tempo em que $\Delta H_{\text{n\~{a}o_curado}}$ é medida. Na maioria dos casos α_0 pode ser desprezado, mas é significativo se os componentes forem misturados a temperaturas elevadas.

Deve ser também tido em consideração que a temperatura máxima da análise por DSC deve ser superior à T_g do material completamente curado, de forma a obter um valor de α com significado físico²².

Outro método para determinar a extensão da cura é a partir do deslocamento da temperatura de transição de fase vítrea, T_g , (Fig. 6). No caso de polímeros termoendurecíveis, à medida que aumenta o grau de cura, o valor da temperatura de transição vítrea também aumenta, como se pode verificar pela análise da Fig. 6.

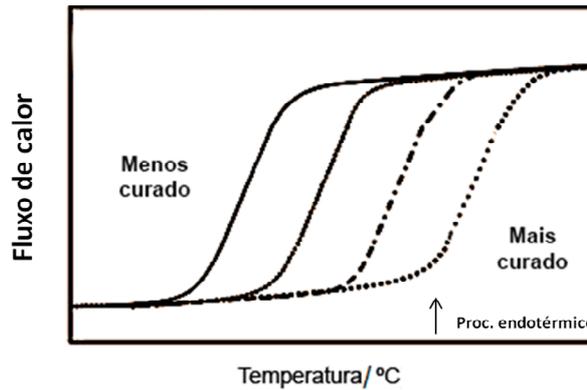


Fig. 6 Curva representativa da influência do grau de cura no valor de temperatura de transição vítrea (T_g) obtido com a análise de uma resina termoendurecível, por DSC (adaptado de ³⁶).

Uma vez que a T_g está relacionada com o processo de cura, é possível a determinação do grau de cura a partir deste parâmetro, aplicando a equação de DiBenedetto, descrita como:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{\left(\frac{\Delta h_{cura}(\infty)}{\Delta h_{cura}(0)} - \frac{c_\infty}{c_0}\right)x}{1 - \left(1 - \frac{c_\infty}{c_0}\right)x} \quad \text{Equação 4}$$

Onde x é a densidade de reticulação, Δh_{cura} é a entalpia de cura, c é a mobilidade do segmento e os índices 0 e ∞ referem-se a polímeros não reticulados e totalmente reticulados, respetivamente^{22,39}. Contudo, esta equação não é muito utilizada atualmente, devido principalmente à complexidade da obtenção experimental dos parâmetros necessários para a sua resolução⁴⁰.

A DSC é uma das técnicas mais utilizadas atualmente para determinar o grau de cura de um polímero. Em termos práticos, esta técnica apresenta diversas vantagens, como a simples preparação das amostras, o pouco tempo de análise e a vasta gama de temperaturas a que os ensaios podem ser realizados. Contudo, existem também limitações: algumas amostras podem conter compostos voláteis na sua composição ou como coproduto de reações de condensação. Nestes casos, a entalpia de vaporização e a perda de massa provocarão um desvio na linha de base, levando a resultados erróneos. Este problema pode ser contornado através da secagem a amostra sob vácuo, no caso de o componente volátil ser o solvente²².

1.2.1.2. Determinação do grau de cura por Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica é uma técnica que mede a variação de massa de um material em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura, em atmosfera controlada. A atmosfera usada nos ensaios de TGA pode ser inerte, oxidante ou reativa⁴¹. O teor de humidade do gás utilizado pode variar desde seco a saturado⁴².

A medição da variação de massa é realizada por uma termobalança, ou analisador termogravimétrico. A termobalança é uma combinação de uma microbalança eletrónica com um forno, um programador de temperatura e um computador para controlo, que permite que a amostra seja simultaneamente pesada e aquecida (ou arrefecida) de forma controlada, com registo da informação de massa, tempo e temperatura⁴³.

No que diz respeito a aplicações comerciais, um aspeto importante na análise térmica consiste em entender o desempenho dos materiais, a partir de estudos de cinética e mecanismos de degradação térmica. Uma característica importante de qualquer material, no que diz respeito à sua aplicação, é a sua estabilidade térmica⁴⁴. A estabilidade térmica de um material é definida pela temperatura específica, ou pelo limite de tempo a uma determinada temperatura, a que o material pode ser submetido sem perda significativa das suas propriedades⁴⁴⁻⁴⁵.

Tal como referido na secção 1.1.3, a cura caracteriza-se pelo endurecimento de um material polimérico através da reticulação das suas cadeias. Desta forma, um material mais curado possuirá maior estabilidade térmica e conseqüente resistência à degradação, uma vez que adquire uma estrutura mais estável. Partindo deste pressuposto, a cura de um polímero termoendurecível poderá ser avaliada através de TGA.

1.2.1.3. Determinação do grau de cura por Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A análise mecânica dinâmica (DMA) é uma técnica utilizada a grande escala para caracterizar as propriedades viscoelásticas de um material em função da temperatura, tempo, frequência, tensão, atmosfera, ou de uma combinação entre estes parâmetros.

A técnica avalia as propriedades do material através da aplicação de uma força sinusoidal numa amostra de geometria conhecida. Esta geometria é determinada pelo estado físico da amostra e pelo tipo de análise pretendida²⁴.

A força aplicada por unidade de área é definida como tensão, σ . Quando submetido a tensão, o material exibe uma deformação, γ (Fig. 7). De um modo geral, pelo cálculo do declive da reta obtida é possível calcular o módulo de Young (E).

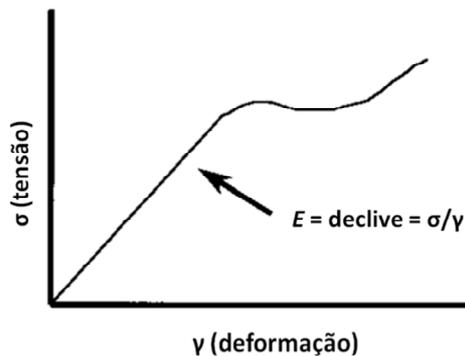


Fig. 7 Curva de tensão-deformação e obtenção do valor do módulo de Young, E (adaptado de ²⁴).

O módulo, E , depende da temperatura e da tensão aplicada, e indica como o material irá funcionar em aplicações específicas. Por exemplo, se um polímero é aquecido de modo a passar pela sua T_g e se converter de estado vítreo a um estado de elastómero, o módulo cairá várias ordens de grandeza. Uma vantagem da DMA é que permite registar o valor do módulo de cada vez que se aplica uma temperatura ou frequência segundo um perfil (onda) sinusoidal, o que possibilita avaliar o comportamento da amostra na gama de temperaturas ou frequências consideradas²⁴.

O módulo medido por DMA não é, no entanto, exatamente o mesmo que o módulo de Young medido na região linear inicial de uma curva de tensão-deformação clássica. Na DMA, um módulo complexo, E^* , um módulo elástico, E' , e um módulo imaginário (de perda), E'' ^{24, 46} são calculados através da resposta do material à onda sinusoidal. A determinação dos diferentes módulos leva a uma caracterização mais completa do material, na medida em que permite analisar a capacidade do material recuperar ou armazenar energia (E'), a sua capacidade de perder energia (E'') e a razão entre estes efeitos ($\tan \delta$), definida como amortecimento²⁴.

Esta técnica permite também medir outros parâmetros, como a temperatura de transição vítrea, T_g . A T_g pode ser detetada como uma queda acentuada no módulo de

armazenamento, quando apresentado em função da temperatura, ou a partir do ponto máximo da $\tan \delta$.

Para confirmar que a ocorrência é a T_g , pode realizar-se um varrimento multifrequência e observar a movimentação do pico da $\tan \delta$, uma vez que esta propriedade é sensível à frequência (Fig. 8).

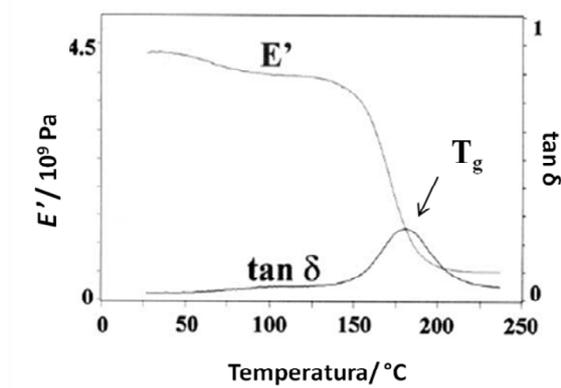


Fig. 8 Medição da T_g de polímero termoendurecível por DMA (adaptado de ²⁴).

A elevada sensibilidade desta técnica, e a sua capacidade de medir rapidamente a viscoelasticidade de uma amostra, tornaram-na numa das ferramentas mais valiosas para estudar sistemas de cura²⁴. Utilizando esta técnica, a cura pode ser estudada isotermicamente ou através de rampas de temperatura. A sua elevada sensibilidade permite determinar temperaturas de transição vítrea não detetadas por DSC, e o deslocamento deste parâmetro para temperaturas superiores permitirá assim observar a evolução da cura de um material. A cura será considerada como total quando o valor da T_g atingir um máximo²⁴.

1.2.2. Métodos complementares

Os resultados obtidos através da análise térmica de formulações poliméricas podem ser complementados com diferentes métodos, de forma a aprofundar a compreensão das alterações estruturais, químicas e/ou morfológicas que ocorram durante o processo de cura. Os métodos utilizados com esta finalidade serão descritos nas secções seguintes.

1.2.2.1. Determinação do grau de cura por espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho mede a quantidade de radiação que é absorvida por uma molécula orgânica e convertida em energia de vibração molecular. A frequência, ou comprimento de onda, em que as bandas surgem depende da massa relativa, da geometria dos átomos e das constantes de força das ligações. As posições das bandas são apresentadas num espectro em número de onda, unidade recíproca ao comprimento de onda e proporcional à energia de vibração da molécula⁴⁷.

As informações rotacionais e vibracionais são exclusivas de cada ligação, e as bandas no espectro correspondem a ligações específicas, o que permite a sua identificação. Assim, cada espectro de IV é característico de uma dada molécula e as suas bandas correspondem a modos de vibração das várias ligações presentes⁴⁷.

Para avaliação da cura de amostras através de espectroscopia de infravermelho, devem identificar-se nos espectros obtidos quais as bandas associadas aos grupos reativos, ou seja, as bandas que aparecem/desaparecem com a cura^{48,11}. Estas bandas corresponderão às ligações quebradas ou às novas ligações formadas ao longo da cura, permitindo assim visualizar a evolução da cura de um material por comparação de espectros de amostras curadas e não curadas, e avaliar as alterações químicas que ocorrem com este processo.

1.2.2.2. Determinação do grau de cura por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman mede as transições vibracionais e rotacionais das moléculas e pode ser usada para detetar ligações químicas e as suas alterações durante a reação^{49,23}. Para além disso, a intensidade relativa dos picos de um espectro de Raman é diretamente proporcional à concentração relativa dos componentes na amostra²³.

Uma das equações utilizadas para determinar o grau de cura de um polímero, através desta técnica, relaciona a intensidade do pico correspondente à amostra curada, I_{curado} , com a intensidade do pico referente à amostra não curada, $I_{n\tilde{a}o\ curado}$ ⁵⁰:

$$\alpha (\%) = 100 \times \left(1 - \frac{I_{curado}}{I_{n\tilde{a}o\ curado}} \right)$$

Equação 5

Um caso comum que pode ser analisado por espectroscopia de Raman é a cura de resinas epóxi. Neste processo, um anel epóxi é aberto durante a reação com o agente endurecedor e desaparece no fim da cura. Assim, considera-se que a banda de Raman correspondente ao anel epóxi indica o grau de cura⁵¹. Esta banda deve ser normalizada, dividindo a sua intensidade inicial no tempo t pela intensidade de um pico de referência (deve ser escolhido como referência um dos picos que se mantêm constantes ao longo do processo de cura)²³:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{I_{resina}(t)/I_{ref}(t)}{I_{resina}(0)/I_{ref}(0)} \quad \text{Equação 6}$$

1.2.2.3. Determinação do grau de cura por Análise Dielétrica (DEA)

Na análise dielétrica, os iões e dipolos presentes no material induzem condutividade e características capacitivas à amostra²³. Antes da aplicação de um campo elétrico sobre uma amostra, os iões e dipolos encontram-se ordenados aleatoriamente. Quando um campo elétrico é aplicado, os iões começam a mover-se para um eletrodo de polaridade oposta, enquanto os dipolos tentam alinhar-se com o campo elétrico. O sinal resultante é obtido durante o processo, através da medição da amplitude e deslocamento de fase relativamente à mobilidade dos iões e alinhamento dos dipolos (Fig. 9)²³.

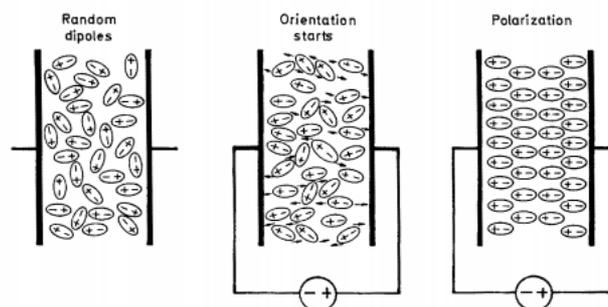


Fig. 9 Ilustração representativa da orientação dos dipolos na presença de um campo elétrico aplicado⁵².

Na determinação do grau de cura por DEA, a natureza condutora do material é a sua propriedade mais importante. No caso dos polímeros, a cura tem início com a amostra no estado líquido e, à medida que a reação ocorre, torna-se sólida. Desta forma, a mobilidade dos iões e rotação dos dipolos torna-se cada vez mais limitada. Uma vez que a condutividade iónica está relacionada com a mobilidade dos iões, que por sua

vez se relaciona com a viscosidade do material, a condutividade pode ser utilizada como indicador da alteração da viscosidade durante o processo de cura. Assim, ao medir a variação do fator dielétrico de perda, o grau de cura pode ser calculado a partir da equação:

$$\alpha(t) = \frac{\log(\varepsilon_0^n) - \log(\varepsilon_t^n)}{\log(\varepsilon_0^n) - \log(\varepsilon_\infty^n)} \quad \text{Equação 7}$$

onde ε_∞^n é o fator dielétrico de perda para tempo infinito, ε_0^n é o fator dielétrico de perda no tempo t e ε_0^n é o fator dielétrico de perda inicial²³.

Considerando as técnicas e métodos descritos, formulações poliméricas curáveis termicamente e outras curáveis por radiação UV serão estudadas, de forma a desenvolver metodologias que permitam a determinação do grau de cura de cada tipo de formulação. Para o estudo da cura térmica serão utilizadas formulações poliméricas de base aquosa, cujo destaque na indústria dos revestimentos é reconhecido na literatura mas, no que respeita à determinação do seu grau de cura, a informação é escassa. No âmbito desta tese, a cura UV será estudada tendo por base formulações 100% reativas, que não incluem solventes na sua composição.

2. Secção experimental

Nesta secção serão descritos os vários procedimentos experimentais utilizados ao longo do trabalho. Em primeiro lugar serão apresentadas as formulações utilizadas, assim como a sua composição, condições de cura e mecanismos de cura propostos. De seguida, as técnicas utilizadas na análise das formulações serão apresentadas. Esta descrição abordará principalmente o funcionamento e procedimento adotado para cada equipamento, uma vez que as diferentes técnicas são abordadas na secção 1.2.

2.1. Preparação das formulações

Uma vez que foram utilizadas classes de formulações poliméricas com características distintas (ver secção 1.1.3), esta secção será organizada em dois tópicos: formulações curáveis por via térmica (2.1.1) e formulações curáveis por radiação UV (2.1.2).

2.1.1. Formulações curáveis por via térmica

Para o estudo de formulações curáveis por via térmica, utilizaram-se formulações comerciais, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Descrição das formulações curáveis termicamente estudadas.

Formulação (nome comercial)	Fornecedor	Descrição
Scotch-Weld™ DP-190	Scotch-Weld™	Resina epóxi com diamina como agente de cura
Alberdingk® U-9160	Alberdingk®	Dispersão aquosa de policarbonato-poliuretano de base alifática
Impranil® DLN	Bayer MaterialScience	Dispersão aquosa de poliéster-poliuretano, aniónica, de base alifática
Permutex® RU-4049	Stahl	Dispersão aquosa de poliéter-poliuretano de base alifática
Sancure® 12929	Lubrizol	Dispersão aquosa de poliuretano de base alifática

Como se pode verificar pela análise da Tabela 1, no estudo de formulações poliméricas curáveis termicamente utilizaram-se dois tipos distintos de compostos: resinas epóxi e dispersões aquosas de poliuretano de base alifática. Seguidamente, serão apresentados os mecanismos de cura propostos para estas formulações.

i. Mecanismo de cura de uma resina epóxi com diamina como agente de cura

A cura de resinas epóxi tem início com a quebra de ligações no anel oxirano. A abertura do anel, quando o agente de cura é uma amina, ocorre quando os eletrões livres da amina atacam o anel, quebrando uma ligação C-O, e formando uma nova ligação entre o átomo de carbono e o grupo amina do agente de cura. Esta reação confere carga negativa ao átomo de oxigénio e carga positiva ao átomo de azoto. Assim, os eletrões livres do átomo de oxigénio atacam um dos átomos de hidrogénio presentes na amina, formando um grupo álcool e neutralizando os grupos carregados. No final desta reação, a amina possui ainda um átomo de hidrogénio, o que permite a sua ligação a outro grupo epóxi. Estas reações repetem-se, originando uma estrutura em rede, como se pode observar na Fig. 10.

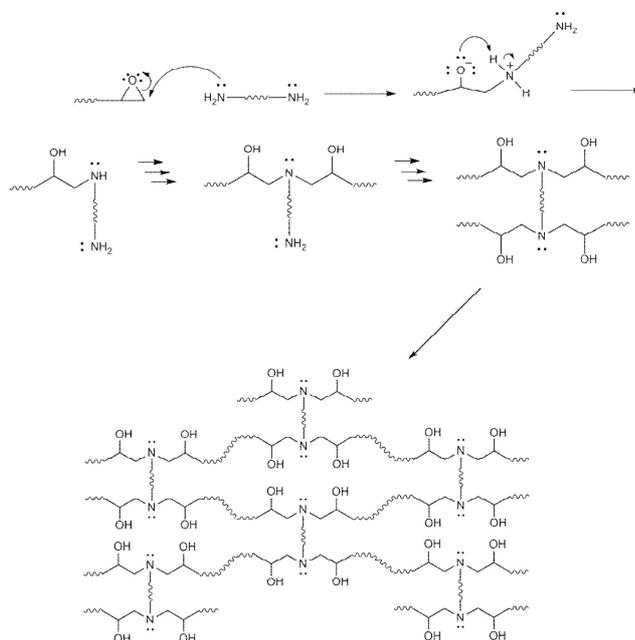


Fig. 10 Mecanismo de cura de uma resina epóxi com diamina como agente de cura (baseada nas reações orgânicas amina-epóxi⁵³).

ii. Mecanismo de cura proposto para dispersões aquosas de poliuretano de base alifática

A reticulação das cadeias poliméricas de formulações de poliuretano ocorrerá nas aminas dos grupos uretano terminais de cada unidade de repetição. Uma vez que, teoricamente, não existirão outros grupos reativos nas dispersões, as moléculas reticularão entre si, por ação da temperatura, formando uma estrutura em rede (baseado nas reações de derivados de ácidos carboxílicos em ⁵³).

Na Fig. 11 encontra-se apresentada uma possível estrutura obtida através da cura destas formulações. Note-se que a reticulação pode ocorrer em qualquer uma das extremidades uretano, pelo que a figura deve ser considerada apenas a título de exemplo.

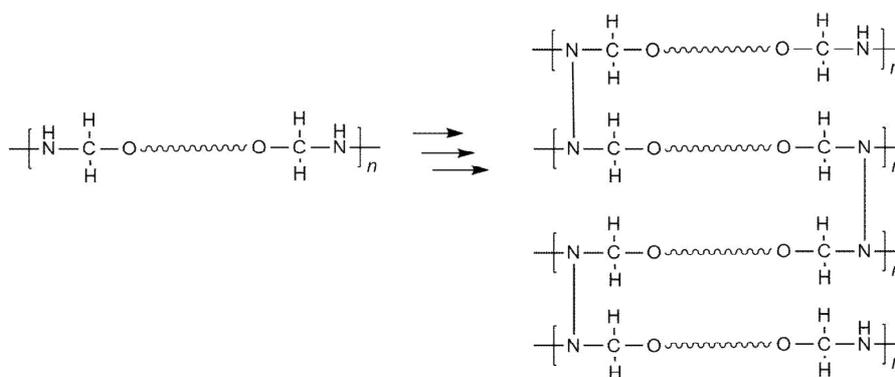


Fig. 11 Mecanismo de cura proposto para formulações de poliuretano de base alifática.

2.1.2. Formulações curáveis por via UV

Para este estudo, utilizaram-se diferentes formulações curáveis por exposição à radiação UV, constituídas por monómero, oligómero e iniciador. Os iniciadores utilizados caracterizam-se pela sua capacidade de formar radicais quando absorvem radiação UV, devido à sua cisão homolítica (Fig. 12). Estes radicais, moléculas muito reativas e instáveis, serão responsáveis pela reação entre os monómeros e oligómeros e a sua conversão em materiais reticulados⁵⁴. A reação de cura, nestes casos, é inibida pelo oxigénio presente no ar, que reage com os radicais livres. Uma forma de ultrapassar esta limitação é através da utilização de uma atmosfera inerte⁵⁴.

Os compostos utilizados nas formulações curáveis via UV preparadas estão

apresentados na Tabela 2 e a sua composição está descrita na Tabela 3. As estruturas dos oligómeros estão apresentadas de forma simplificada uma vez que, tratando-se de produtos comerciais cuja estrutura química não é completamente conhecida, apenas se conhece a família química a que pertencem.

Tabela 2 Compostos utilizados para preparar as formulações poliméricas curáveis via UV estudadas.

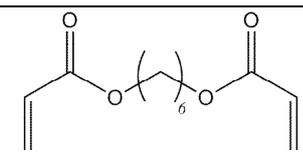
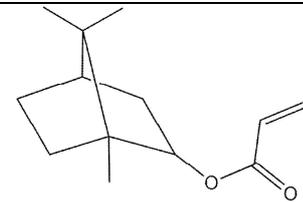
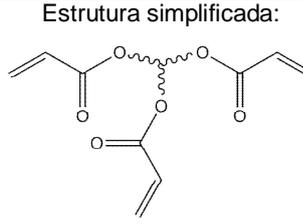
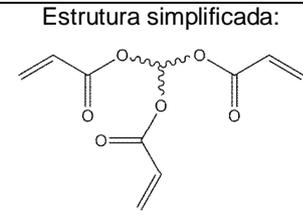
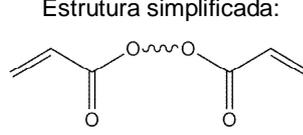
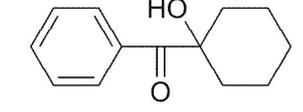
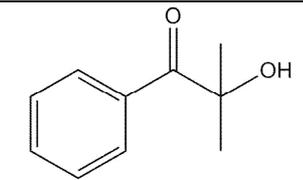
	Nome	Descrição	Estrutura
Monómero	SR238	1,6-hexanodiol diacrilato	
	SR506D	Isobornil acrilato	
Oligómero	CN554	Poliéteracrilato modificado com amina	Estrutura simplificada: 
	CN9278B 80	Uretano acrilato alifático trifuncional diluído em SR238	Estrutura simplificada: 
	Ebecryl 8210	Uretano acrilato alifático bifuncional	Estrutura simplificada: 
Iniciador	Irgacure 184	1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona	
	Darocur 1173	2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona	

Tabela 3 Composição das formulações curáveis por UV em estudo.

Nome	Monómero		Oligómero		Iniciador	
	Nome comercial	%(m/m)	Nome comercial	%(m/m)	Nome comercial	%(m/m)
UV_01	SR238	48,5	CN554	48,5	Irgacure 184	3
UV_02	SR506D	70	CN9278B80	27	Darocur 1173	3
UV_03		97	-	-		3
UV_04	SR238	34	Ebecryl 8210	63		3

Os mecanismos de cura das diferentes formulações podem ser descritos, de forma genérica, da mesma forma, uma vez que todas as reações envolvem reagentes de base acrilato. De uma forma geral, o processo tem início com a decomposição do iniciador em radicais, através da absorção de radiação UV. Estes radicais, devido à sua elevada reatividade, atacam os grupos vinílicos existentes no monómero (ou no oligómero), levando ao início da polimerização (iniciação).

Na Fig. 12 apresenta-se, a título de exemplo, um esquema representativo da decomposição de um dos fotoiniciadores utilizados, o Darocur 1173.

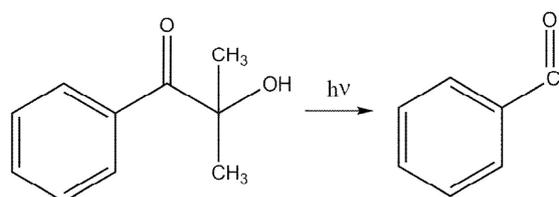


Fig. 12 Decomposição do iniciador Darocur 1173, por absorção de radiação UV, formando radicais.

A partir deste ponto, ocorrerá uma reação em cadeia, na qual serão formadas cadeias poliméricas constituídas pela repetição de várias unidades de monómero (propagação). Pontualmente, a propagação pode ocorrer com ligação ao oligómero, composto acrílico bi ou trifuncional, uma vez que ele está também presente na mistura reacional. O prolongamento da reação, e conseqüente crescimento das cadeias

poliméricas, originará uma estrutura reticulada. No caso do oligómero Ebecryl 8210 trata-se de uma estrutura bidimensional, e no caso dos restantes oligómeros obtém-se uma estrutura tridimensional com vários pontos de ligação.

Nas figuras 13-15 são apresentados os mecanismos de cura propostos para as diferentes formulações utilizadas (UV_1-4). No passo a) é representada a decomposição do iniciador em radicais, enquanto o passo b) corresponde ao ataque do iniciador ao monómero, ativando-o e dando início ao processo de polimerização, caracterizado pela repetição de várias cadeias de monómero (propagação). Por fim, é apresentada a reação das cadeias poliméricas com o oligómero existente no meio de reação, formando uma estrutura reticulada (passo c).

i. Mecanismo de cura proposto para a formulação UV_01

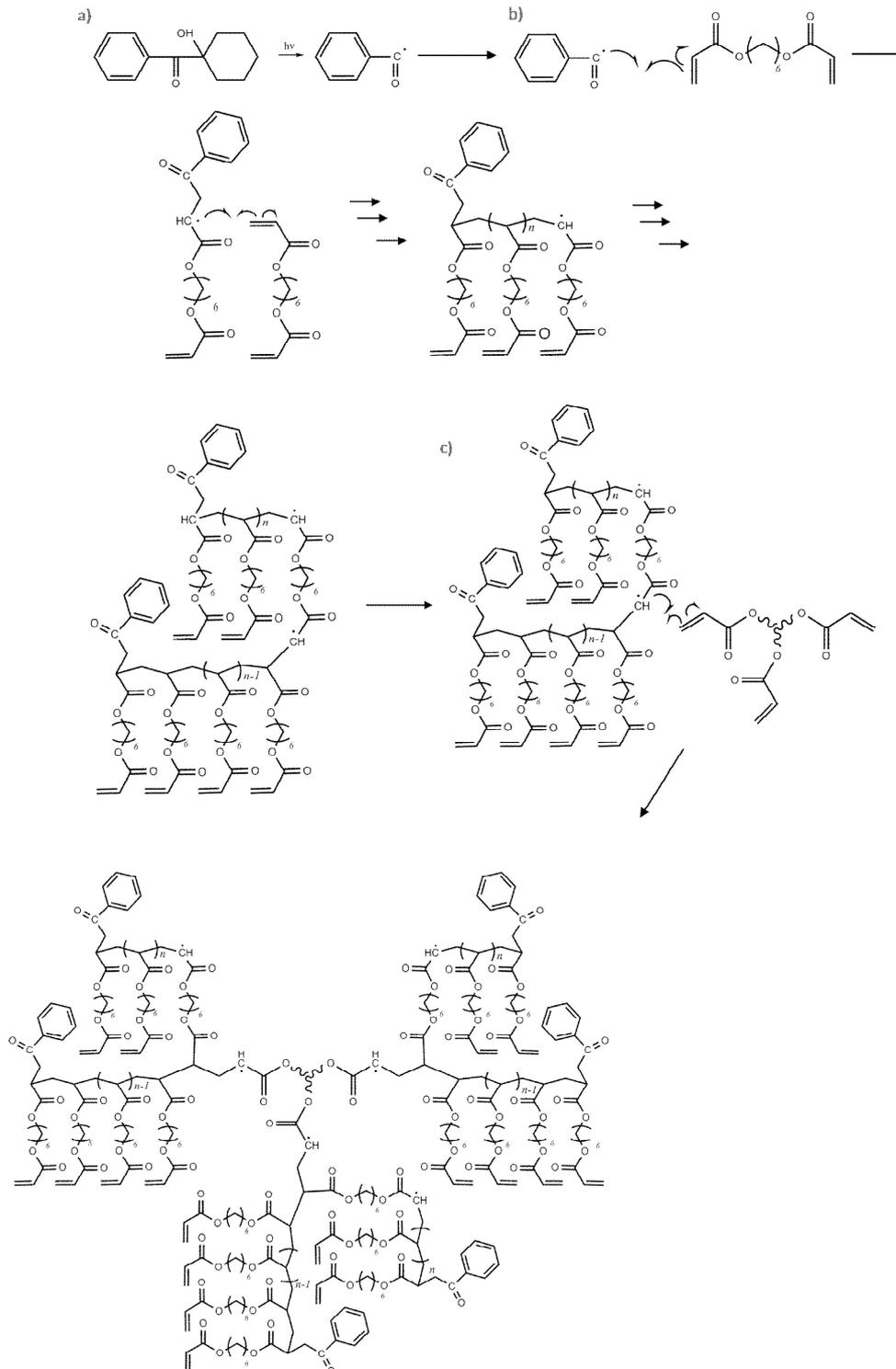


Fig. 13 Mecanismo de cura proposto para a formulação UV_01.

ii. Mecanismo de cura proposto para a formulação UV_02

O monómero será, a partir do ponto b), representado por $R-CH=CH_2$ onde R =

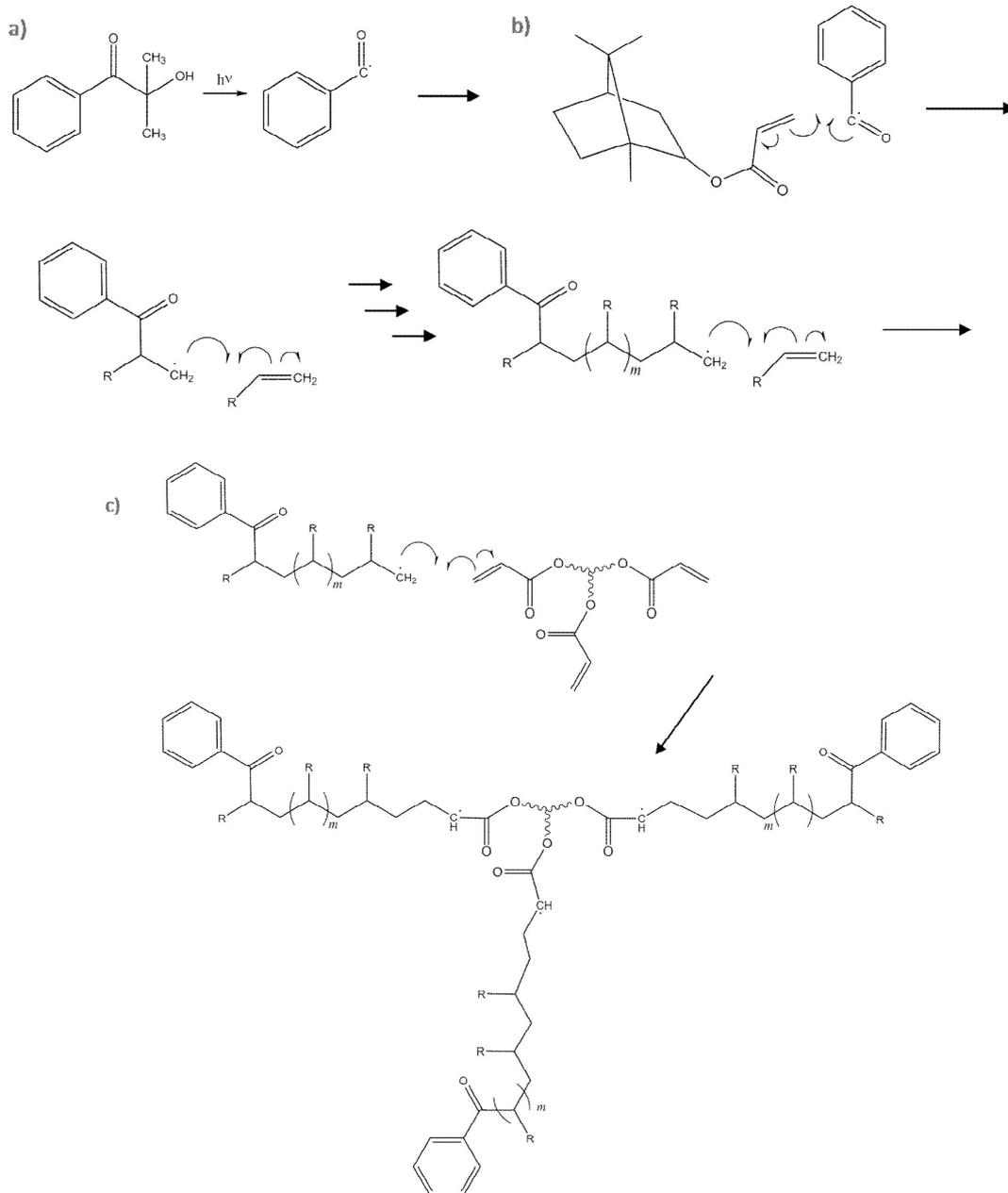
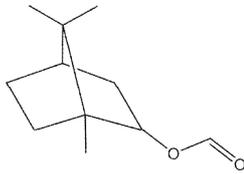


Fig. 14 Mecanismo de cura proposto para a formulação UV_02.

iii. Mecanismo de cura proposto para a formulação UV_03

O mecanismo de cura proposto para a formulação UV_03 consiste nas mesmas reações que ocorrem na cura da formulação UV_02, excetuando a ligação com o oligômero.

iv. Mecanismo de cura proposto para a formulação UV_04

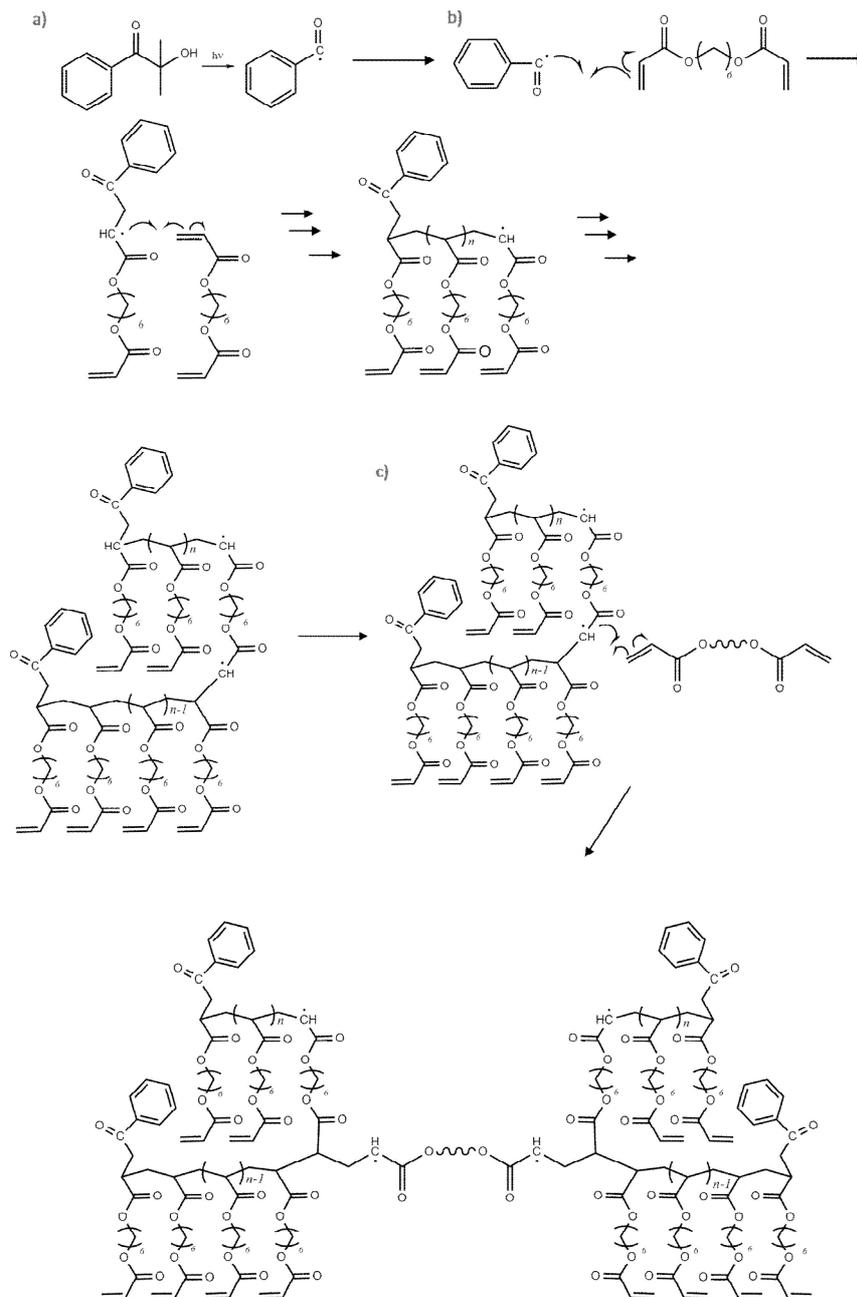


Fig. 15 Mecanismo de cura proposto para a formulação UV_04.

2.2. Técnicas experimentais

Nesta secção serão descritas as técnicas utilizadas ao longo do trabalho, assim como os procedimentos adotados na sua utilização.

2.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Para a análise do grau de cura de formulações poliméricas por DSC utilizou-se o equipamento Diamond DSC da Perkin Elmer, disponível nas instalações do CeNTI. A análise por DSC foi efetuada segundo uma metodologia interna adaptada pelo CeNTI baseada nas normas ISO 11357-1 e ISO 11357-5, que estabelece o seguinte programa de temperaturas:

- Isotérmica à temperatura inicial durante 5 minutos (estabilização do equipamento)
- Rampa de aquecimento a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até à temperatura final (para cura do material)

Para determinação da T_g , poderá efetuar-se também:

- Isotérmica durante 5 minutos
- Rampa de arrefecimento a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até à temperatura de início (determinação T_g no arrefecimento)
- Isotérmica durante 5 minutos
- Segunda rampa de aquecimento, a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (determinação T_g no aquecimento)

O Diamond DSC da Perkin Elmer é um DSC de compensação de potência, sendo por isso constituído por dois fornos (Fig. 16a), onde são colocadas a amostra e um cadinho vazio, normalmente designado por “referência”. Este cadinho vazio é idêntico ao utilizado para colocação da amostra, que pode ser constituído por diferentes tipologias de materiais. No presente estudo foram utilizados cadinhos de alumínio hermeticamente selados (Fig. 16b).

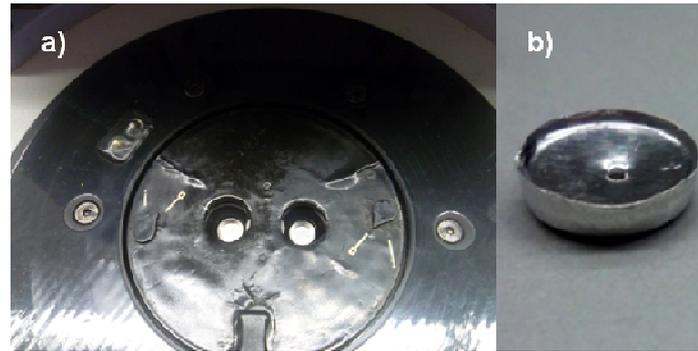


Fig. 16 a) Fornos do equipamento de DSC, em posição aberto; b) Cadinho de alumínio, hermeticamente selado, utilizado nos ensaios de DSC.

Nesta tipologia de equipamento, o sistema é controlado por dois *loops*:

- o primeiro controla a temperatura média, para que a amostra e a referência possam ser aquecidas ou arrefecidas a uma velocidade de varrimento constantes;
- o segundo faz com que a potência tenda a restaurar o equilíbrio de temperatura entre a amostra em relação à referência, caso haja diferença, permitindo desta forma determinar os fenómenos endo e exotérmicos associados às alterações ocorridas na amostra⁵⁵.

Para cada composto estudado foi estabelecida uma gama de temperaturas de análise, pré-definida de acordo com a ficha técnica do material.

2.2.1.1. Foto-DSC

A DSC pode ser combinada com um sistema de cura UV, permitindo assim analisar, isotermicamente, as transições que ocorrem numa amostra quando sobre ela incide radiação UV.

Neste sistema, feixes de luz UV são colocados em aberturas existentes no forno do equipamento de DSC, e o forno é mantido aberto, o que permite que a radiação incida diretamente sobre a amostra, que também está colocada em cadinhos de alumínio abertos (Fig. 17). Esta tipologia de análise é designada por foto-DSC.



Fig. 17 Cadinho de alumínio aberto, utilizado nos ensaios de foto-DSC.

Na Fig. 18 estão representados os dois equipamentos utilizados para a realização destes ensaios no âmbito desta tese, nomeadamente:

- EXFO Omnicure Series 2000, da Perkin Elmer, para exposição da amostra à radiação UV;
- Diamond DSC, da Perkin Elmer, para determinação dos fenómenos exotérmicos associados à cura das amostras analisadas.



Fig. 18 Sistema de foto-DSC, constituído por um equipamento de cura UV e por um calorímetro de DSC.

No decorrer destes ensaios é esperado, após incidência de luz UV, um pico exotérmico correspondente à cura do material. Pela análise de uma amostra não curada e de outras sujeitas a diferentes condições de cura é possível, por recurso à Equação 1, determinar o grau de cura deste material / revestimento.

Os ensaios das formulações de cura UV desenvolvidas foram realizados segundo uma metodologia interna adaptada pelo CeNTI, que estabelece o seguinte programa:

- Isotérmica durante 4 minutos, à temperatura definida para ensaio, de forma a garantir uma atmosfera inerte;

- Isotérmica durante tempo pré-definido (em minutos) para exposição da amostra à radiação UV, à temperatura definida para ensaio.

São realizados dois varrimentos para cada amostra, utilizando este programa: o primeiro para curar o material, e o segundo para verificar se a cura foi completa nas condições escolhidas. A subtração da curva do segundo varrimento à curva do primeiro varrimento permite eliminar possíveis desvios na linha de base.

2.2.2. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

Para analisar as propriedades mecânicas das amostras em estudo utilizou-se o equipamento DMA 8000, da Perkin Elmer, existente nas instalações do CeNTI. As amostras foram colocadas em compartimentos (Fig. 19) de geometria retangular, adequados ao equipamento. Os ensaios realizaram-se na gama de temperaturas entre a temperatura ambiente e 250 °C, com frequência de 1 Hz a uma velocidade de varrimento de 5 °C·min⁻¹.

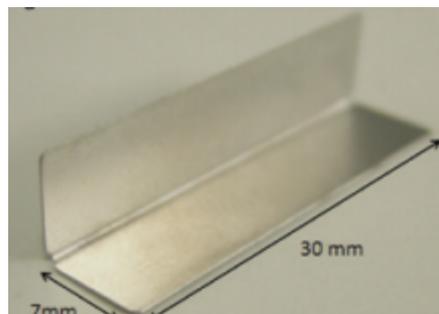


Fig. 19 Compartimento de aço, dobrado ao meio, para colocação de amostras para ensaios de DMA.

2.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para determinação do grau de cura das formulações estudadas, os ensaios foram realizados em triplicado para a formulação Impranil® DLN (curável termicamente) e para a formulação UV_04 (curável por radiação UV), de forma a verificar a repetibilidade/reprodutibilidade dos resultados. A análise decorreu em atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 800 °C, no equipamento existente nas instalações do CeNTI - o Pyris 1 TGA da Perkin Elmer (Fig. 20).

A TGA foi também utilizada para análise isotérmica, a 100 °C, de revestimentos curáveis termicamente, de forma a determinar o tempo necessário para evaporação do solvente.



Fig. 20 Equipamento Pyris 1 TGA, da Perkin Elmer, existente nas instalações do CeNTI.

2.2.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de análise química das amostras curadas termicamente e curadas por radiação UV foram realizados com recurso ao espectrómetro de FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, equipado com ATR (reflectância total atenuada) universal com cristal de diamante (Fig.21). A resolução utilizada foi 4,0 cm^{-1} , e realizaram-se 16 varrimentos, no intervalo de números de onda de 4000 a 650 cm^{-1} . O background foi adquirido com o ATR sem amostra.



Fig. 21 Espectrómetro de FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, equipado com ATR, existente no CeNTI.

3. Resultados e Discussão

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos, organizados em dois temas: formulações curáveis termicamente e formulações curáveis por radiação UV. Para cada um destes temas, foram realizados estudos prévios, de forma a compreender o comportamento de cada formulação ao longo do processo de cura, e assim identificar quais os métodos mais adequados para avaliação do grau de cura.

3.1. Caracterização de formulações poliméricas de base aquosa curáveis termicamente

As formulações poliméricas comerciais, de base aquosa, foram analisadas por diferentes técnicas, de forma a determinar qual a mais adequada para a determinação do seu grau de cura.

De forma a compreender quais os métodos a aplicar, realizaram-se estudos prévios e, de acordo com os resultados obtidos, determinou-se o grau de cura de algumas das formulações estudadas.

3.1.1. Estudos prévios

Numa fase inicial do trabalho, estudou-se uma resina epóxi comercial (Scotch-Weld™ DP-190) com o objetivo de determinar o seu comportamento durante o processo de cura. De seguida, analisaram-se formulações poliméricas de base aquosa, com base nos métodos utilizados para a resina epóxi, de forma a verificar a sua aplicabilidade.

3.1.1.1. Determinação do grau de cura de uma resina epóxi

Avaliou-se o grau de cura de uma resina epóxi através da análise, por DSC, de três amostras com diferentes tratamentos térmicos.

Começou-se por analisar uma amostra sem qualquer tratamento, de forma a ser possível determinar o valor de entalpia de cura da amostra não curada. De seguida, analisaram-se duas amostras tratadas termicamente: uma amostra curada durante 30 minutos a 80 °C e outra curada durante 4 horas (2 horas a 80 °C e 2 horas à temperatura ambiente). As curvas de DSC obtidas podem ser observadas na Fig. 22.

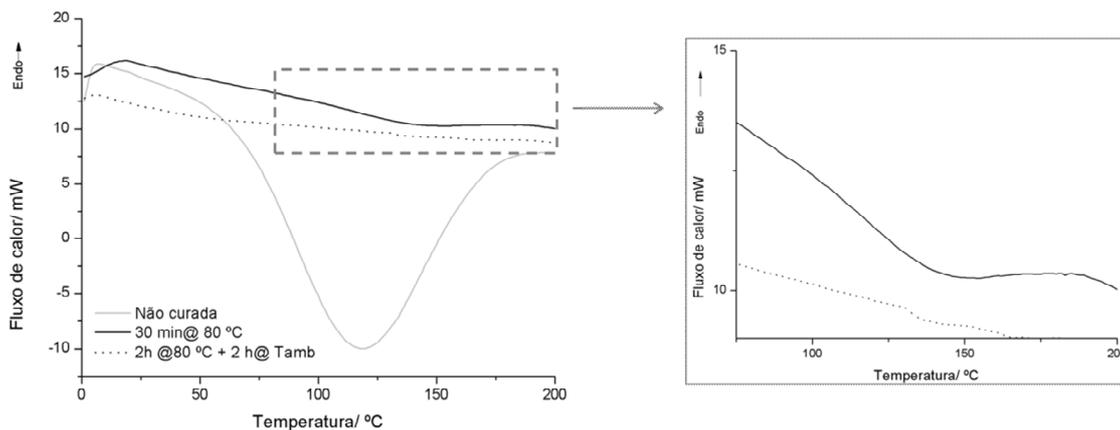


Fig. 22 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função da temperatura) obtidas para a amostra Scotch-Weld™ DP-190 a 20 °C·min⁻¹, no intervalo de temperaturas entre 0 e 200 °C (1° aquecimento).

A partir da área do pico exotérmico foi determinada a entalpia de cura para cada uma das amostras analisadas e o respetivo grau de cura (calculado a partir da Equação 1 referida na seção 1.2.1.1 deste documento) (Tabela 4).

Tabela 4 Valores das temperaturas e entalpias do pico exotérmico observado na curva de DSC obtida com análise das diferentes amostras de resina epóxi

Amostra	$\Delta h/ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	Grau de cura/ %
Não curada	-204,8	0
Curada 30min@80°C	-12,3	93,9
Curada 2h@80°C+2h@T _{amb}	-	~100

Os resultados obtidos permitiram determinar que a DSC é uma técnica adequada para avaliar o grau de cura de uma resina epóxi. Complementarmente, de forma a compreender as alterações químicas que ocorrem com a cura, realizou-se uma análise FTIR a uma amostra não curada e a outra totalmente curada (Fig. 23).

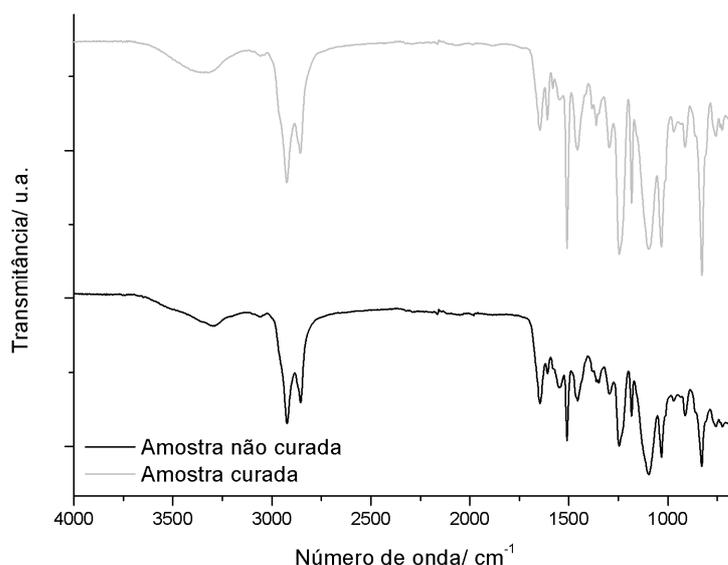


Fig. 23 Espectros FTIR obtidos com análise efetuada a uma amostra curada e a outra não curada da resina epóxi Scotch-Weld™ DP-190, no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm^{-1} .

Os espectros obtidos para as duas amostras analisadas não permitiram identificar a quebra das ligações do anel oxirano, características das resinas epóxi. Como tal, seria necessário um estudo mais aprofundado, pelo aumento da resolução dos espectros e do número de varrimentos. No entanto, uma vez que este tipo de polímero já se encontra amplamente estudado na literatura⁹⁻¹¹, não foi aprofundado o estudo deste sistema. No seguimento do trabalho procedeu-se à análise de formulações poliméricas de base aquosa.

3.1.1.2. Influência do solvente na determinação do grau de cura de formulações de base aquosa

Na literatura, a cura de resinas epóxi encontra-se amplamente estudada⁹⁻¹¹. No entanto, a informação acerca da cura de formulações poliméricas de base aquosa, é escassa. Desta forma, foram estudadas diferentes formulações comerciais (Tabela 1), de forma a compreender o seu mecanismo de cura e desenvolver um método que permita determinar o grau de cura de compostos deste tipo.

Numa fase inicial, uma dispersão aquosa de poliéster-poliuretano de base alifática aniónica, Alberdingk® U-9160, foi analisada por DSC, de forma a verificar a aplicabilidade do método utilizado para determinar o grau de cura de resinas epóxi (ver

secção 3.1.1.1.) a este tipo de formulações. Devido à instabilidade da dispersão aquosa no aquecimento, relacionada com a sua expansão para fora dos limites do cadinho de alumínio durante a análise, a amostra foi aplicada sobre um substrato têxtil. O substrato têxtil não revestido foi também analisado previamente de forma a eliminar a contribuição do substrato na curva de DSC obtida, pela subtração da sua curva de DSC à curva obtida com a análise do substrato revestido.

Como observado anteriormente, a cura de resinas epóxi é caracterizada por um largo pico exotérmico na curva de DSC (Fig. 22). Na Fig. 24 é apresentada a curva de DSC obtida para a dispersão de poliéster-poliuretano de base aquosa estudada.

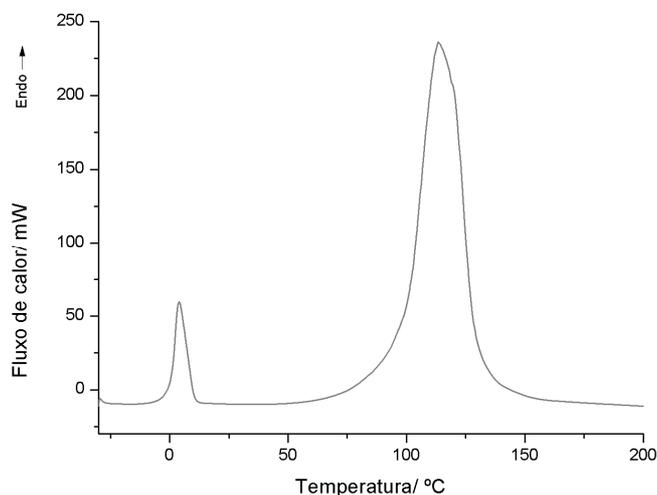


Fig. 24 Curva de DSC (Fluxo de calor em função da temperatura) obtida para a amostra de Alberdingk® U-9160 a $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperaturas entre -30 e 200 °C (1° aquecimento).

Como se pode verificar pela análise da Fig. 24, a curva de DSC obtida para a dispersão de base aquosa difere significativamente da observada com a análise da resina epóxi. Com o objetivo de determinar se o resultado obtido é apenas característico desta formulação, foram estudadas outras formulações comerciais (Impranil® DLN, Permutex® RU-4049 e Sancure® 12929) de forma a aferir se este resultado é comum a outras formulações do mesmo tipo. Tal como a formulação aquosa estudada em primeiro lugar, também estas amostras foram aplicadas sobre um substrato têxtil, devido à sua instabilidade no aquecimento. Os resultados obtidos são apresentados na Fig. 25.

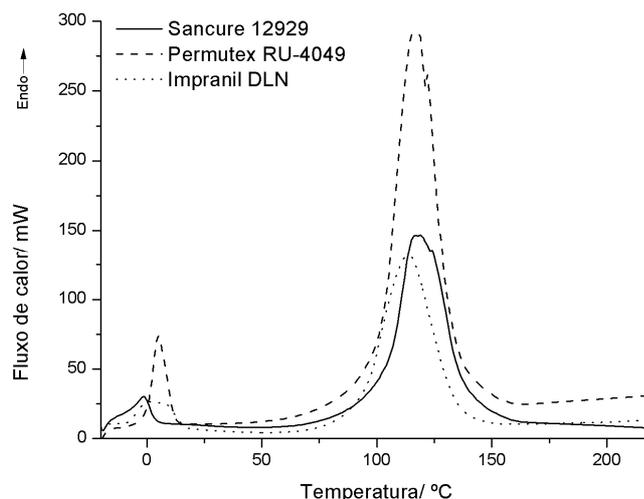


Fig. 25 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função da temperatura) obtida para as amostras de Impranil® DLN, Permutex® RU-4049 e Sancure® 12929 a 20 °C·min⁻¹, no intervalo de temperaturas entre -20 e 200 °C (1° aquecimento).

A partir da observação das curvas de DSC obtidas para as diferentes formulações poliméricas de base aquosa curáveis termicamente (Fig. 24 e Fig. 25), verifica-se que o comportamento térmico das amostras é semelhante nas condições de análise, o que sugere que este comportamento é característico de formulações poliméricas de base aquosa. Na Tabela 5 são apresentados os valores de entalpia determinados para os picos endotérmicos observados nas curvas de DSC obtidas para cada uma das formulações analisadas, assim como a temperatura a que ocorrem.

Tabela 5 Valores das temperaturas de início (T_i), meio (T_{pico}) e fim (T_f) e entalpias dos picos endotérmicos observados na curva de DSC obtida com análise das diferentes amostras de formulações de base aquosa analisadas a 20 °C/min.

Composto		$\Delta h / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$T_{i \text{ pico}} / ^\circ\text{C}$	$T_{f \text{ pico}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{pico}} / ^\circ\text{C}$
Alberdingk® U-9160	1° pico	123,9	1	10	4
	2° pico	1514,5	99	129	113
Impranil® DLN	1° pico	68,4	0	10	3
	2° pico	791,8	103	122	109
Permutex® RU-4049	1° pico	109,8	0	12	5
	2° pico	1503,8	101	132	118
Sancure® 12929	1° pico	35,7	-9	3	-1
	2° pico	997,0	103	137	119

Pela análise dos resultados obtidos para as diferentes formulações, conclui-se que os picos ocorrem nas mesmas gamas de temperatura, o que sugere que correspondem a alterações no estado físico do solvente, nomeadamente, da água.

A fusão da água ocorre a temperaturas de aproximadamente 0 °C, o que pode justificar o primeiro pico endotérmico observado nas curvas de DSC apresentadas.⁵⁶

A evaporação da água ocorre na gama de temperatura em que se observa o pico endotérmico de maior intensidade (entre 100 e 120 °C), com entalpia aproximada de 2261,1 kJ·kg⁻¹⁵⁶. Este valor é superior ao calculado a partir das curvas de DSC das amostras analisadas. No entanto, a entalpia calculada não deve ser considerada absoluta, uma vez que é calculada a partir da massa inicial de amostra, e não considera as perdas que ocorrem ao longo da análise. Como tal, conclui-se que o pico endotérmico de maior intensidade observado com a análise por DSC das formulações de base aquosa pode ser influenciado pela evaporação da água existente na amostra, e também por outras reações paralelas que possam ocorrer na mesma gama de temperaturas⁵⁷.

De forma a confirmar a hipótese da atribuição do pico de maior intensidade à evaporação do solvente (água), realizou-se uma análise de TGA, isotermicamente a 100 °C, à amostra de Impranil® DLN. Este ensaio permitiu verificar o início de um patamar na curva de perda de massa, que corresponde à perda de aproximadamente 55% da massa inicial da amostra nos primeiros 5 minutos de análise (Fig. 26). Esta perda poderá corresponder à degradação de parte dos compostos voláteis existentes na dispersão, que, de acordo com a ficha técnica, correspondem a aproximadamente 60% da sua composição.

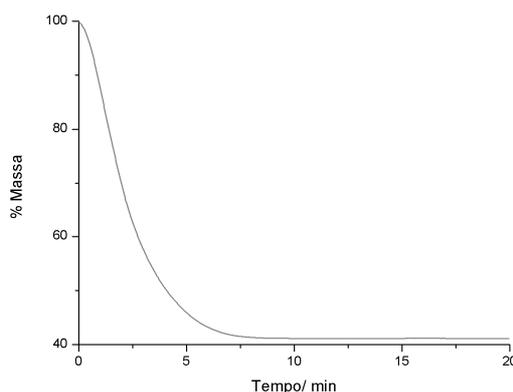


Fig. 26 Curva de TGA (% massa em função do tempo) obtida para a amostra de Impranil® DLN não curada isotermicamente a 100 °C.

Na tentativa de reduzir a influência do solvente na determinação do grau de cura de formulações poliméricas de base aquosa, efetuou-se a secagem prévia da amostra, repetindo a análise por DSC após este procedimento (Fig. 27).

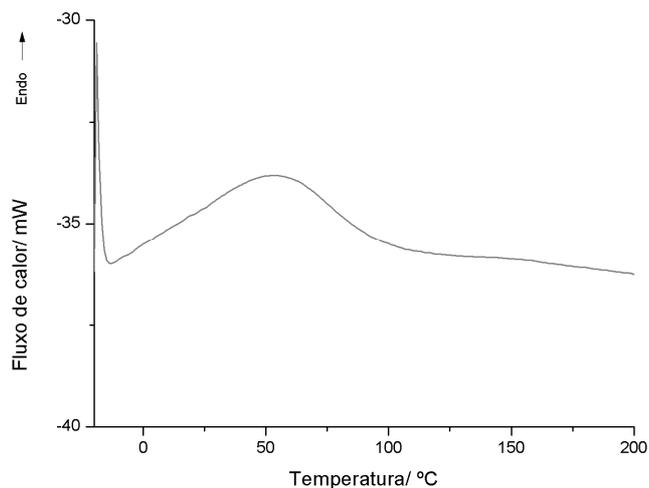


Fig. 27 Curva de DSC (Fluxo de calor em função da temperatura) obtida para a amostra de Impranil® DLN seco durante 6 minutos a 100 °C, a 20 °C·min⁻¹, no intervalo de temperaturas entre -20 e 200 °C (1° aquecimento).

Os resultados obtidos com análise por DSC da amostra de Impranil® DLN seca não permitiram obter informação acerca da cura desta formulação. Assim, de forma a compreender as alterações químicas que ocorrem após a secagem e verificar se são comuns a diferentes formulações do mesmo tipo, analisaram-se por FTIR as formulações Impranil® DLN, Permutex® RU-4049 e Sancure® 12929. Na Fig. 28 estão apresentados os espectros obtidos para as amostras da formulação Impranil® DLN.

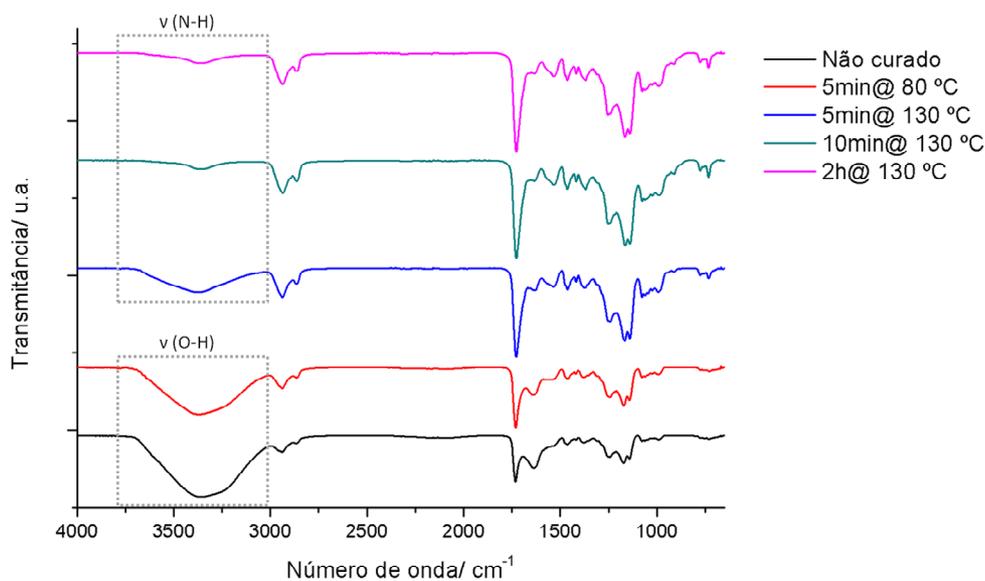


Fig. 28 Espectros FTIR obtidos para amostras de Impranil® DLN, não curada e curada em diferentes condições, no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm⁻¹.

Pela análise da Fig. 28, verifica-se que a primeira alteração observada é a diminuição de intensidade da banda que ocorre entre 3300 e 3500 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento das ligações O-H das moléculas de água, o que pode indicar que o solvente já não se encontra na amostra ao fim de 5 minutos a 130 °C. Para condições de cura a temperaturas / tempos superiores, a banda que surge no intervalo de número de onda semelhante corresponde às vibrações de estiramento das ligações N-H do grupo uretano (Tabela 6). A significativa perda de intensidade desta banda com o aumento do tempo de cura pode representar a quebra destas ligações, na medida em que a reticulação pode ocorrer neste grupo, quebrando a ligação N-H na molécula.

Tabela 6 Bandas de FTIR obtidas para as formulações analisadas

Atribuição da banda	Número de onda/ cm^{-1}	Número de onda referido na literatura ⁴⁷ / cm^{-1}
$\nu(\text{O-H})$	~3500-3200	3550-3200
$\nu(\text{N-H})$	~3400-3300	3400-3300

Na Fig. 29 encontram-se sobrepostos os espectros obtidos para as amostras da formulação Permutex® RU-4049.

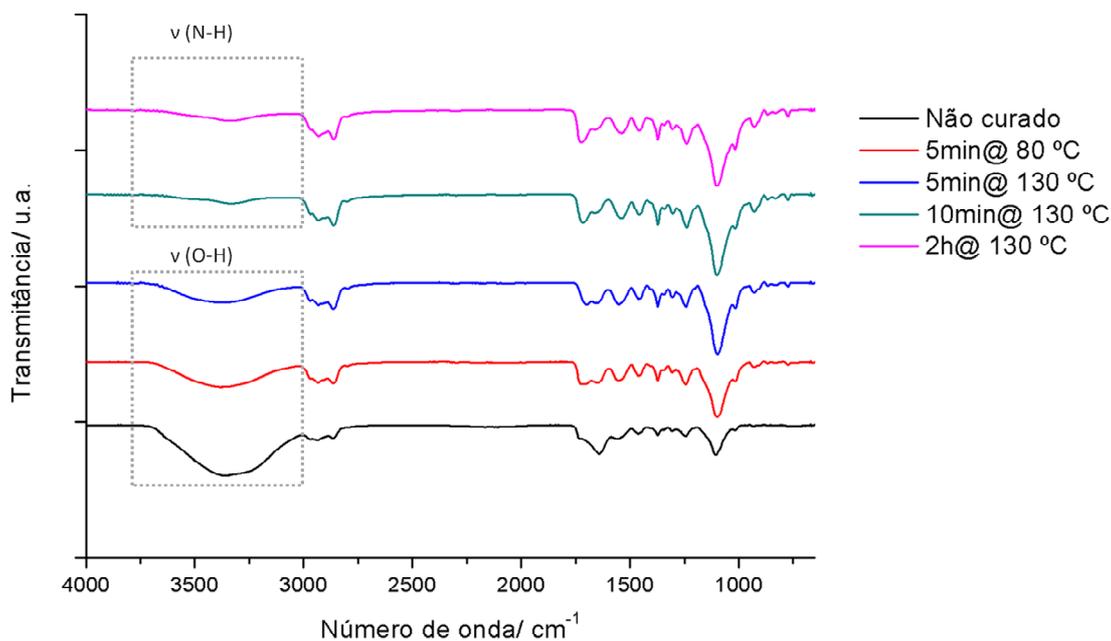


Fig. 29 Espectros FTIR obtidos para amostras de Permutex® RU-4049, não curada e curada em diferentes condições, no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm^{-1} .

Tal como se verificou para a formulação Impranil® DLN, as alterações que se destacam são a perda do solvente e o quase desaparecimento da banda correspondente às vibrações de estiramento das ligações N-H (Tabela 6) com o aumento da temperatura/tempo de cura. Para esta formulação, no entanto, a forma da banda que ocorre entre 3500 e 3200 cm^{-1} sugere que ainda existe água na amostra curada 5 minutos a 130 °C, pelo que as alterações nas ligações N-H podem estar a ocorrer em simultâneo com a evaporação do solvente. Estas alterações não são detetadas devido à possível sobreposição de bandas. O mesmo pode acontecer com a formulação Impranil® DLN. As alterações registadas sugerem que os mecanismos de cura destas formulações são semelhantes.

Na Fig. 30 podem observar-se os espectros obtidos para amostras da formulação Sancure® 12929.

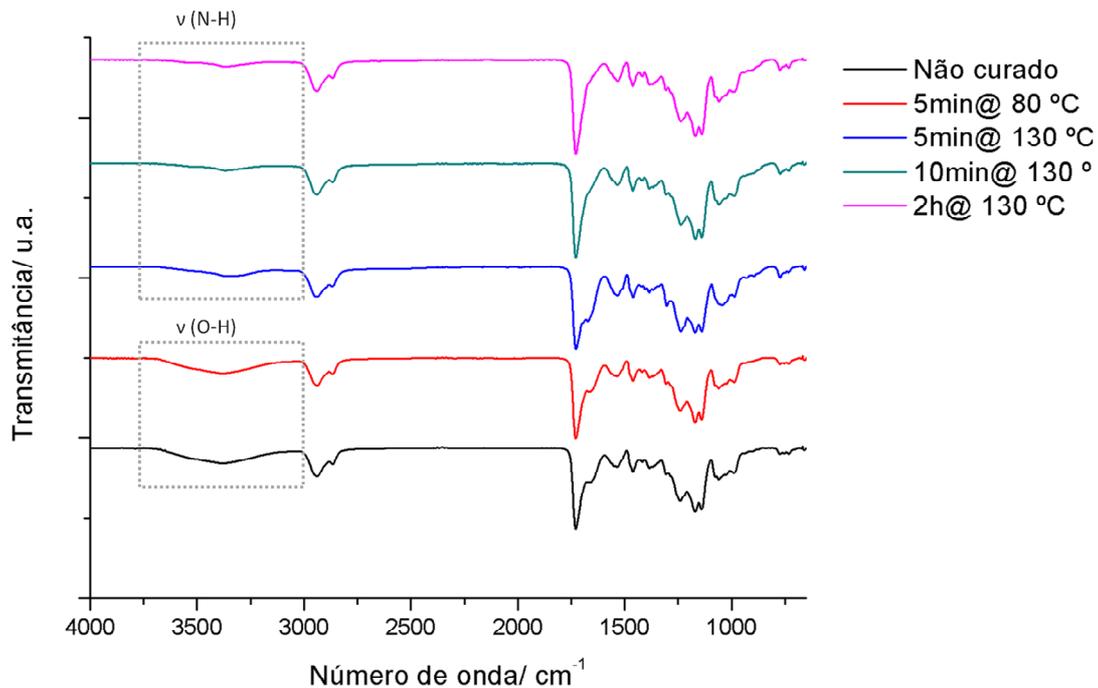


Fig. 30 Espectros FTIR obtidos para amostras de Sancure®12929, não curada e curada em diferentes condições, no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm^{-1} .

Para a formulação Sancure® 12929, verifica-se que as bandas correspondentes à vibração das ligações O-H das moléculas de água apresentam menor intensidade do que as observadas para as restantes formulações analisadas. Contudo, os resultados sugerem que as alterações químicas que ocorrem com a cura são comuns nas três formulações.

A análise dos espectros obtidos para as diferentes formulações sugere que a reticulação ocorre em simultâneo com a evaporação do solvente, o que dificulta a análise dos processos em separado. Ao mesmo tempo, pode observar-se que, após a evaporação da água, as alterações químicas que ocorrem nas amostras são limitadas. Como tal, os resultados sugerem que a percentagem de cura que ocorre após a secagem da amostra pode estar fora do alcance de deteção da DSC, pelo que esta técnica pode não ser a mais adequada para este estudo. Consequentemente, foram estudadas outras metodologias de análise, de forma a complementar estes resultados e a possibilitar a determinação do grau de cura de formulações poliméricas de base aquosa.

3.1.2. Determinação do grau de cura

Para determinação do grau de cura de formulações poliméricas de base aquosa, foram estudadas outras técnicas para além da DSC, em particular TGA e DMA. A primeira permite analisar alterações no perfil de degradação das amostras com aumento da percentagem de cura e a segunda, devido à sua maior sensibilidade relativamente à DSC, permite determinar deslocamentos na temperatura de transição vítrea (T_g), parâmetro que também é influenciado pela percentagem de cura da amostra analisada.

3.1.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)

As formulações até agora estudadas foram analisadas também por TGA. Para isso, amostras com a mesma massa foram curadas em caixas de Petri com o mesmo diâmetro e revestidas com folha de alumínio, de forma a adquirirem a mesma espessura e assim garantir maior uniformidade na cura. Os resultados obtidos na análise destas amostras por TGA (Fig. 31, Fig. 32 e Fig. 33) permitiram observar que as alterações no perfil de degradação variam linearmente com a extensão de cura.

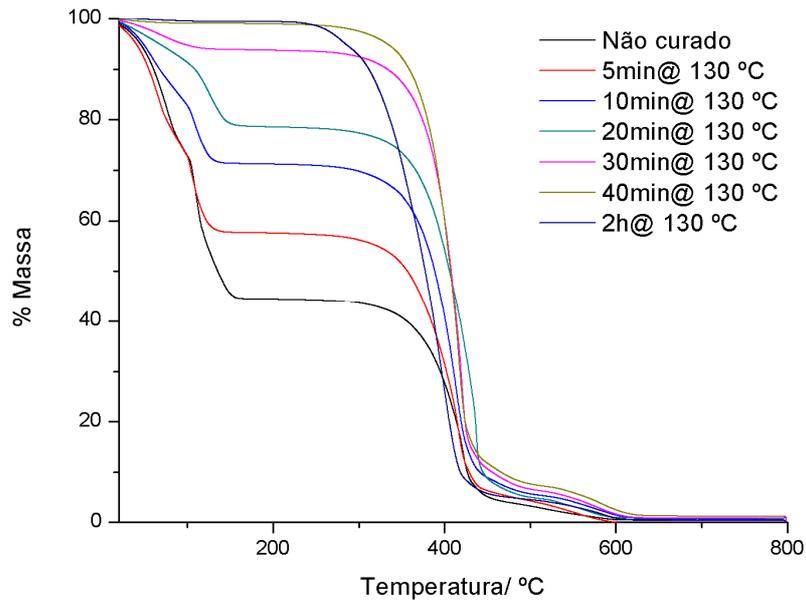


Fig. 31 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação Impranil® DLN não curada e curadas durante diferentes períodos de tempo, a 130 °C.

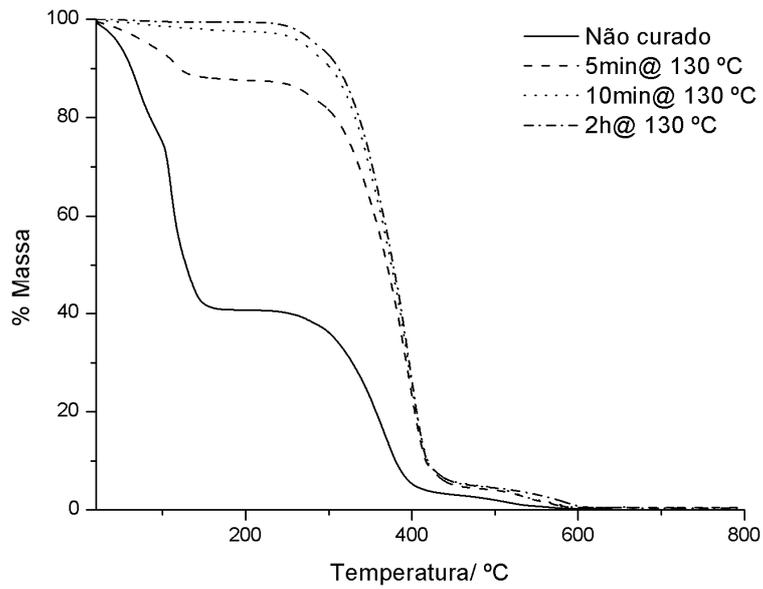


Fig. 32 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação Permutex® RU-4049 não curada e curada durante diferentes períodos de tempo, a 130 °C.

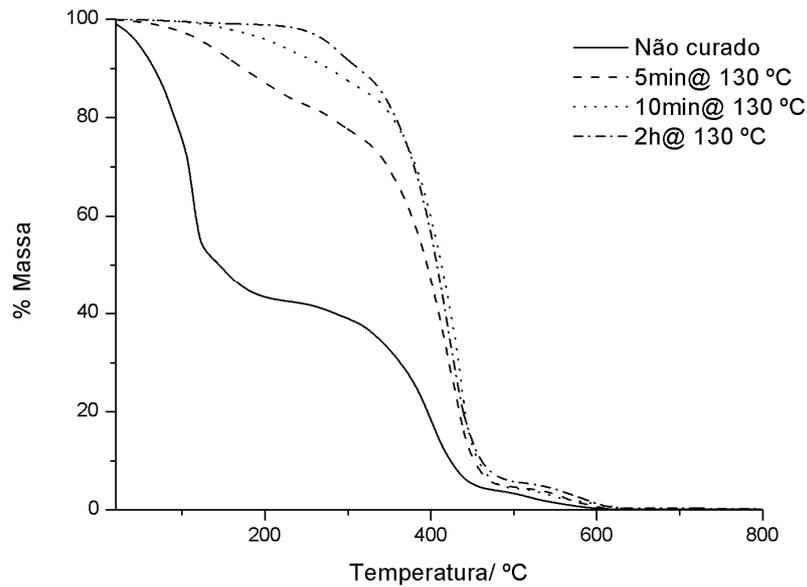


Fig. 33 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação Sancure® 12929 não curada e curada durante diferentes períodos de tempo, a 130 °C.

Com o auxílio da primeira derivada da curva de TGA obtida com a análise das amostras consideradas (ver Anexo I), foi possível definir o início e fim de cada uma das zonas de perda de massa observadas. Desta forma, verifica-se que, com aumento do tempo de cura, a perda de massa que se observa entre a temperatura ambiente (T_{amb}) e 300 °C torna-se cada vez menor, até não ocorrer qualquer perda de massa nesta gama de temperatura. Assim, a equação utilizada para determinar o grau de cura de uma amostra a partir da curva de DSC (Equação 1) foi adaptada, de forma a permitir o cálculo deste parâmetro a partir do valor de perda de massa obtido para cada amostra, em função do valor de perda mássica da amostra não curada:

$$\alpha = \frac{\text{Perda mássica}_{\text{n\~{a}o_curado}} - \text{Perda mássica}_{\text{curado}}}{\text{Perda mássica}_{\text{n\~{a}o_curado}}} \quad \text{Equação 8}$$

O valor de perda de massa obtido para cada uma das amostras analisadas nesta gama de temperatura foi considerado para a determinação do grau de cura, com recurso à equação 8, como se mostra no seguinte exemplo, correspondente ao cálculo

do grau de cura para a amostra da formulação Impranil® DLN curada 5 minutos a 130 °C:

$$\alpha = \frac{55,8 - 31,3}{55,8} = 0,439$$

Na Tabela 7 são apresentados os valores de perda de massa determinados para cada uma das amostras analisadas, assim como o cálculo do grau de cura, apresentado em percentagem. A amostra Impranil® DLN foi analisada em triplicado, de forma a permitir avaliar a reprodutibilidade de resultados, pelo que na Tabela 7 se apresentam os valores médios obtidos e respetivo desvio padrão. Para as restantes amostras analisadas não foram realizadas réplicas.

Tabela 7 Valores de perda de massa determinados para cada ensaio de TGA, realizado a amostras curadas termicamente durante diferentes períodos de tempo, e cálculo do grau de cura correspondente.

Condições	Impranil® DLN		Sancure® 12929		Permutex® RU-4049	
	Perda mássica	Grau de	Perda mássica	Grau de	Perda mássica	Grau de
	média (T _{amb} - 300 °C) /% massa	cura médio/ %	média (T _{amb} - 300 °C) /% massa	cura/ %	(T _{amb} - 300 °C) /% massa	cura/ %
Não curado	55,8 ± 0,4	0	57,1	0	58,9	0
5min@130 °C	31 ± 11	44 ± 19	23,9	58,1	12,1	79,5
10min@130 °C	23 ± 5	65 ± 9	14,2	75,1	0	100
20min@130 °C	21 ± 3	62 ± 5	-	-	-	-
30min@130 °C	4 ± 2	92 ± 3	-	-	-	-
40min@130 °C	0	100	-	-	-	-
2h@130 °C	0	100	0	100	0	100

A partir da Equação 8 foi possível determinar o grau de cura de cada amostra analisada, e relacionar este parâmetro com o tempo de cura (Fig. 34).

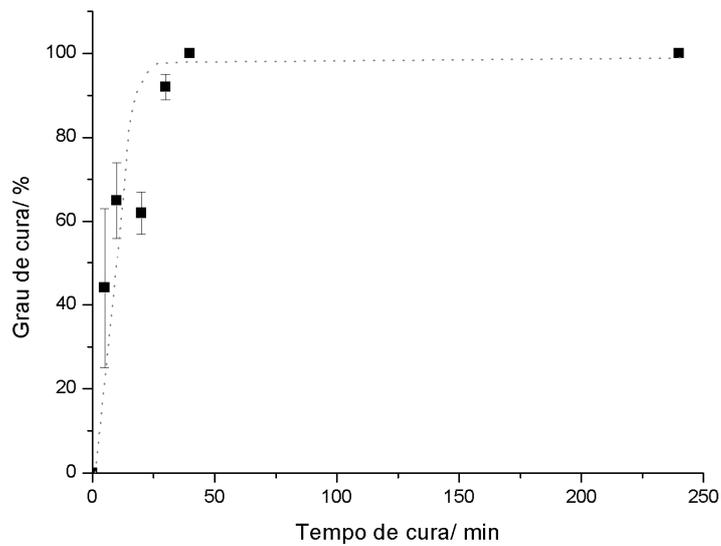


Fig. 34 Relação entre o tempo de cura e o grau de cura, determinado para diferentes amostras da formulação Impranil® DLN.

A realização de ensaios em triplicado para a formulação Impranil® DLN permitiu observar o aumento gradual da estabilidade térmica da formulação, com a extensão da cura. Verifica-se assim que amostras curadas durante 5 minutos a 130 °C são instáveis, uma vez que as curvas de perda de massa obtidas apresentaram variações significativas. Contudo, para curas mais avançadas, a estabilidade aumenta, pelo que o grau de cura destas amostras pode ser calculado com maior precisão (Fig. 35 e 35). Adicionalmente, os resultados permitiram determinar o tempo necessário para cura total da amostra.

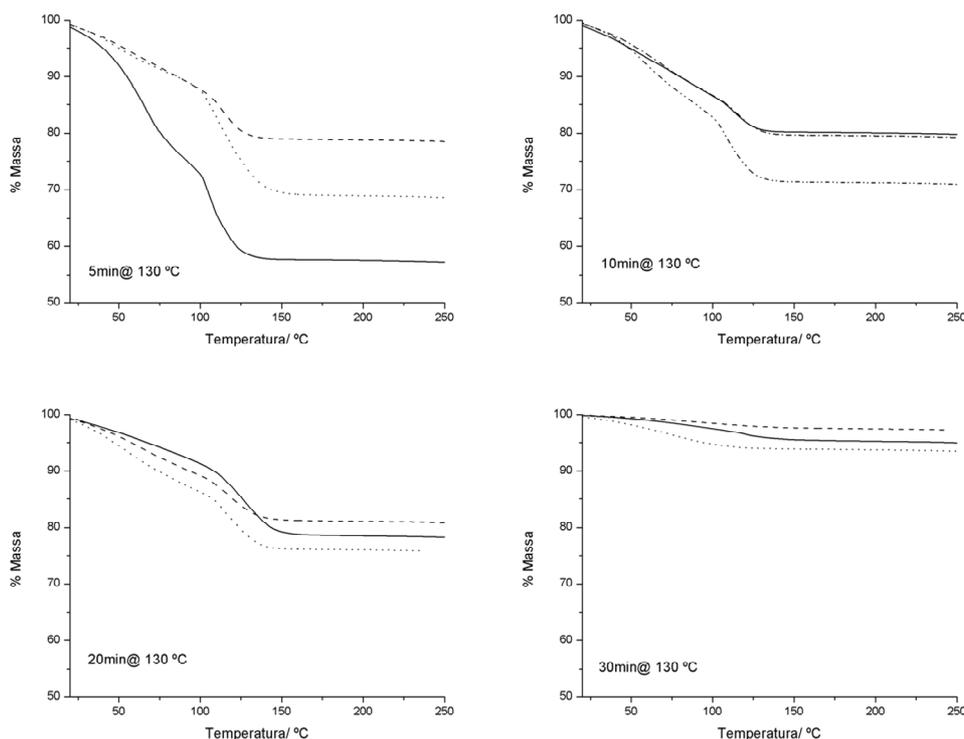


Fig. 35 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação Impranil® DLN curadas durante 5, 10, 20 e 30 minutos, a 130 °C.

Estes resultados sugerem que o processo de cura deste sistema é complexo, havendo intervenção de diversos fatores, não dependendo linearmente apenas da temperatura ou tempo de exposição. Desta forma, o valor do grau de cura deste tipo de formulações apenas deverá ser determinado para estados avançados de cura.

Assim, com base nos resultados obtidos conclui-se que este é um método que permite determinar o grau de cura de formulações de cura térmica, para curas avançadas ($\alpha \geq 50\%$), e validar de forma eficaz o tempo mínimo necessário para curar totalmente um revestimento polimérico. De forma a confirmar e complementar os resultados observados por TGA, a formulação Impranil® DLN foi analisada por DMA.

3.1.2.2. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

Com o objetivo de avaliar a evolução da cura, confirmando e complementando os resultados obtidos por TGA, foram analisadas amostras da formulação Impranil® DLN por DMA. Esta técnica permite determinar a temperatura de transição vítrea (T_g),

fenómeno influenciado pelo grau de cura da amostra analisada. Estas amostras foram previamente secas à temperatura ambiente durante 24 horas, uma vez que não é aconselhada a análise destas amostras no estado líquido por DMA, devido à sua instabilidade no aquecimento, e curadas a 130 °C durante diferentes períodos de tempo. Os resultados são apresentados na Fig. 36.

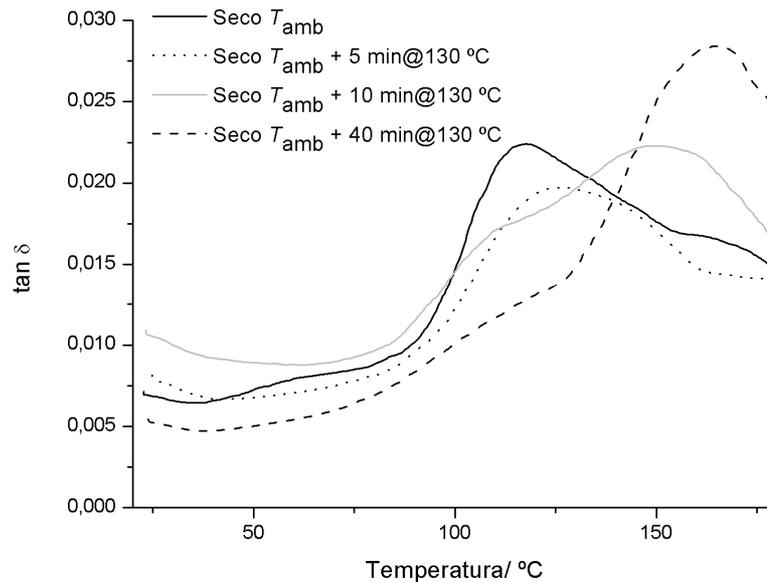


Fig. 36 Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura, a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, frequência de 1Hz e deslocamento de 0,05 mm, registada para amostras da formulação Impranil® DLN, seca à T_{amb} e curada durante diferentes períodos de tempo, a 130 °C.

A T_g de cada amostra foi determinada a partir do ponto máximo da curva da $\tan \delta$ ^{58,59}. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 Valores de T_g determinados por DMA de amostras da formulação Impranil® DLN com base nas curvas obtidas a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e frequência de 1 Hz.

Condições de cura	$T_g/^{\circ}\text{C}$
Não curado	115,0
5min@130 °C	122,8
10min@130 °C	153,1
40min@130 °C	171,6

A partir da análise das curvas de variação da $\tan \delta$ em função da temperatura e dos valores de T_g determinados para as diferentes amostras, observa-se o deslocamento da T_g para temperaturas superiores, o que permitiu, assim, validar a evolução da cura

destas amostras relativamente à amostra seca à temperatura ambiente, sem tratamento térmico adicional.

A T_g é um fenómeno complexo, que é influenciado por diversos fatores, como o volume livre, a mobilidade molecular e a densidade de reticulação⁶⁰, pelo que não é possível, com os resultados obtidos, estabelecer uma relação que permita determinar o valor do grau de cura a partir do deslocamento da T_g . Desta forma, os resultados obtidos através da DMA possuem apenas carácter qualitativo.

3.1.3. Discussão geral

A DSC é atualmente uma técnica muito utilizada na caracterização térmica de materiais. Por este meio foi possível identificar e comparar transições comuns a diferentes amostras de uma resina epóxi, quando curadas durante diferentes períodos de tempo. No entanto, a aplicação desta técnica a formulações poliméricas de base aquosa apresentou limitações, na medida em que as transições de fase que ocorrem no solvente não permitem quantificar a cura. Através da análise dos espectros FTIR das formulações curáveis termicamente, verifica-se que, com o aumento da cura, ocorrem alterações químicas em todas as amostras analisadas, destacando-se a perda de água ($\nu(\text{O-H}) \sim 3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$) e, possivelmente em simultâneo, a quebra de ligações N-H ($\nu(\text{N-H}) \sim 3400\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$) nos grupos uretano, o que pode significar que para estas formulações a cura pode ser caracterizada por este conjunto de reações. Os resultados obtidos por FTIR sugerem que as limitações da DSC na análise de formulações poliméricas de base aquosa podem ser consequência das alterações que ocorrem em simultâneo na amostra, ou que a cura pode estar fora do limite de deteção da DSC. Assim, outras técnicas foram estudadas, na tentativa de determinar o grau de cura destas formulações.

A TGA permitiu relacionar a estabilidade térmica dos revestimentos de poliuretano com o seu grau de cura, considerando como totalmente curadas as amostras que não apresentam qualquer perda de massa até aproximadamente 300 °C, e como não curadas as amostras que perdem aproximadamente 60% da sua massa nesta gama de temperaturas. Este facto permitiu o cálculo do grau de cura relativo de amostras curadas em diferentes períodos de tempo. Contudo, a repetição de ensaios em triplicado mostrou que formulações com cura intermédia são instáveis, o que implica

que apenas seja possível determinar com precisão o grau de cura de revestimentos com cura avançada. Complementarmente, a formulação Impranil® DLN foi analisada por DMA, técnica com maior sensibilidade para determinação de temperaturas de transição vítrea que a DSC²⁴, o que permitiu detetar o deslocamento da T_g para temperaturas superiores com o aumento do grau de cura.

O conjunto de resultados experimentais obtidos para este estudo permitiu concluir que para determinação do grau de cura de formulações poliméricas de base aquosa curáveis termicamente não deve ser utilizada apenas uma técnica, mas sim um conjunto de metodologias complementares. Desta forma, na Fig. 37 é apresentado um esquema, que resume o método proposto para determinação do grau de cura deste tipo de formulações.

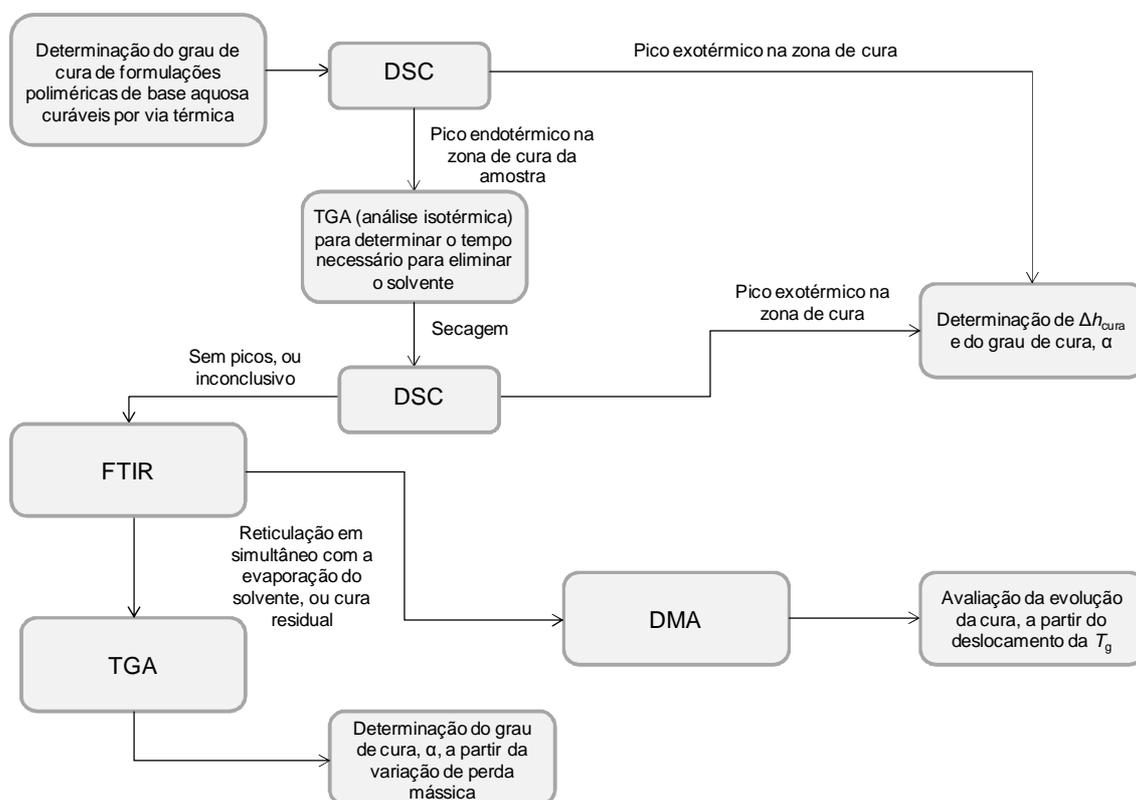


Fig. 37 Representação esquemática do conjunto de metodologias usadas para determinação do grau de cura de formulações poliméricas de base aquosa curáveis termicamente.

3.2. Caracterização de formulações curáveis por radiação UV

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos com o estudo de formulações curáveis por radiação UV. Serão apresentados os estudos prévios realizados, de forma a encontrar um método para determinação do grau de cura destas formulações. De seguida, o método selecionado será desenvolvido e o grau de cura determinado.

3.2.1. Estudos prévios

Ao longo deste estudo analisaram-se diferentes parâmetros. Em primeiro lugar, e por ser necessário para calibração do equipamento Omnicure, foi estudada a intensidade de luz aplicada na amostra, para cada valor de irradiância emitida pelo equipamento. De seguida, foram analisadas formulações 100% reativas, curáveis via UV, com diferentes irradiâncias e diferentes tempos de cura. Fenómenos como a reflexão da radiação na base da cápsula de alumínio foram também investigados, através da pigmentação da amostra e do revestimento da cápsula.

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos nas análises Foto-DSC e DSC organizados de forma a simplificar a sua análise.

Em primeiro lugar, serão apresentados os resultados obtidos para a calibração do sistema de foto-DSC, ou seja, a relação entre a irradiância aplicada e a intensidade de luz fornecida efetivamente à amostra. Serão também comparados os dois feixes existentes no sistema Omnicure (Fig. 38).



Fig. 38 Ligação dos feixes de radiação UV ao equipamento DSC: a) Feixe que incide sobre a amostra; b) Feixe que incide sobre a referência.

De seguida, serão apresentados os resultados obtidos com a análise de diferentes formulações, realizada por foto-DSC, DSC e TGA, com o objetivo de avaliar a evolução da cura em função da irradiância e do tempo de exposição à radiação UV.

3.2.1.1. Calibração do sistema de foto-DSC

A intensidade da luz aplicada é um dos parâmetros a ter em consideração na calibração do equipamento, uma vez que a radiação emitida pode não corresponder à que atinge, efetivamente, a amostra.

A radiação emitida pode ser ajustada com a abertura da íris da lâmpada UV do sistema Omnicure, desde 1 a 15%. Neste estudo, o equipamento estava calibrado em modo absoluto, e não relativo. Como tal, definiu-se o valor de irradiância, em vez de abertura da íris, como parâmetro de calibração, o que permitiu determinar o valor de intensidade de luz aplicada, efetivamente, na amostra, para cada valor de irradiância emitida pelos feixes de luz UV (valor programado no equipamento Omnicure). O valor de intensidade de luz aplicada é calculado pelo *software* Pyris 10.1, a partir da diferença entre o fluxo de calor numa amostra quando sobre ela incide radiação UV e quando não se encontra a ser irradiada. Para a calibração, um disco de grafite (Fig. 39a) foi colocado em cada uma das células de medição, e foi coberto por um disco de acrílico (Fig.39b).

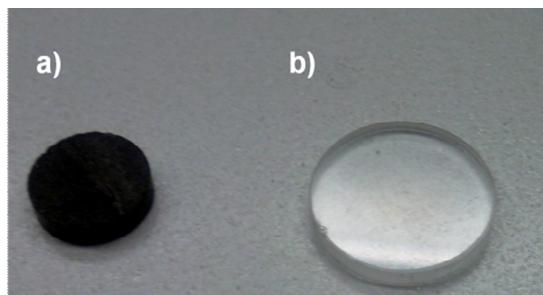


Fig. 39 Discos utilizados na calibração do sistema de Foto-DSC: a) disco de grafite; b) disco de acrílico.

O disco de grafite absorve a radiação, o que permite medir a intensidade de luz utilizada para irradiar a amostra. Durante a análise, a cápsula de referência encontra-se coberta por dois cartões, tal como descrito no manual do equipamento. O programa utilizado na calibração é pré-estabelecido pelo fabricante, e consiste numa análise isotérmica, a 50 °C, durante 5 minutos, na qual ocorre irradiação da amostra.

Na Fig. 40 apresenta-se a relação encontrada entre a irradiância transmitida pelo equipamento e a intensidade de luz aplicada efetivamente à amostra.

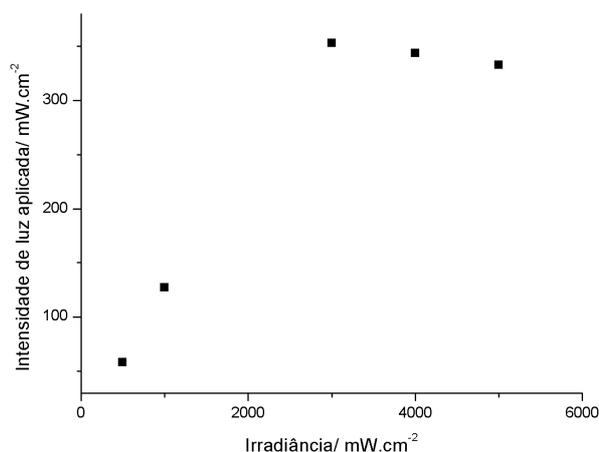


Fig. 40 Correspondência entre a irradiância fornecida pelo sistema de cura UV Omnicure e o valor determinado para a intensidade de luz aplicada na amostra.

A partir da análise dos resultados obtidos, observa-se que, à medida que o valor de irradiância aumenta, a intensidade de luz aplicada na amostra também aumenta. No entanto, para valores de irradiância superiores a $3000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, a intensidade de luz aplicada permanece praticamente constante. Isto significa que a irradiância que corresponde à máxima intensidade de energia aplicada é $3000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, pelo que este valor será utilizado como referência de irradiância máxima no decorrer do estudo.

O equipamento Omnicure utilizado possui dois feixes de radiação UV (Fig. 38), sendo que apenas um deles será utilizado para irradiar a amostra. O segundo feixe será utilizado para irradiar a referência, no caso da análise por foto-DSC. Assim, um dos feixes foi marcado e cada um deles foi testado, de forma a verificar se existem diferenças na intensidade de luz aplicada na amostra. Os resultados obtidos encontram-se representados na Fig. 41.

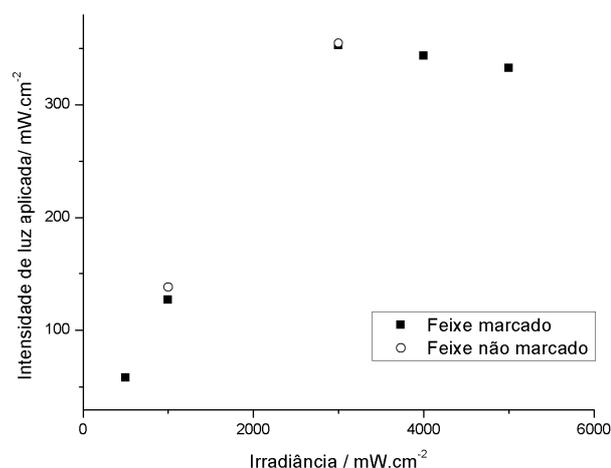


Fig. 41 Relação entre a irradiância fornecida pelo sistema de cura UV Omnicure e o valor de intensidade de luz aplicada determinado para cada um dos feixes existentes no equipamento.

Comparando os resultados obtidos para os dois feixes, constata-se que não existem diferenças significativas entre si, uma vez que valores iguais de irradiância correspondem a valores próximos de intensidade de luz aplicada. No entanto, para assegurar a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados, optou-se por utilizar sempre o feixe marcado.

3.2.1.2. Influência da irradiância e do tempo de exposição na cura da amostra

As propriedades de um polímero dependem significativamente do seu grau de cura²². Assim, fatores que possam influenciar este parâmetro, como sejam a irradiância incidente na amostra e o tempo de exposição à radiação, devem ser estudados, de forma a conhecer a sua influência no processo de cura do polímero.

Com este objetivo, estudou-se inicialmente uma formulação de base poliéter acrilato (ver Tabela 3), identificada como UV_01, por foto-DSC. Esta amostra foi exposta a diferentes valores de irradiância. Perante os resultados obtidos, foram também estudadas novas formulações, identificadas como UV_02 e UV_04 (Tabela 3, secção 2.1.2).

a) Estudo da influência da irradiância na cura da formulação UV_01

Na Fig. 42 encontram-se representadas as curvas de foto-DSC obtidas para a formulação UV_01, exposta a diferentes valores de irradiância durante o ensaio. Os

resultados obtidos foram analisados com recurso ao *software* do equipamento, Pyris 10.1.

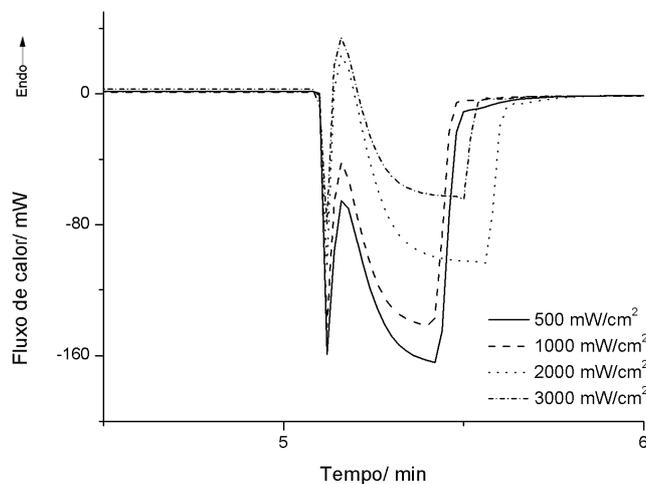


Fig. 42 Curvas de foto-DSC (fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_01, com diferentes irradiâncias, no programa pré-definido.

Como se pode verificar pela análise da figura, as curvas de foto-DSC da formulação UV_01 apresentam dois picos exotérmicos, o que não corresponde com a forma típica das curvas de foto-DSC encontradas na literatura⁶¹⁻⁶², onde se observa um único pico exotérmico. No entanto, é necessário ter em consideração que não foi utilizada a mesma amostra nem as mesmas condições de análise para a realização destes ensaios, o que pode justificar as diferenças observadas.

O valor de entalpia de cura foi calculado a partir da área do segundo pico exotérmico observado na figura. Para as amostras curadas a 500 e 1000 mW·cm⁻² a separação dos dois picos não é tão evidente, pelo que se efetuou o mesmo cálculo considerando a área de todo o evento exotérmico (ambos os picos). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 Valores dos tempos e entalpias dos picos exotérmicos observados na curva de foto-DSC obtida com análise isotérmica da formulação UV_01.

Irradiância/ mW·cm ⁻²	Δh / kJ·kg ⁻¹ (2 picos)	$\Delta h_{2^o \text{ pico}}$ / kJ·kg ⁻¹
500	-151,6	-79,51
1000	-133,7	-87,19
2000	-	-101,8
3000	-	-72,72

Através da análise dos valores obtidos para a entalpia de cura das diferentes amostras, verifica-se que, caso sejam considerados os valores calculados apenas para o segundo pico exotérmico, não existe uma relação linear entre a irradiância e a evolução da cura da amostra. No entanto, se considerarmos estes valores apenas para as amostras curadas a 2000 e 3000 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, nas quais a separação ocorre acima da linha de base, e nas restantes amostras for tido em conta o valor determinado para os dois picos, pode ser observada uma relação: a entalpia de cura decresce com o aumento da irradiância. Assim, os resultados obtidos sugerem que, para as amostras curadas com irradiância de 500 e 1000 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, os picos exotérmicos adjacentes nas curvas de DSC não devem ser separados.

De forma a tentar verificar se o primeiro pico exotérmico, existente em todas as curvas obtidas, se deve às características intrínsecas da formulação analisada, testou-se, nas mesmas condições, uma nova formulação, de diferente base (uretano acrilato alifático trifuncional), identificada por UV_02 (Tabelas 2 e 3).

b) Estudo da formulação UV_02

Na Fig. 43 são apresentados os resultados obtidos através da análise foto-DSC da formulação UV_02, realizada nas mesmas condições que foram utilizadas com a formulação UV_01.

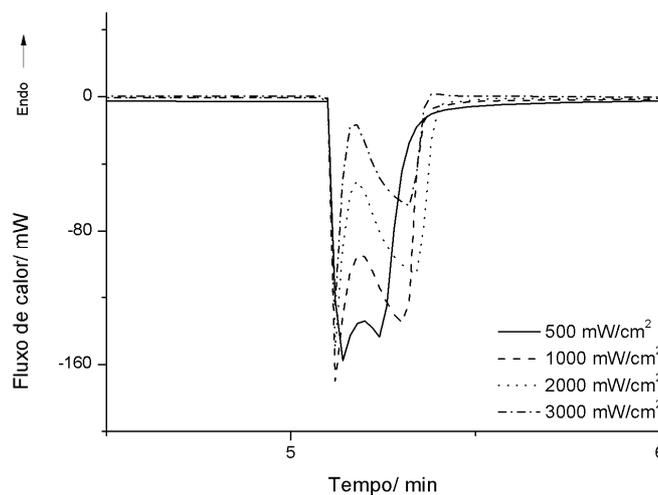


Fig. 43 Curvas de foto-DSC (fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_02, com diferentes irradiâncias, no programa pré-definido.

Tabela 10 Valores das entalpias dos picos exotérmicos observados na curva de foto-DSC obtida com análise isotérmica da formulação UV_02.

Irradiância/ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Delta h/ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
500	-120,0
1000	-83,9
2000	-69,1
3000	-43,0

Pela análise dos resultados obtidos para a formulação UV_02 (Fig. 43), verifica-se a permanência do primeiro pico exotérmico, semelhante ao obtido para a formulação UV_01. Como, para todas as curvas, não se observou separação dos picos exotérmicos, foi determinada a entalpia de cura considerando ambos os picos. Relativamente à influência da irradiância, os resultados foram coerentes com os obtidos para a formulação UV_01: quando maior a irradiância utilizada, menor o valor determinado para a entalpia de cura.

O passo seguinte foi analisar uma formulação contendo apenas o monómero e o iniciador da formulação UV_02, à qual nos iremos referir como UV_03. Desta forma, será possível compreender se o primeiro evento exotérmico é independente do oligómero.

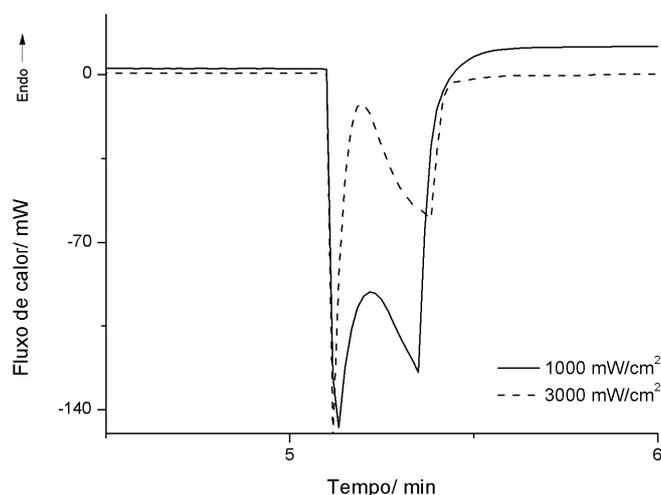


Fig. 44 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_03, com diferentes irradiâncias, no programa pré-definido.

Como se pode verificar a partir da Fig. 44, através das curvas de foto-DSC da formulação UV_03, o primeiro evento exotérmico voltou a ocorrer, o que sugere que pode ser independente do oligómero, e estar relacionado com a reação entre o iniciador e o monómero. Para testar esta hipótese, foram analisados monómero e

iniciador em separado, nas mesmas condições (Fig. 45), e subtraiu-se cada uma destas curvas à curva obtida para irradiância $3000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, para a formulação UV_03 (Fig. 46).

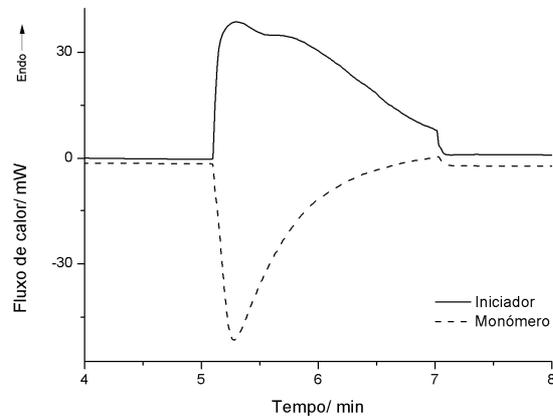


Fig. 45 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para o iniciador Darocur 1173 e monómero SR506D, com irradiância $3000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, no programa pré-definido.

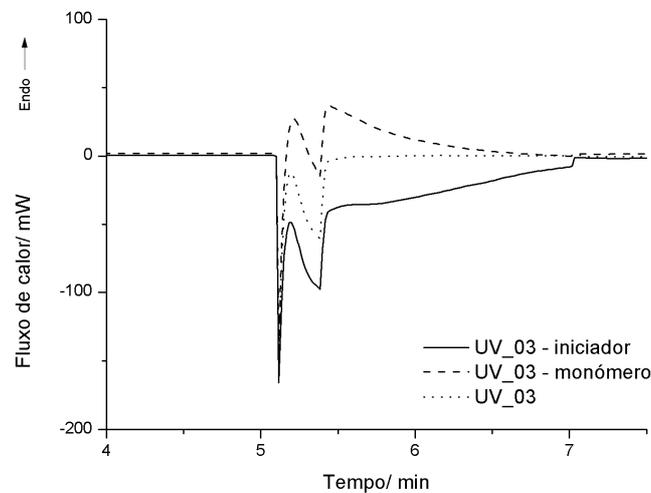


Fig. 46 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas através da subtração das curvas do monómero e do iniciador à curva da formulação UV_03.

Através da análise das curvas obtidas na subtração do iniciador e do monómero à curva da formulação UV_03, verifica-se que o evento exotérmico que aparece em primeiro lugar se mantém, o que reforça a hipótese de poder estar relacionado com a reação de iniciação.

De forma a validar esta hipótese, em seguida foi testada uma nova formulação (UV_04) constituída por um iniciador radicalar (Darocur 1173), um monómero acrílico (SR238) e um oligómero uretano acrilato alifático bifuncional (Ebecryl 8210).

c) Estudo da formulação UV_04

Para esta nova formulação, que difere das anteriormente analisadas principalmente pela funcionalidade do oligómero, realizaram-se diferentes ensaios de DSC e Foto-DSC, na tentativa de determinar o grau de cura das diferentes amostras.

i. Análise por DSC

Amostras da formulação UV_04 foram curadas, com irradiância igual a $1000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, durante 15 e 60 segundos, com o equipamento Omnicure. Posteriormente, procedeu-se à análise térmica destas amostras e de uma não curada, por DSC, de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de aquecimento $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando o programa interno utilizado pelo CeNTI.

As curvas de DSC obtidas não permitiram, no entanto, retirar conclusões, o que pode significar que esta não é a técnica adequada para determinar o grau de cura de formulações deste tipo.

ii. Análise por foto-DSC

Para cura desta formulação, foram definidos diferentes valores de irradiância: 500, 2000 e $3000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Em primeiro lugar, analisou-se uma amostra da formulação UV_04 curada com irradiância $3000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, na qual se verificou o aparecimento do primeiro pico exotérmico, existente nas curvas de foto-DSC das restantes formulações estudadas. Para além da reação de iniciação, outra possibilidade é a relação do pico com a reflexão da radiação no fundo da cápsula de alumínio. Este fenómeno poderá levar à cura da amostra de duas formas: através da radiação que incide diretamente e através da radiação refletida⁶³. De forma a verificar esta possibilidade, analisou-se a mesma formulação, desta vez pigmentada com dióxido de titânio (TiO_2) (Fig. 47). Para este ensaio, utilizou-se a irradiância de $3000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

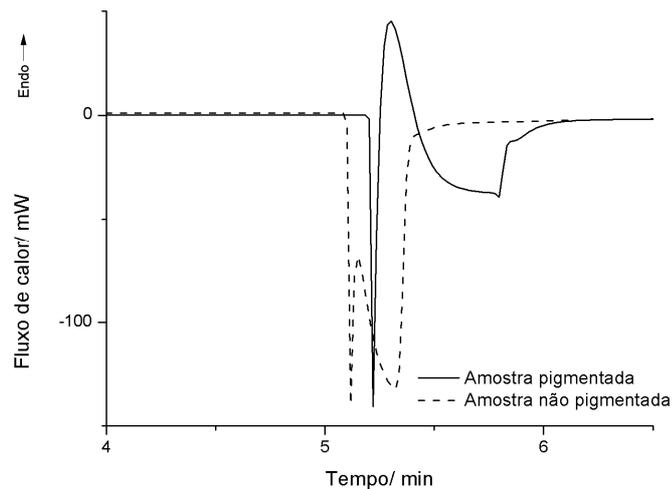


Fig. 47 Curvas de foto-DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_04 não pigmentada e com pigmento dióxido de titânio, com irradiância $3000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, no programa pré-definido.

Através da comparação das curvas obtidas, verifica-se que a pigmentação da formulação não permitiu eliminar o primeiro pico exotérmico. No entanto, permite, para este valor de irradiância, determinar o valor de entalpia de cada pico em separado. Assim, optou-se por realizar o estudo da influência da irradiância com a formulação pigmentada. As curvas de foto-DSC obtidas com esta análise encontram-se na Fig. 48.

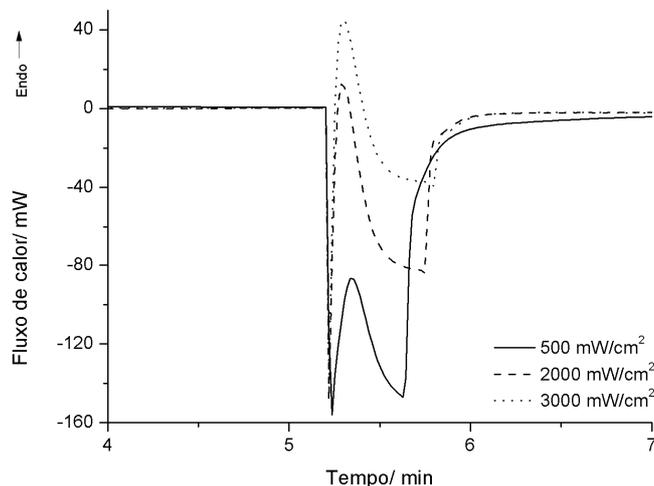


Fig. 48 Curvas de foto-DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_04 pigmentada com TiO_2 , com diferentes irradiâncias, no programa pré-definido.

A partir das curvas de foto-DSC obtidas, foi possível determinar o valor de entalpia de cura para cada amostra (Tabela 11), através do cálculo da área do segundo pico exotérmico. No entanto, para a amostra curada com irradiância de $500 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ não foi possível separar os picos adjacentes no cálculo de entalpia, pelo que o valor obtido

pode não corresponder ao valor real de entalpia de cura. É possível, contudo, concluir que o valor de entalpia de cura é menor para valores de irradiância superiores.

Tabela 11 Valores das entalpias dos picos exotérmicos observados na curva de foto-DSC obtida com análise isotérmica da formulação UV_04.

Irradiância/ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Delta h/ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
500	-101,5
2000	-56,1
3000	-36,1

Uma vez que o primeiro evento exotérmico, existente em todas as curvas de foto-DSC, não foi eliminado com a pigmentação da amostra, tal pode significar que este pico não está relacionado com a reflexão da radiação. Para confirmar esta hipótese, realizou-se um novo ensaio, revestindo a cápsula de alumínio com tinta de carbono. Este revestimento provocará a inibição da reflexão da radiação no fundo da cápsula de alumínio, uma vez que o carbono absorve a luz UV.

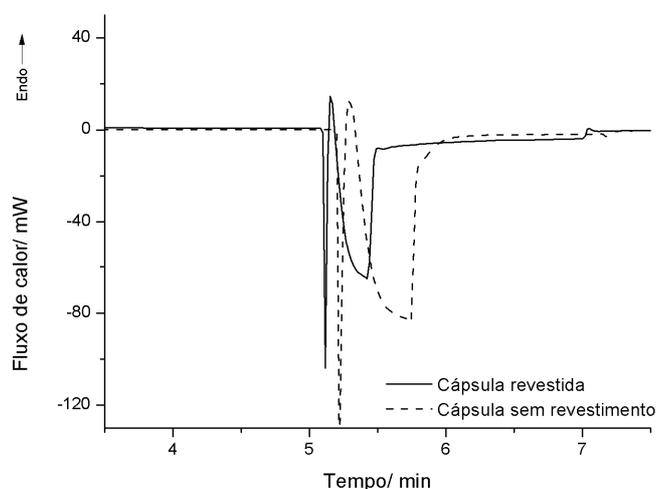


Fig. 49 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_04, em cápsula de alumínio revestida com tinta de carbono, e para a amostra analisada em cápsula de alumínio sem revestimento, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, no programa pré-definido.

Os resultados obtidos permitiram excluir a hipótese da atribuição do primeiro pico exotérmico à reflexão da radiação no fundo da cápsula de alumínio. Procurou-se, então, verificar se este evento pode estar relacionado com a iniciação da reação de polimerização. Para isto, amostras da formulação UV_04 foram curadas no equipamento de cura UV, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, durante 0,2, 1, 2, 3, 5, 6 e 10 segundos, e posteriormente analisadas por foto-DSC.

Nos ensaios das amostras curadas 0,2, 1, 2 e 3 segundos apenas foi realizado um varrimento, uma vez que se observou nesta fase que não foi possível eliminar o primeiro pico exotérmico. Para as amostras curadas 5, 6 e 10 segundos foram realizados dois varrimentos (de forma a eliminar possíveis desvios na linha de base), sendo que a sua entalpia de cura foi determinada.

Na Fig. 50 estão apresentados todos os resultados obtidos, com o eixo dos yy em unidades arbitrárias, de forma a facilitar a visualização da curva de foto-DSC com o aumento do tempo de cura.

Na amostra curada durante 10 segundos, não se observa o primeiro pico exotérmico. Foi possível, também, através da suavização da curva em 10 pontos (tratamento realizado através do *software* Pyris 10.1), eliminar este pico das curvas das amostras curadas 5 e 6 segundos. Para eliminar o pico, verificou-se em primeiro lugar se este tratamento não afetaria o segundo pico exotérmico. Para isto, marcou-se a posição do ponto máximo do segundo pico na curva inicial, e comparou-se com a sua posição após a suavização da curva. Não ocorreram alterações significativas, pelo que a entalpia de cura foi calculada a partir desta nova curva (Fig. 51).

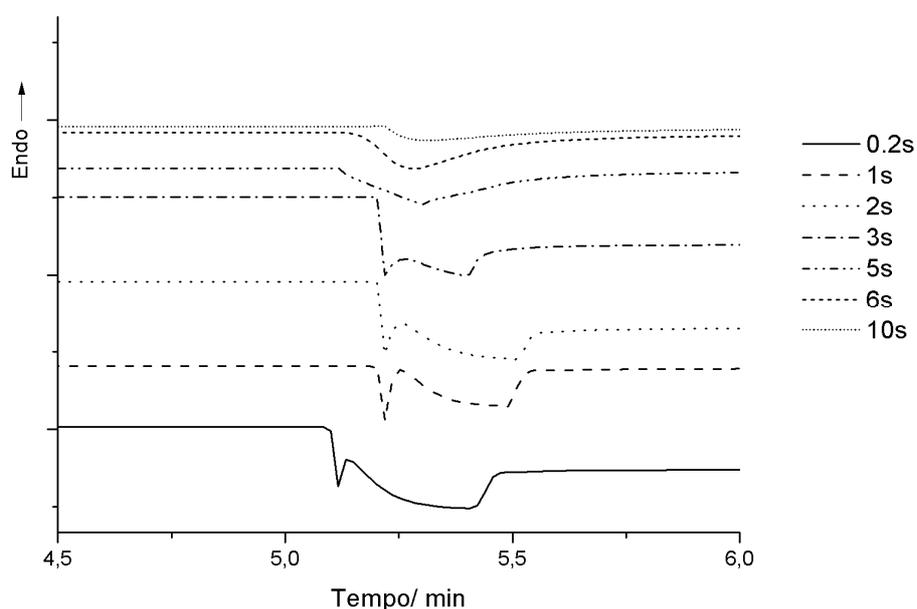


Fig. 50 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_04, curadas previamente 0,2, 1, 2, 3, 5, 6 e 10 segundos, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, e analisadas à mesma irradiância, no programa pré-definido.

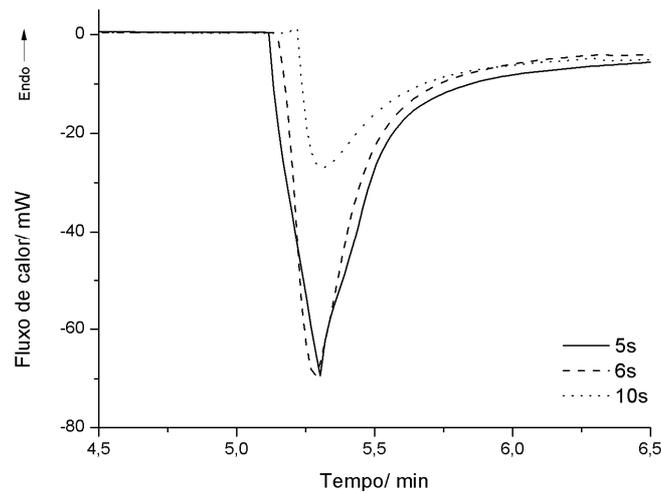


Fig. 51 Curvas de DSC (Fluxo de calor em função do tempo) obtidas, isotermicamente, para a formulação UV_04, curadas previamente 5, 6 e 10 segundos, com irradiância $2000 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, e analisadas à mesma irradiância, no programa pré-definido.

A partir destes resultados, foi possível proceder à determinação do grau de cura destas amostras.

3.2.2. Determinação do grau de cura

Nesta secção, serão analisadas com maior detalhe as formulações UV_01 e UV_04, com o objetivo de determinar o seu grau de cura em diferentes condições.

3.2.2.1. Foto-DSC

A partir dos resultados obtidos para as amostras curadas 5, 6 e 10 segundos, na Fig. 51 (apresentada na secção 3.2.1.2), é possível observar a evolução da cura. Devido às limitações na determinação da entalpia de cura da amostra não curada, os valores de entalpia de cura obtidos foram utilizados para calcular o grau de cura, considerando a amostra curada 5 segundos como referência, uma vez que foi o tempo mínimo para o qual foi possível eliminar o primeiro pico exotérmico. O grau de cura foi determinado a partir da equação apresentada na secção 1.2.1.1:

$$\alpha = \frac{\Delta h_{\text{n\~{a}o_curado}} - \Delta h_{\text{curado}}}{\Delta h_{\text{n\~{a}o_curado}}} \quad \text{Equação 1}$$

Tabela 12 Valores de entalpias dos picos exotérmicos e grau de cura determinado, obtidos com análise isotérmica da formulação UV_04, curada previamente 5, 6 e 10 segundos com irradiância 2000 mW·cm⁻².

Tempo de cura/ s	$\Delta h/ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	Grau de cura/ %
5	-71,62	0
6	-56,57	21,0
10	-29,06	59,4

Os valores calculados, uma vez que têm como referência uma amostra previamente curada, serão inferiores ao grau de cura real. Contudo, estes resultados podem ser considerados para avaliar a influência do tempo de exposição na evolução da cura da amostra. Adicionalmente, uma amostra curada durante 600 segundos foi analisada, de forma a testar uma situação de cura total. A curva de DSC obtida mostrou o desaparecimento do pico exotérmico de cura, pelo que foi possível obter grau de cura 100%.

Verifica-se, assim, que a cura aumenta com o aumento do tempo de exposição à radiação UV. Estes resultados foram complementados com TGA e FTIR.

3.2.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

De forma a analisar o perfil de decomposição da formulação UV_04, e de que forma a cura pode influenciar este fenómeno, amostras desta formulação, curadas com a mesma irradiância durante diferentes períodos de tempo no sistema de cura UV Omnicure, foram estudadas por análise termogravimétrica (TGA).

A Fig. 52 mostra os perfis de decomposição da formulação UV_04 e de cada um dos seus componentes (Tabela 2) em separado.

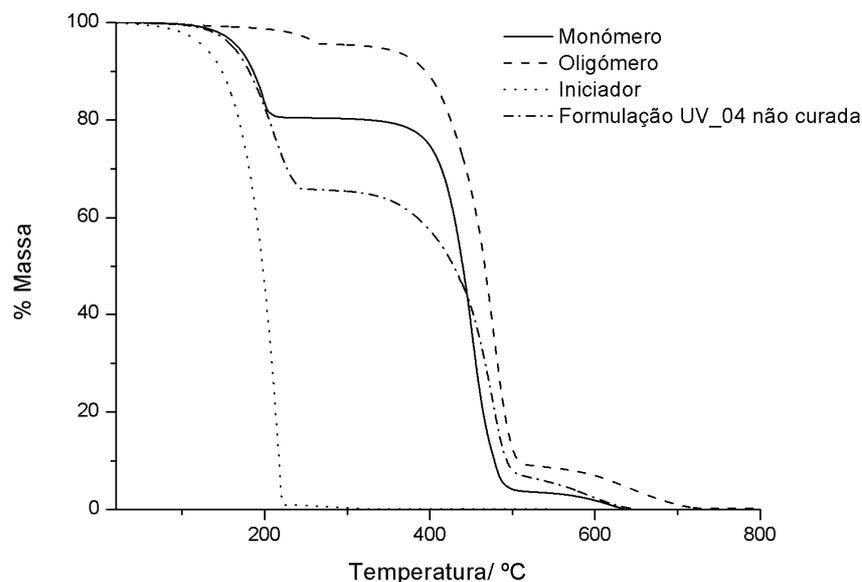


Fig. 52 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para a formulação UV_04 não curada, e para cada um dos seus componentes.

A partir da comparação das curvas obtidas, verifica-se que a curva da formulação apresenta um perfil intermédio entre as curvas obtidas para o monómero e para o oligómero, apresentando três zonas de degradação, enquanto o iniciador apresenta apenas uma. Uma vez que a formulação UV_04 não curada consiste na mistura física dos componentes, sem que tenha ocorrido polimerização, a curva obtida sugere que represente a soma das curvas do monómero e do oligómero, componentes que existem em maior quantidade.

Seguidamente foi feita a análise de amostras da formulação UV_04 curadas durante diferentes períodos de tempo. As amostras analisadas foram curadas nas cápsulas utilizadas em foto-DSC, com massa aproximada de 20 mg. Foram realizados três ensaios por amostra, de forma a verificar a repetibilidade dos resultados.

Na Fig. 53 encontram-se as curvas de perda de massa destas amostras e na Fig. 54 é apresentada uma ampliação das curvas, entre 20 e 500 °C, de forma a facilitar a análise do perfil de perda de massa de cada amostra nessa gama de temperatura.

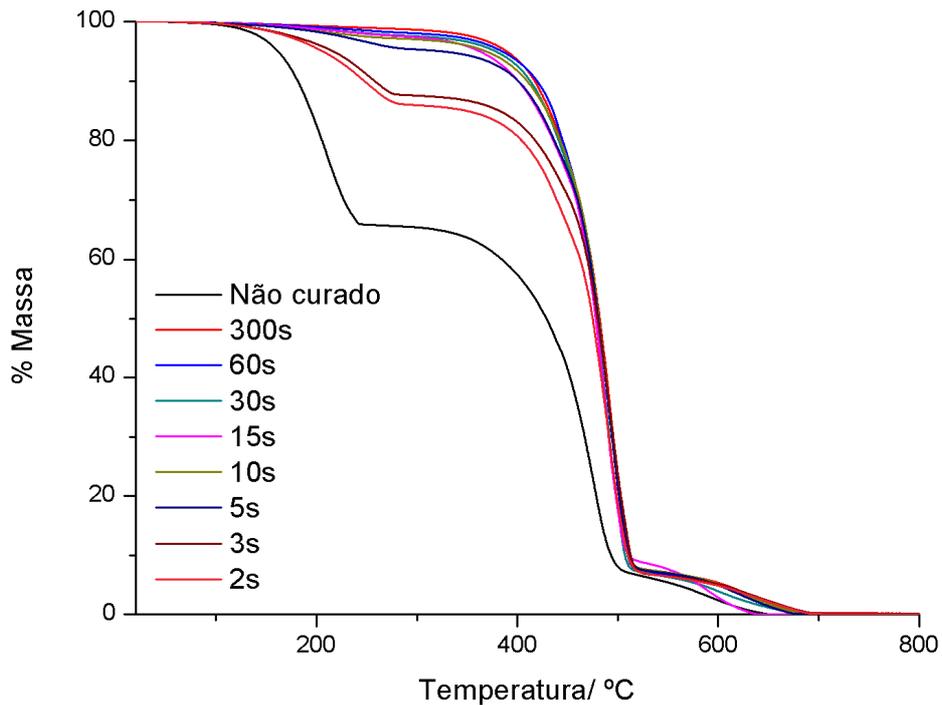


Fig. 53 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação UV_04 não curada e curadas durante diferentes períodos de tempo, com irradiância $2000 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

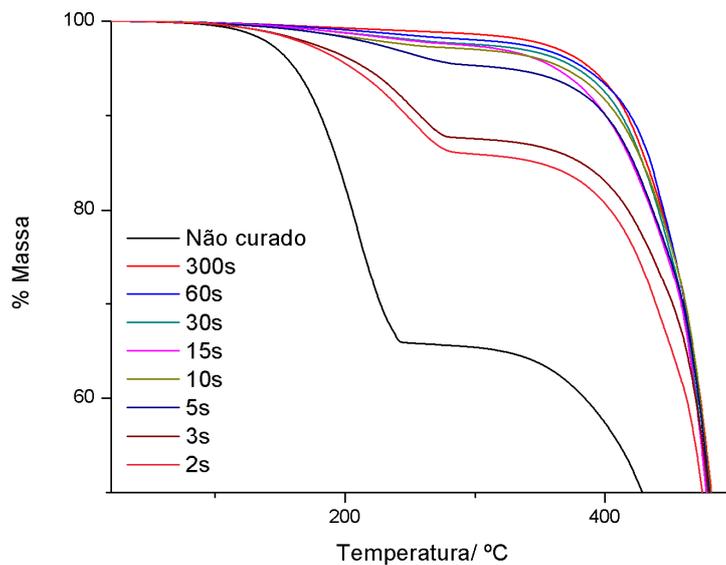


Fig. 54 Ampliação das curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação UV_04 não curada e curada durante diferentes períodos de tempo, com irradiância $2000 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Através da análise das curvas obtidas, verifica-se que, à medida que aumenta o tempo de cura, a amostra adquire um perfil cada vez menos semelhante com o perfil de perda de massa do monómero. Este comportamento pode significar que existe cada vez menos monómero livre, pois a amostra encontra-se progressivamente mais reticulada. A ausência de perda de massa na gama de temperatura de 100 a 300 °C

sugere que não existe mais monómero livre em solução, pelo que é possível concluir que para estas condições de cura a amostra fica totalmente curada.

Desta forma, analogamente ao tratamento realizado com os resultados de TGA das amostras curadas termicamente, a Equação 1 (secção 1.2.1.1) foi adaptada de forma a ser possível determinar o grau de cura a partir do valor da perda de massa de cada amostra, relativamente ao valor obtido para a amostra não curada. Os valores obtidos na determinação da perda mássica a partir das curvas das diferentes amostras podem ser encontrados no Anexo II.

Na curva de TGA obtida para a amostra curada 60 segundos, a zona de perda observada nas restantes amostras, entre 100 e 300 °C, não é observada (Fig. 105). Através da determinação da primeira derivada da curva obtida, verifica-se que não ocorreu perda de massa neste intervalo de temperaturas, pelo que a perda mássica será considerada nula, para esta amostra. Analisou-se, adicionalmente, uma amostra curada 300 segundos, para confirmar se este resultado se pode dever à cura total da amostra (Fig. 107), verificando-se que, para esta amostra, a perda de massa até 300 °C foi também nula. Conclui-se assim que para amostras curadas totalmente da formulação UV_04 não ocorre qualquer perda de massa entre 100 e 300 °C.

Na Tabela 13 são apresentados os valores de perda de massa médios e respetivo desvio padrão determinados para os vários ensaios efetuados a cada das amostras consideradas, assim como o grau de cura calculado a partir destes valores.

Tabela 13 Valores de perda de massa determinados para cada ensaio de TGA, com amostras da formulação UV_04 curadas diferentes períodos de tempo, e cálculo do grau de cura.

Tempo de cura/ s	Perda de massa média (100 a 300 °C) / % massa	Grau de cura médio/ %
0	33,5 ± 0,5	0
2	14,4 ± 0,6	57 ± 2
3	12,7 ± 0,5	62 ± 2
5	7,7 ± 0,6	77 ± 2
10	3,1 ± 0,4	91 ± 1
15	2,8 ± 0,2	91,6 ± 0,4
30	2,3 ± 0,1	93,1 ± 0,3
60	0	100
300	0	100

Estes resultados permitiram relacionar o tempo de exposição à radiação UV com o grau de cura obtido para cada amostra (Fig. 55).

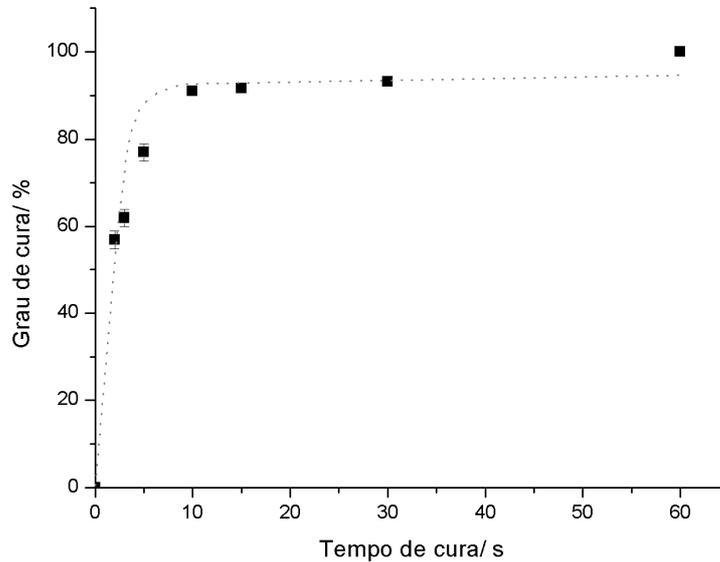


Fig. 55 Relação entre o tempo de cura e o grau de cura, determinado para diferentes amostras da formulação UV_04.

Os valores obtidos permitem concluir que, no que diz respeito à cura da amostra, com apenas 2 segundos de irradiação com $2000 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ é possível obter um grau de cura superior a 50% e que com 60 segundos de exposição a amostra já se encontra totalmente curada. Desta forma, a informação obtida através deste método permite estabelecer, de forma relativamente rápida e simples, as condições ótimas de cura da amostra, de acordo com a aplicação pretendida.

De forma a estudar a aplicabilidade do método desenvolvido em diferentes formulações curáveis via UV, analisou-se por TGA a formulação UV_01, que contém um oligómero trifuncional (Tabela 3), nas condições utilizadas com a análise da formulação UV_04.

Começou-se por analisar separadamente os componentes da formulação, de forma a estudar os seus perfis de decomposição. Tal como aconteceu com a formulação UV_04 e os seus componentes em separado, a curva da formulação apresenta um perfil intermédio entre as curvas obtidas para o monómero e para o oligómero, o que pode significar que a curva da formulação corresponde à soma destas curvas, uma vez que a polimerização não ocorre sem irradiação de luz UV.

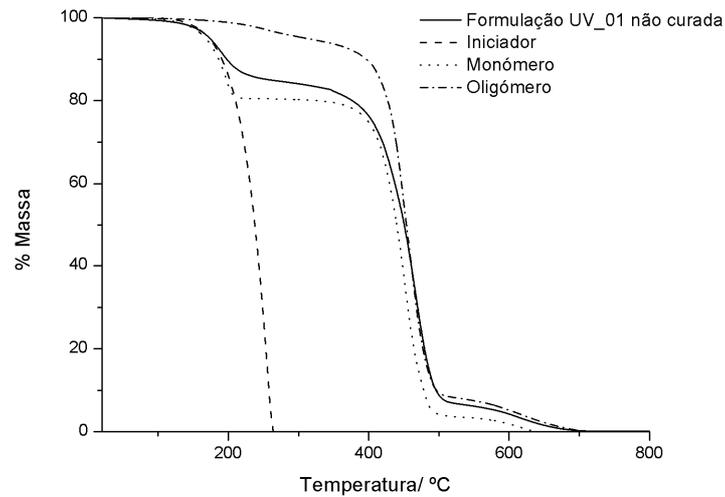


Fig. 56 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para a formulação UV_01 não curada, e para cada um dos seus componentes.

De seguida, curaram-se amostras da formulação UV_01 durante 2, 5, 15, 30 e 60 segundos no sistema de cura UV Omnicure, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os resultados obtidos são apresentados na Fig. 57.

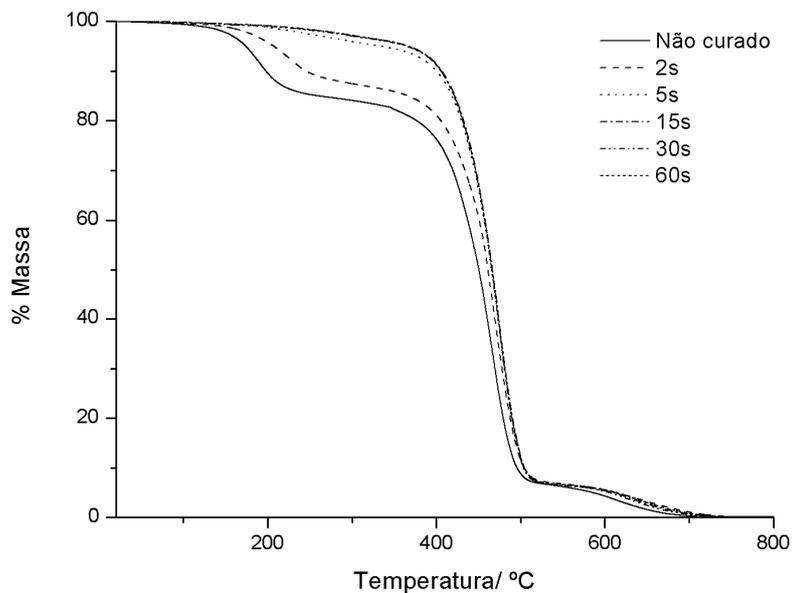


Fig. 57 Curvas de TGA (% massa em função da temperatura) obtidas para amostras da formulação UV_01 não curada e curadas durante diferentes períodos de tempo, com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Através do valor de perda de massa obtido para a primeira zona de perda de cada amostra (entre 20 e 300 °C), determinou-se o grau de cura para cada período de tempo de cura (Tabela 14). Através deste estudo conclui-se que, para tempos iguais, a formulação UV_01 atinge menores graus de cura que a formulação UV_04. Isto pode estar relacionado com a funcionalidade do seu oligómero: embora o oligómero da formulação UV_01 possua maior número de grupos funcionais, induzirá uma estrutura tridimensional, que, devido ao impedimento estérico, poderá reduzir a mobilidade das cadeias poliméricas livres e dificultar a reticulação numa fase mais avançada.

Tabela 14 Valores de perda de massa determinados para cada ensaio de TGA, com amostras da formulação UV_01 curadas diferentes períodos de tempo, e cálculo do grau de cura.

Tempo de cura/ s	Perda de massa/ % massa	Grau de cura/ %
0	15,0	0
2	11,8	21,3
5	4,91	67,3
15	3,90	74,0
30	3,28	78,1
60	0	100

3.2.2.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Com o objetivo de avaliar as alterações químicas que ocorrem com a evolução do grau de cura das formulações UV_01 e UV_04, comparam-se os espectros FTIR obtidos para cada formulação não curada, e curada com irradiância $2000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 2, 5, 15 e 30 segundos, de forma a avaliar quais as bandas que sofreram alterações significativas.

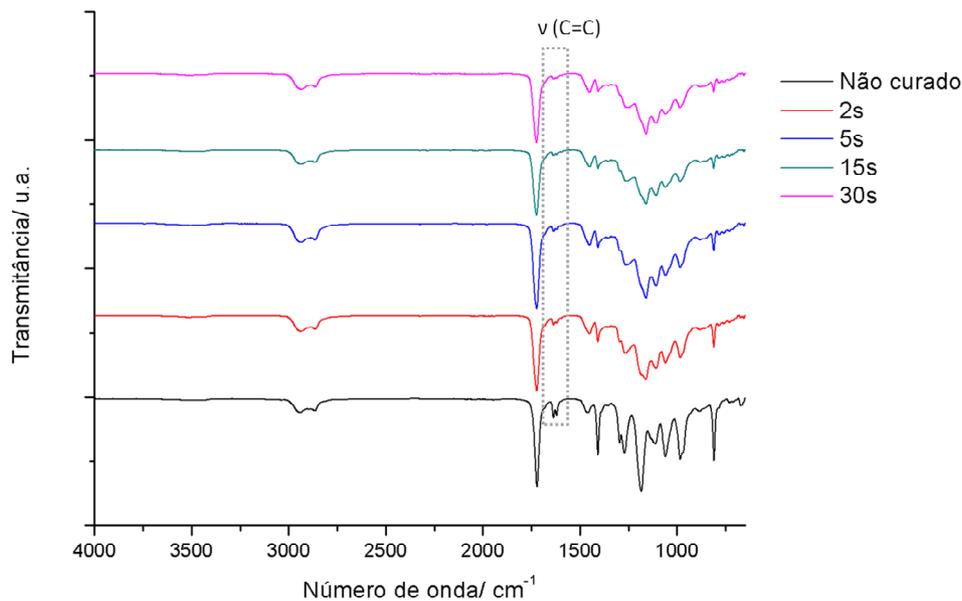


Fig. 58 Espectros FTIR obtidos para a formulação UV_01, com as amostras não curada e curadas 2, 5, 15 e 30 segundos com irradiância 2000 mW·cm⁻² no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm⁻¹.

Comparando os espectros obtidos para amostras curadas da formulação UV_01 com o da amostra não curada, verifica-se que existem diversas alterações químicas a ocorrer durante a cura. Tal deve-se ao facto de a cura desta formulação ocorrer em simultâneo com a polimerização, ou seja, enquanto o espectro da amostra não curada consiste, possivelmente, na sobreposição dos espectros do monómero e do oligómero (ver Anexo III), os espectros das amostras curadas representam o polímero formado durante a cura. As bandas correspondentes à quebra de ligações duplas que ocorre com a cura podem também ser identificadas, a 1630 cm⁻¹, como assinalado na Fig. 58.

Na Fig. 59 encontram-se os resultados obtidos através da análise FTIR da formulação UV_04.

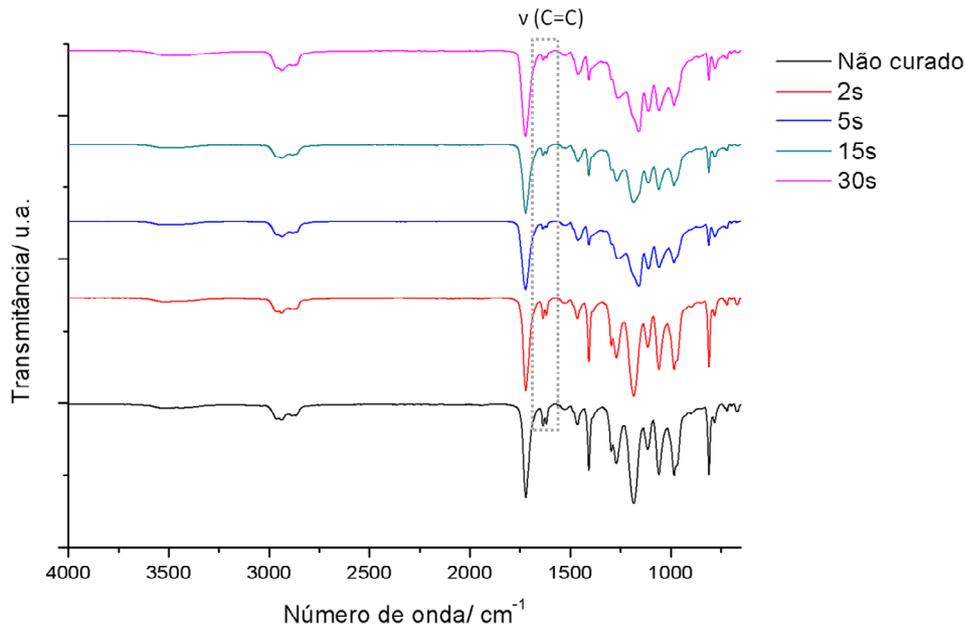


Fig. 59 Espectros FTIR obtidos para a formulação UV_04, com as amostras não curada e curadas 2, 5, 15 e 30 segundos com irradiância $2000 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm^{-1} .

Pela análise dos espectros obtidos para a formulação UV_04, verifica-se um comportamento idêntico ao descrito para a formulação UV_01. Contudo, observa-se que o espectro obtido com a amostra curada 2 segundos é muito semelhante ao obtido para a amostra não curada, pelo que este período de exposição não é suficiente para promover alterações visíveis nesta formulação. É possível também verificar que, após 2 segundos de cura, praticamente não são detetadas alterações nos espectros de FTIR, pelo que as modificações que ocorrem nas amostras para tempos de exposição superiores podem consistir em rearranjos de cadeias. Estes resultados sugerem, mais uma vez, a influência da funcionalidade dos oligómeros: a formulação UV_01 é constituída por um oligómero trifuncional, o que sugere que a cura ocorra mais rapidamente do que na formulação UV_04, que possui oligómero bifuncional. No entanto, uma vez que a quantidade de oligómero nas duas formulações não é a mesma, a comparação não pode ser efetiva.

3.2.3. Discussão global

O objetivo inicial deste estudo passou pelo desenvolvimento de um método para avaliação e determinação do grau de cura deste tipo de formulações.

Ao longo do trabalho, foram estudadas por foto-DSC formulações de diferentes bases curáveis via UV, bem como a influência de fatores como a irradiância emitida pelo equipamento e o tempo de exposição à radiação no seu grau de cura. Apesar das limitações encontradas, foi possível observar uma evolução positiva da cura com o aumento de cada um destes parâmetros.

Não obstante, de forma a ultrapassar as limitações impostas pela análise foto-DSC e complementar o estudo realizado, recorreu-se a análises de TGA para avaliar o grau de cura de uma formulação, previamente curada durante diferentes períodos de tempo para o mesmo valor de irradiância. Esta técnica é utilizada frequentemente de forma qualitativa, como técnica complementar de análise da cura de formulações poliméricas^{44, 64-66}.

Os resultados obtidos pela análise de TGA mostraram que é possível estabelecer uma relação quantitativa entre os perfis de degradação obtidos para diferentes tempos de cura, através da análise da variação de perda de massa na primeira zona de degradação. Assim, adaptando a relação tipicamente utilizada na determinação do grau de cura por DSC, foi possível determinar este parâmetro para cada uma das amostras.

Comparando os resultados obtidos por FTIR e por TGA, e relacionando estes resultados com o mecanismo de cura das formulações UV_01 e UV_04, verifica-se que a funcionalidade do oligómero também pode influenciar a cura. Nos espectros obtidos por FTIR, observa-se que a cura se inicia mais cedo na formulação UV_01, possivelmente devido ao oligómero acrílico trifuncional, que apresenta maior reatividade. No entanto, verifica-se por TGA que, para 30 segundos de exposição a radiação UV com a mesma intensidade, a formulação UV_04 apresenta maior grau de cura do que a formulação UV_01. Tal pode significar que a estrutura reticulada formada com a formulação UV_01, ao ser tridimensional, terá a sua mobilidade reduzida mais rapidamente devido ao impedimento estérico, limitando assim a reticulação entre as cadeias livres. Como estudo complementar, esta hipótese poderia ser analisada utilizando a mesma proporção de monómero e oligómero em ambas as formulações, de forma a permitir a sua comparação efetiva.

Os resultados obtidos permitiram desenvolver um novo método para determinação do grau de cura de formulações poliméricas curáveis por radiação UV na medida em que, até ao momento, não foi encontrado na literatura um método viável para essa determinação neste tipo de sistemas. Este novo método apresenta também aplicabilidade industrial, devido à sua simplicidade, relativa rapidez e grau de informação que permite obter.

Assim, este estudo permitiu desenvolver um conjunto de metodologias que permitem determinar o grau de cura de formulações 100% reativas curáveis por radiação UV, e que podem ser aplicadas a diferentes formulações. O método desenvolvido encontra-se esquematizado na Fig. 60.

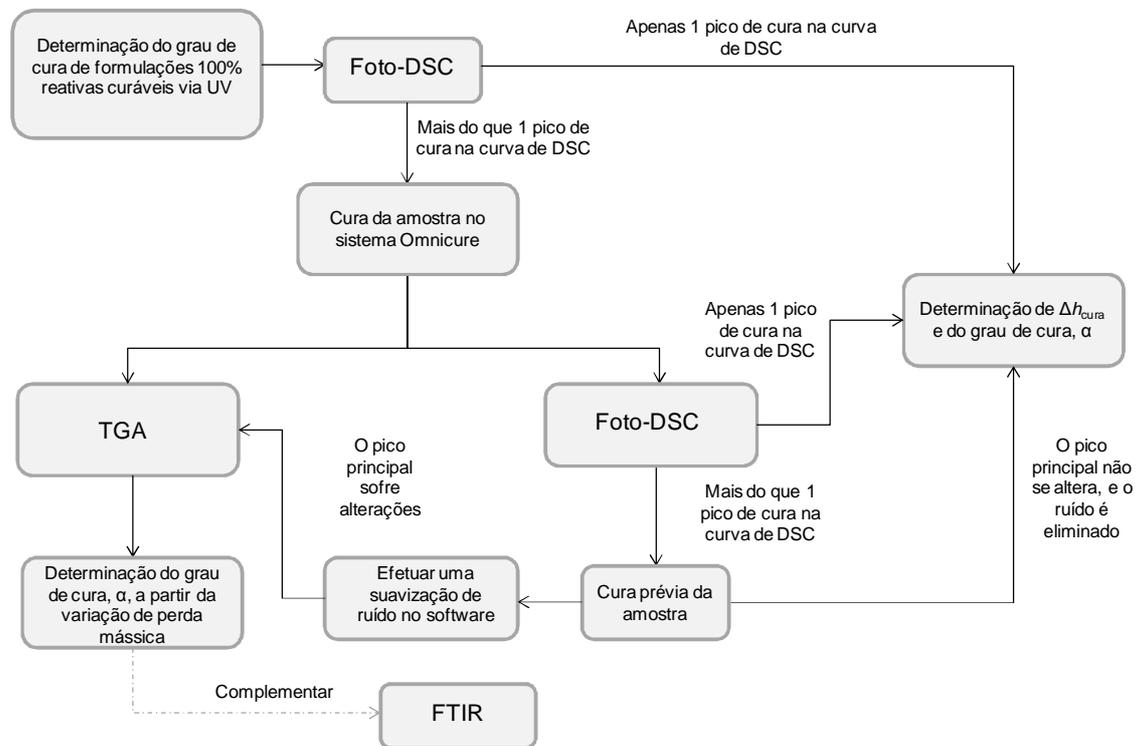


Fig. 60 Representação esquemática do conjunto de metodologias a utilizar na determinação do grau de cura de formulações 100% reativas curáveis por radiação UV.

4. Conclusões

A cura de formulações poliméricas curáveis termicamente ou por radiação UV foi estudada por diferentes técnicas de análise térmica, de forma a encontrar uma metodologia que permita a determinação do seu grau de cura. Assim, amostras das diferentes formulações, curadas perante diferentes períodos de tempo, foram analisadas por diferentes técnicas.

Os resultados obtidos para as formulações poliméricas de base aquosa curáveis termicamente permitiram concluir que a determinação do grau de cura deste tipo de formulações não deve ser realizada recorrendo apenas a uma técnica de caracterização, mas sim a um conjunto de técnicas que se complementam. Verificou-se também que a técnica de análise térmica mais utilizada na literatura²³ para avaliação da cura de polímeros termoendurecíveis – a DSC – não permitiu obter resultados conclusivos na caracterização deste tipo de formulação, possivelmente devido à influência do solvente. Assim, neste estudo destacam-se a TGA e a DMA, que permitiram monitorizar a evolução da cura e, no caso da TGA, determinar o grau de cura relativo das amostras. Destaca-se também o facto de estas formulações serem termicamente instáveis em estados de cura intermédia, e adquirirem, gradualmente, estabilidade com o aumento da cura, pelo que graus de cura avançados são necessários para aplicações práticas da metodologia desenvolvida.

Atualmente, os sistemas de base aquosa destacam-se na indústria dos revestimentos, não só devido às suas propriedades físicas e químicas, mas também devido às crescentes restrições ambientais¹⁶⁻¹⁹. Estes resultados possuem assim elevado interesse de aplicação a nível industrial, na medida em que a metodologia desenvolvida permite determinar o grau de cura e assim encontrar a relação tempo/temperatura ideal para a cura completa da amostra, permitindo desta forma controlar as propriedades do revestimento formado.

No que concerne às formulações curáveis via UV, a aplicação e adaptação das técnicas de análise térmica para ao seu estudo permitiu confirmar a aplicabilidade do método desenvolvido para determinação do grau de cura relativo de formulações poliméricas de base aquosa por TGA a outro tipo de formulações. Neste caso, a realização de ensaios em triplicado permitiu concluir que estas formulações são estáveis em estados de cura intermédia, o que possibilita o controlo das propriedades

do revestimento formado a partir do tempo de exposição da amostra à radiação UV, mantendo a intensidade do feixe.

O grau de cura de formulações curáveis por radiação UV pode também ser determinado por foto-DSC, a partir dos valores de entalpia de cura determinados. Contudo, os resultados obtidos sugerem a necessidade de um tratamento prévio de cura da amostra, de forma a garantir a existência de um único pico de cura na curva de foto-DSC. Este tratamento deve consistir na irradiação da amostra durante o tempo mínimo necessário para obter um único pico de cura, o que permite obter um valor de entalpia de cura de referência.

As formulações poliméricas 100% reativas curáveis por radiação UV encontram-se amplamente estudadas na literatura, devido, em grande parte, à simplicidade e rapidez do processo de cura^{15, 54, 62-63, 67-72}. No entanto, na pesquisa realizada não foi encontrado um método efetivo para determinação do grau de cura deste tipo de formulações usando a TGA. O método aqui desenvolvido permite determinar o grau de cura destas formulações relativamente a uma amostra não curada, o que nem sempre é possível por foto-DSC.

Os resultados obtidos permitem concluir que os objetivos do trabalho foram atingidos, uma vez que foi possível o estudo da cura de diferentes tipos de formulações poliméricas através de diferentes técnicas de análise térmica. Adicionalmente, a análise química realizada permitiu complementar os resultados obtidos.

Com este trabalho foi possível ir além da aplicabilidade dos métodos descritos na literatura e desenvolver metodologias para a determinação do grau de cura de formulações poliméricas de base aquosa curáveis termicamente e de formulações 100% reativas curáveis por radiação UV.

5. Referências

1. Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod: Paris, 2014.
2. Challa, G. *Polymer chemistry: an introduction*. Prentice Hall: 1993.
3. Moad, G.; Solomon, D. H. *The chemistry of radical polymerization*. Elsevier: 2005.
4. Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of radical polymerization*. Wiley Online Library: 2002.
5. Rickerby, D. S.; Matthews, A. *Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering*. Blackie. Chapman and Hall: 1991.
6. Veters, H.; Schulz, A.; Mayr, P.; Saunders, S. Characterization and properties of hard coatings; international standardization efforts. *Surf. Coat. Technol.* **1996**, *86*, 345-350.
7. Kurth, T. M.; Kurth, R. A.; Turner, R. B.; Kreifels, L. P. Method of producing a bio-based carpet material. Google Patents: 2009.
8. Bordado, J. C. M. Polímeros/ Aplicações actuais e futuras. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* 1986, p 1.
9. Mya, K. Y.; He, C.; Huang, J.; Xiao, Y.; Dai, J.; Siow, Y. P. Preparation and thermomechanical properties of epoxy resins modified by octafunctional cubic silsesquioxane epoxides. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42* (14), 3490-3503.
10. May, C. A. Introduction to epoxy resins. In *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, May, C. A., Ed. 1988; pp 1-8.
11. Ramírez, C.; Rico, M.; Torres, A.; Barral, L.; López, J.; Montero, B. Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (10), 3035-3045.
12. Riaz, U.; Nwaoha, C.; Ashraf, S. Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77* (4), 743-756.
13. Subramani, S.; Lee, J.; Cheong, I.; Kim, J. Synthesis and characterization of water-borne crosslinked silylated polyurethane dispersions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98* (2), 620-631.
14. Wang, C.-S.; Shieh, J.-Y. Synthesis and properties of epoxy resins containing bis (3-hydroxyphenyl) phenyl phosphate. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36* (3), 443-452.

15. Decker, C.; Masson, F.; Schwalm, R. Dual-Curing of Waterborne Urethane-Acrylate Coatings by UV and Thermal Processing. *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288* (1), 17-28.
16. Schlesing, W.; Buhk, M.; Osterhold, M. Dynamic mechanical analysis in coatings industry. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *49* (3), 197-208.
17. Kim, B. K.; Lee, J. C. Waterborne polyurethanes and their properties. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34* (6), 1095-1104.
18. Cakić, S. M.; Ristić, I. S.; Ristić, O. Z. Thermal Analysis of Polyurethane Dispersions Based on Different Polyols. In *Polyurethane*, Zafar, F.; Sharmin, E., Eds. 2012.
19. Yeh, J.-M.; Yao, C.-T.; Hsieh, C.-F.; Lin, L.-H.; Chen, P.-L.; Wu, J.-C.; Yang, H.-C.; Wu, C.-P. Preparation, characterization and electrochemical corrosion studies on environmentally friendly waterborne polyurethane/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (10), 3046-3056.
20. Horie, K.; Barón, M.; Fox, R.; He, J.; Hess, M.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kubisa, P.; Maréchal, E.; Mormann, W. Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003). *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76* (4), 889-906.
21. Tillet, G.; Boutevin, B.; Ameduri, B. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (2), 191-217.
22. Cheng, S. Z. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Polymers and Plastics*. Elsevier: 2002; Vol. 3.
23. Hardis, R.; Jessop, J. L. P.; Peters, F. E.; Kessler, M. R. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA. *Composites Part A* **2013**, *49*, 100-108.
24. Menard, K. P. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. CRC press: 2008.
25. Achilias, D. S.; Karabela, M. M.; Varkopoulou, E. A.; Sideridou, I. D. Cure kinetics study of two epoxy systems with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2012**, *49* (8), 630-638.
26. Gotro, J. Thermoset Characterization Part 4: Introduction to Gelation. <http://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-4-introduction-gelation/> (acedido 22 Abr 2015).

27. Kamal, M.; Sourour, S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym. Eng. Sci.* **1973**, *13* (1), 59-64.
28. Decker, C. Kinetic study and new applications of UV radiation curing. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23* (18), 1067-1093.
29. McIlhagger, A.; Brown, D.; Hill, B. The development of a dielectric system for the on-line cure monitoring of the resin transfer moulding process. *Composites Part A* **2000**, *31* (12), 1373-1381.
30. Kim, H. G.; Lee, D. G. Dielectric cure monitoring for glass/polyester prepreg composites. *Compos. Struct.* **2002**, *57* (1), 91-99.
31. Hussain, F.; Chen, J.; Hojjati, M. Epoxy-silicate nanocomposites: cure monitoring and characterization. *Mater. Sci. Eng., A* **2007**, *445*, 467-476.
32. Vašková, H.; Křesálek, V. In *Raman spectroscopy of epoxy resin crosslinking*, Proceedings of the 13th WSEAS international conference on automatic control, modeling and simulation (ACMOS 2011), 2011; pp 357-361.
33. Merad, L.; Cochez, M.; Margueron, S.; Jauchem, F.; Ferriol, M.; Benyoucef, B.; Bourson, P. In-situ monitoring of the curing of epoxy resins by Raman spectroscopy. *Polym Test* **2009**, *28* (1), 42-45.
34. Sernek, M.; Kamke, F. A. Application of dielectric analysis for monitoring the cure process of phenol formaldehyde adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2007**, *27* (7), 562-567.
35. Kim, H.; Char, K. Dielectric changes during the curing of epoxy resin based on the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with diamine. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**.
36. Sichina, W. Characterization of epoxy resins using DSC. In *Thermal Analysis Application Note*. Perkin Elmer Instruments, Norwalk, 2000.
37. Acha, B. A.; Carlsson, L. A. Evaluation of cure state of vinylester resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127* (6), 4777-4784.
38. Morancho, J.; Cadenato, A.; Ramis, X.; Fernández-Francos, X.; Salla, J. Thermal curing and photocuring of an epoxy resin modified with a hyperbranched polymer. *Thermochim. Acta* **2010**, *510* (1), 1-8.
39. Bodansky, D. *Nuclear energy: principles, practices, and prospects*. Springer: 2007.
40. Min, B.-G.; Stachurski, Z.; Hodgkin, J. Cure kinetics of elementary reactions of a DGEBA/DDS epoxy resin: 1. Glass transition temperature versus conversion. *Polymer* **1993**, *34* (23), 4908-4912.

41. Gabbott, P. *Principles and applications of thermal analysis*. John Wiley & Sons: 2008.
42. Menczel, J. D.; Prime, R. B. *Thermal analysis of polymers, fundamentals and applications*. John Wiley & Sons: 2009.
43. Brown, M. E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. Springer: 2001; Vol. 1.
44. Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (10), 1068-1133.
45. Fabris, H. Thermal and oxidative stability of urethanes. *Adv. Urethane. Sci. Tec.* **1978**, *6*, 173-196.
46. McCrum, N.; Read, B.; Williams, G. *Anelastic and dielectric effects in solid polymers*. New York: Dover: 1991.
47. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 2005; p 500.
48. Cañavate, J.; Colom, X.; Pagès, P.; Carrasco, F. Study of the curing process of an epoxy resin by FTIR spectroscopy. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2000**, *39* (5), 937-943.
49. Turrell, G.; Gardiner, D.; Graves, P. *Practical Raman Spectroscopy*. 1989.
50. Luiz, B. K. M.; Amboni, R. D. M. C.; Prates, L. H. M.; Roberto Bertolino, J.; Pires, A. T. N. Influence of drinks on resin composite: Evaluation of degree of cure and color change parameters. *Polym Test* **2007**, *26* (4), 438-444.
51. Osaka, K.; Kasai, A.; Kosaka, T.; Sawada, Y. In *Cure monitoring of UV polymers by Raman spectroscopy*, 16th International Conference on Composite Materials, ICCM-16 - "A Giant Step Towards Environmental Awareness: From Green Composites to Aerospace", Kyoto, Kyoto, 2007.
52. Senturia, S. D.; Sheppard Jr, N. F. *Dielectric analysis of thermoset cure*. Springer: 1986.
53. Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E.; Freeman, W. *Organic chemistry: structure and function*. WH Freeman and company New York: 2003.
54. Allen, N. S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties. *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, *100* (1), 101-107.
55. Cabreira, V.; Santana, R. C. Análise Instrumental aplicada à polímeros: Projeto UFRGS-11-2009. 2012.
56. ChemSpider. Water. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.937.html> (acedido 12 Dez 2015).

57. Urban, M. W.; Allison, C. L.; Finch, C. C.; Tatro, B. A. Interfacial studies of crosslinked urethanes: Part III. Structure-property relationships in polyester waterborne polyurethanes. *J. Coat. Technol.* **1999**, *71* (888), 75-85.
58. Wilson, T.; Fornes, R.; Gilbert, R.; Memory, J. Cross-Linked Polymers, Eds. RA Dickie, SS Labana, RS Bauer, Chap. 7. American Chemical Society, Washington DC: 1988.
59. Bilyeu, B.; Brostow, W.; Menard, K. P. Epoxy thermosets and their applications II. Thermal analysis. *J. Mater. Educ.* **2000**, *22* (4/6), 107-130.
60. White, S.; Mather, P.; Smith, M. Characterization of the cure-state of DGEBA-DDS epoxy using ultrasonic, dynamic mechanical, and thermal probes. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42* (1), 51-67.
61. Lecamp, L.; Youssef, B.; Bunel, C.; Lebaudy, P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity. *Polymer* **1997**, *38* (25), 6089-6096.
62. Ruiz, C. S. B.; Machado, L. D. B.; Vanin, J. A.; Volponi, J. E. Cure degree estimation of photocurable coatings by DSC and differential photo-calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *67* (2), 335-341.
63. Corcione, C. E.; Frigione, M.; Maffezzoli, A.; Malucelli, G. Photo-DSC and real time-FT-IR kinetic study of a UV curable epoxy resin containing o-Boehmites. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (7), 2010-2023.
64. Sichina, W. Characterization of polymers using TGA. In *Perkin Elmer*, 2001.
65. Zhan, X.; Liu, H.; Zhang, J.; Cheng, J.; Lin, X. Comparative study of silicone resin cured with a linear and a branched cross-linking agent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (11), 4254-4262.
66. Mustata, F.; Ioan, B. Multifunctional formaldehyde resins as curing agent for epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115* (3), 1787-1796.
67. Mohseni, M.; Bastani, S.; Jannesari, A. Effects of silane precursors on curing behavior of UV-curable hybrid coatings: A photo-DSC study. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *119* (1), 515-526.
68. Zhang, Y.; Asif, A.; Shi, W. Highly branched polyurethane acrylates and their waterborne UV curing coating. *Prog. Org. Coat.* **2011**, *71* (3), 295-301.
69. Castell, P.; Wouters, M.; Fischer, H. Kinetic studies of a UV-curable powder coating using photo-DSC, real-time FTIR and rheology. *J. Coating. Tech. Res.* **2007**, *4* (4), 411-423.

70. Cui, J.; Yu, G.; Pan, C. A novel UV-curable epoxy acrylate resin containing arylene ether sulfone linkages: Preparation, characterization, and properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (22).
71. Park, Y.-J.; Lim, D.-H.; Kim, H.-J.; Park, D.-S.; Sung, I.-K. UV-and thermal-curing behaviors of dual-curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2009**, *29* (7), 710-717.
72. Xu, H.; Qiu, F.; Wang, Y.; Wu, W.; Yang, D.; Guo, Q. UV-curable waterborne polyurethane-acrylate: preparation, characterization and properties. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *73* (1), 47-53.

Anexo I Resultados obtidos por TGA, para formulações curáveis termicamente

Nesta secção podem ser encontradas as curvas de TGA e primeira derivada referentes aos ensaios realizados para as formulações Impranil® DLN, Permutex® RU-4049 e Sancure® 12929, assim como a determinação da perda de massa que ocorre entre 20 e 300 °C.

a) Impranil® DLN

i. Amostras não curadas

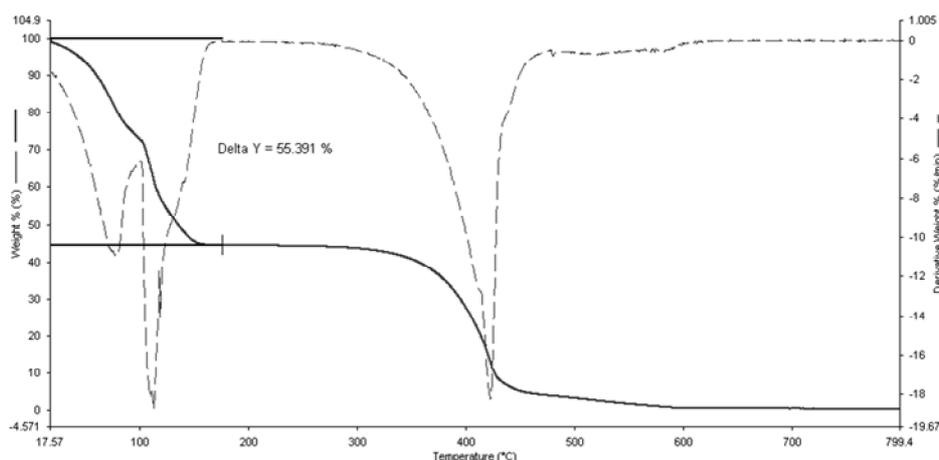


Fig. 61 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN não curada, com determinação da perda mássica.

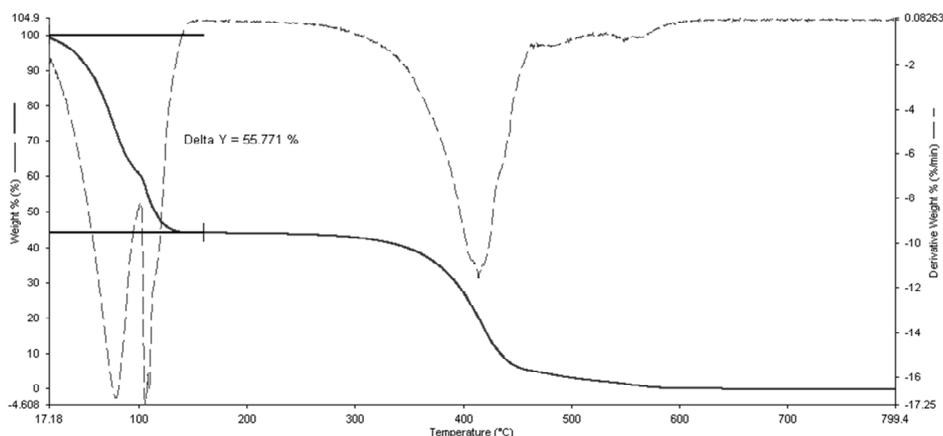


Fig. 62 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN não curada, com determinação da perda mássica.

ii. Amostras curadas 5 minutos a 130 °C

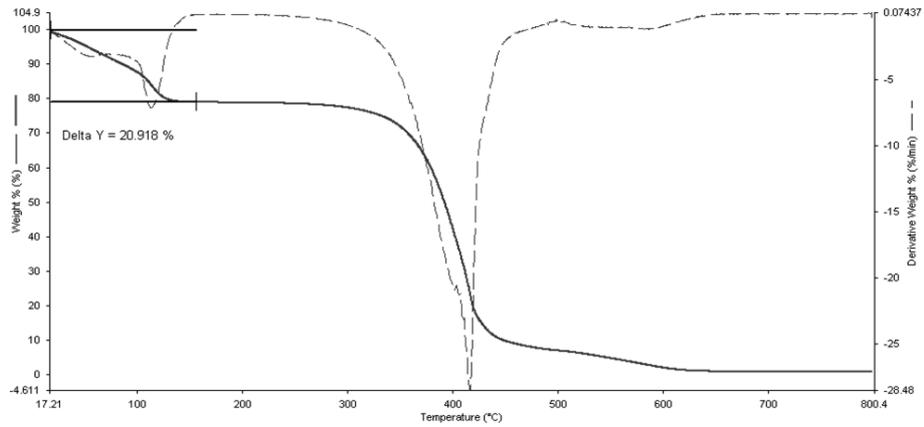


Fig. 63 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 5 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

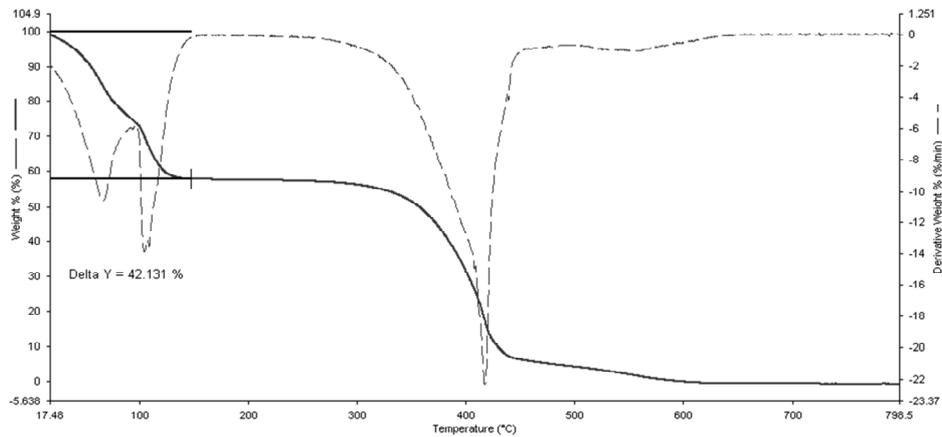


Fig. 64 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 5 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

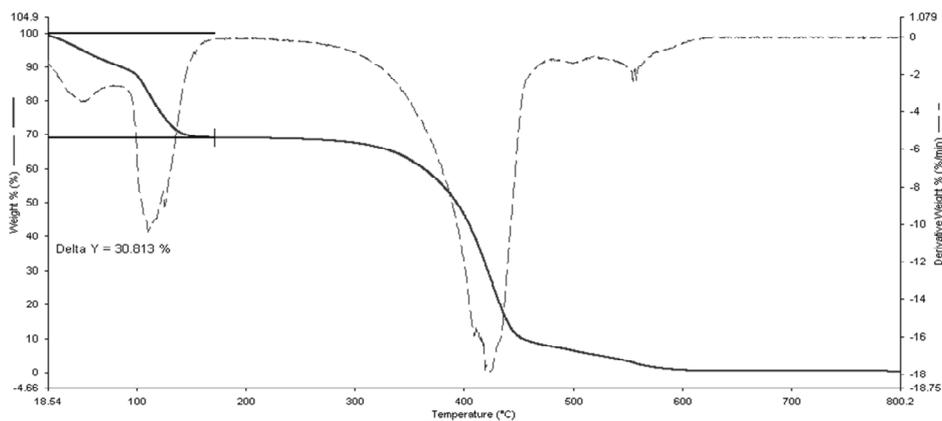


Fig. 65 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 5 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

iii. Amostras curadas 10 minutos a 130 °C

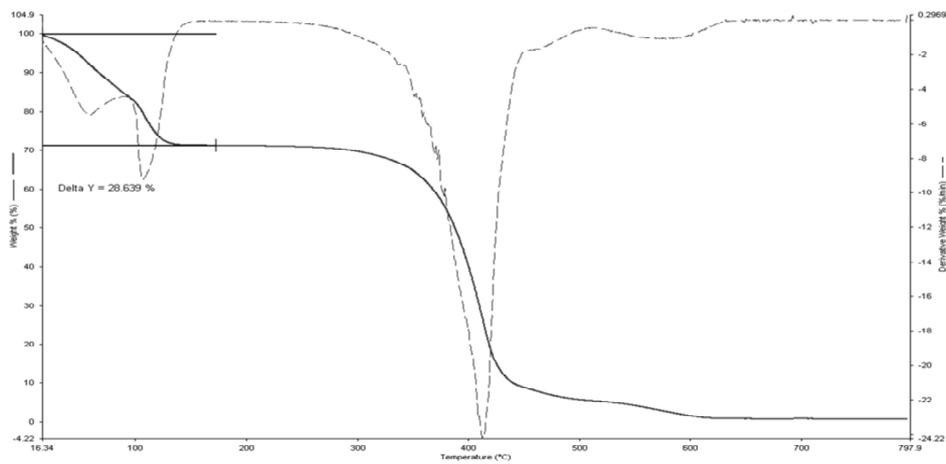


Fig. 66 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 10 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

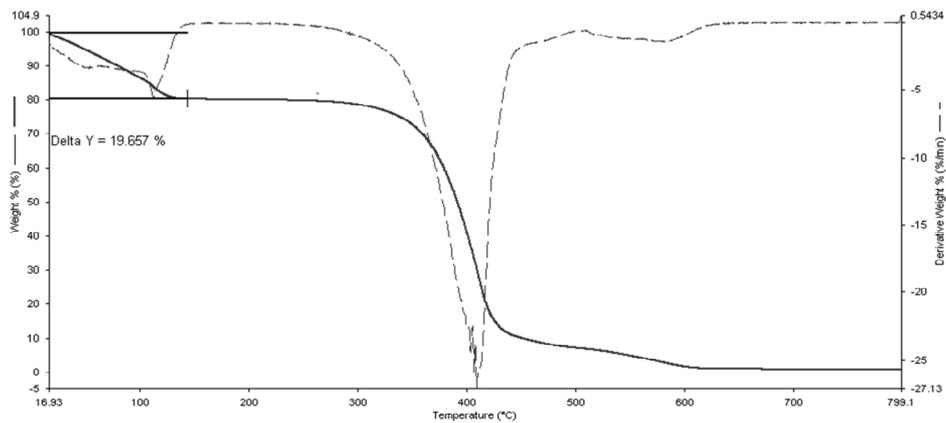


Fig. 67 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 10 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

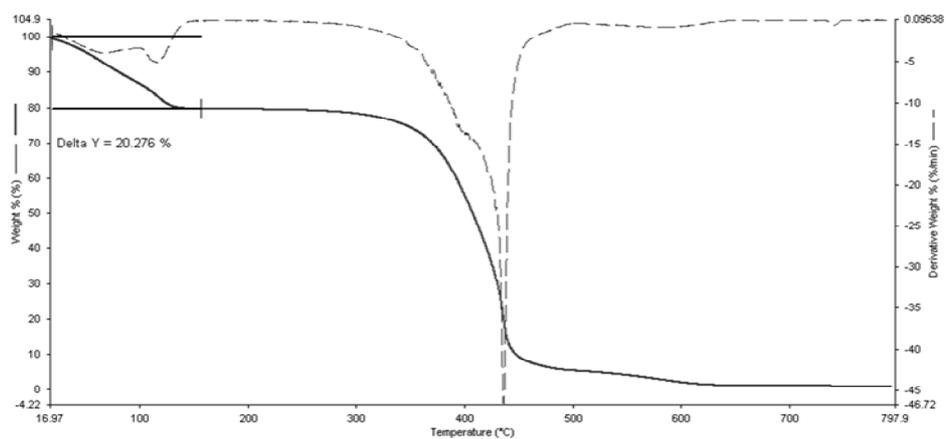


Fig. 68 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 10 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

iv. Amostra curada 20 minutos a 130 °C

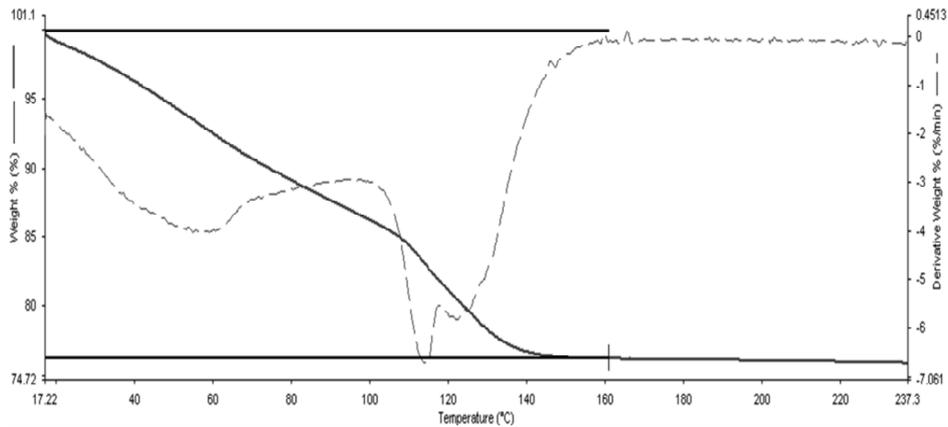


Fig. 69 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 20 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

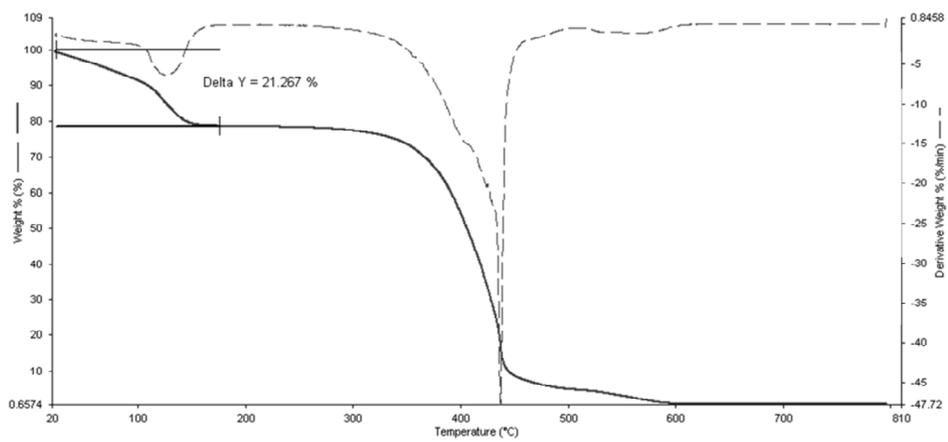


Fig. 70 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 20 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

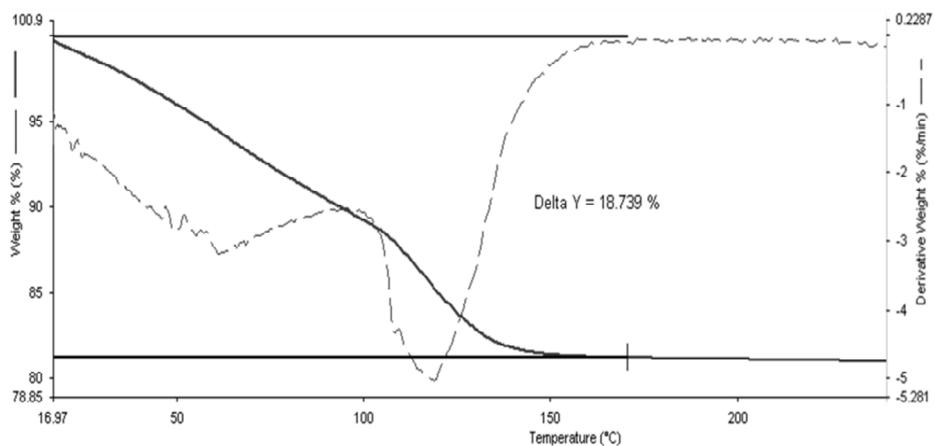


Fig. 71 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 20 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

v. Amostra curada 30 minutos a 130 °C

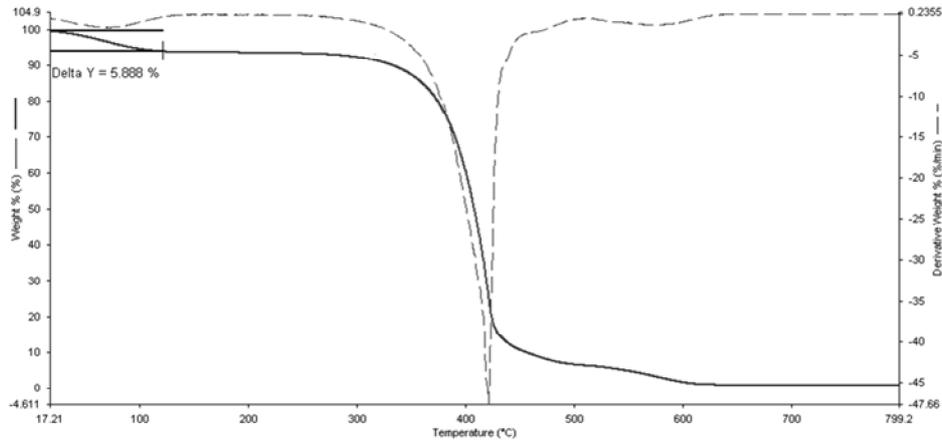


Fig. 72 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 30 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

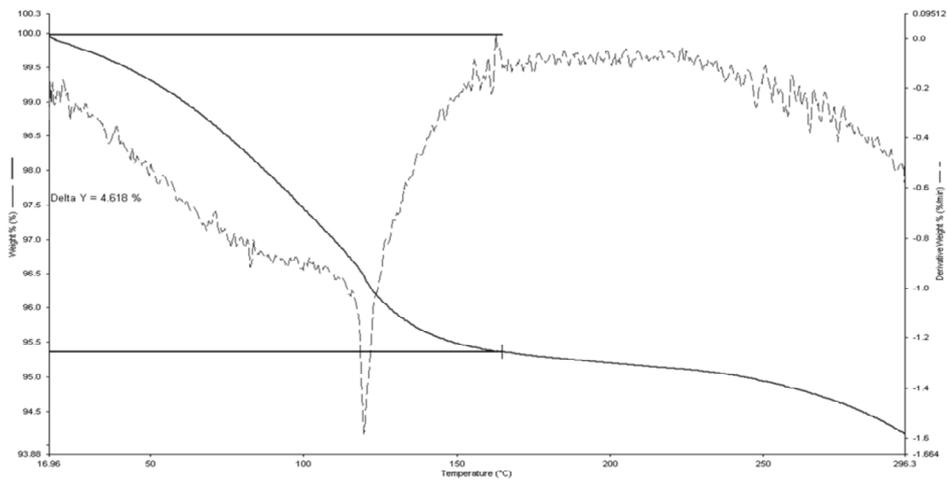


Fig. 73 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 30 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

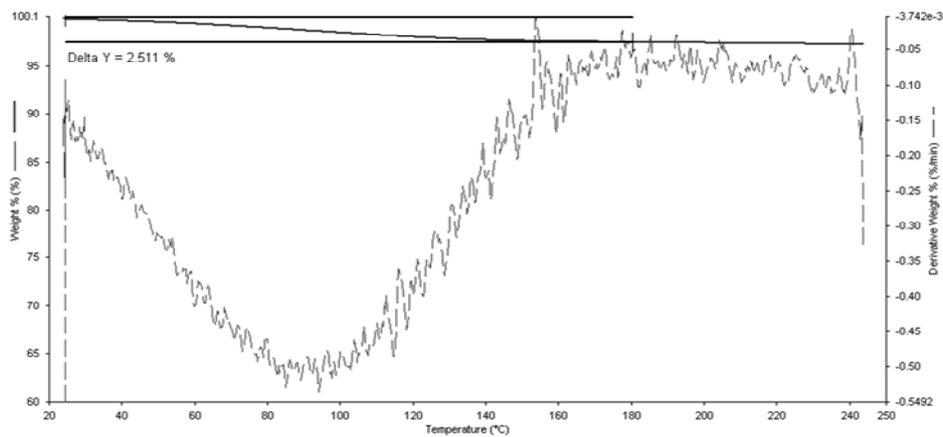


Fig. 74 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 30 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

vi. Amostras curadas 40 minutos a 130 °C

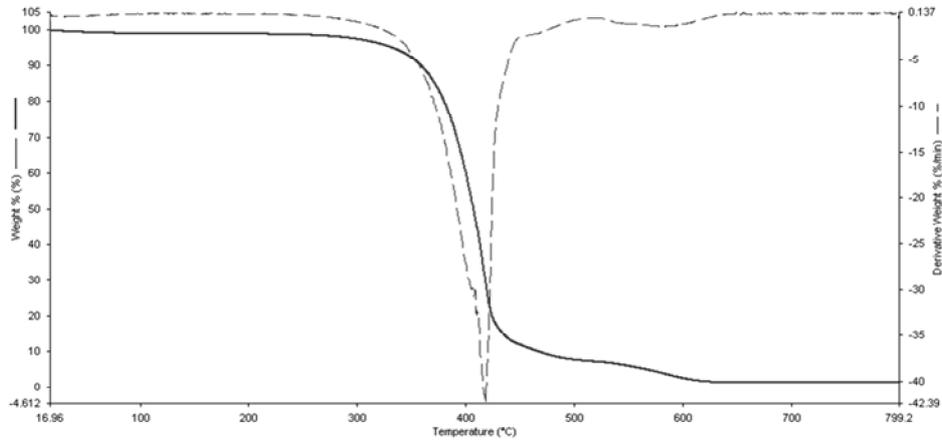


Fig. 75 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 40 minutos a 130 °C.

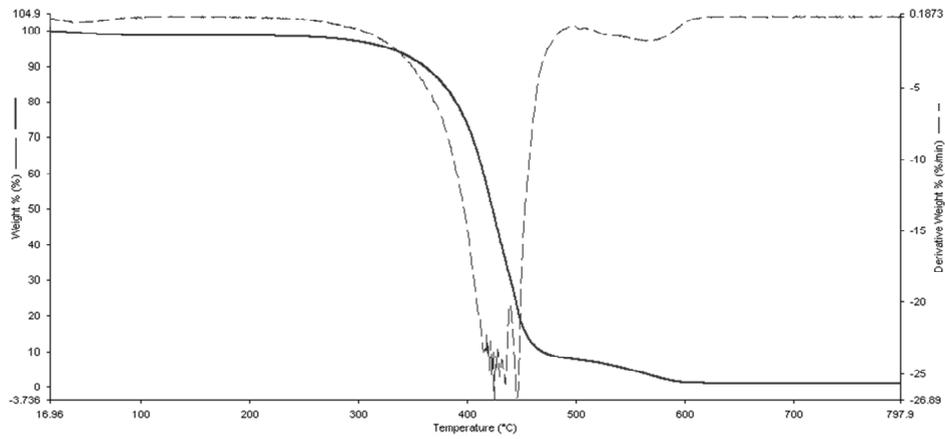


Fig. 76 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 40 minutos a 130 °C.

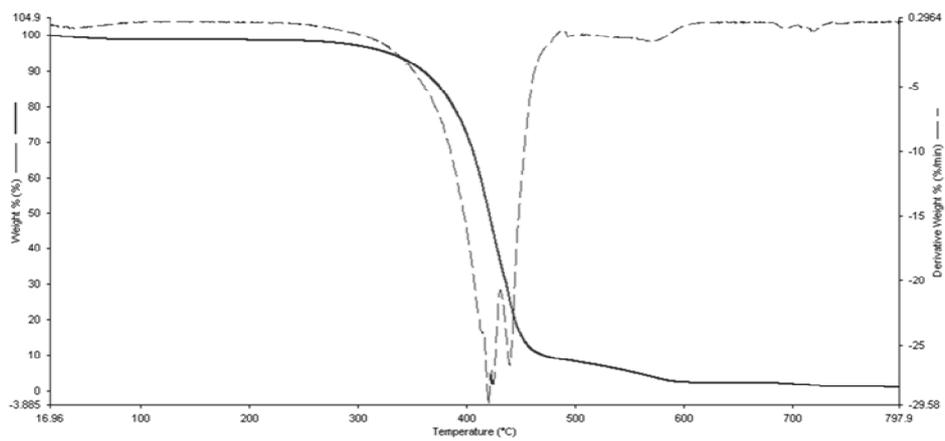


Fig. 77 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação Impranil® DLN curada 40 minutos a 130 °C.

b) Permutex® RU-4049

i. Amostra não curada

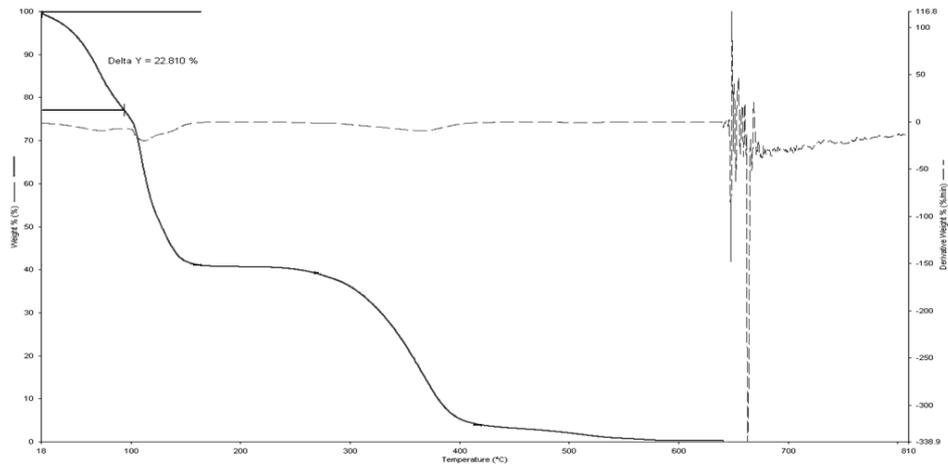


Fig. 78 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Permutex® RU_4049 não curada, com determinação da perda mássica.

ii. Amostra curada 5 minutos a 130 °C

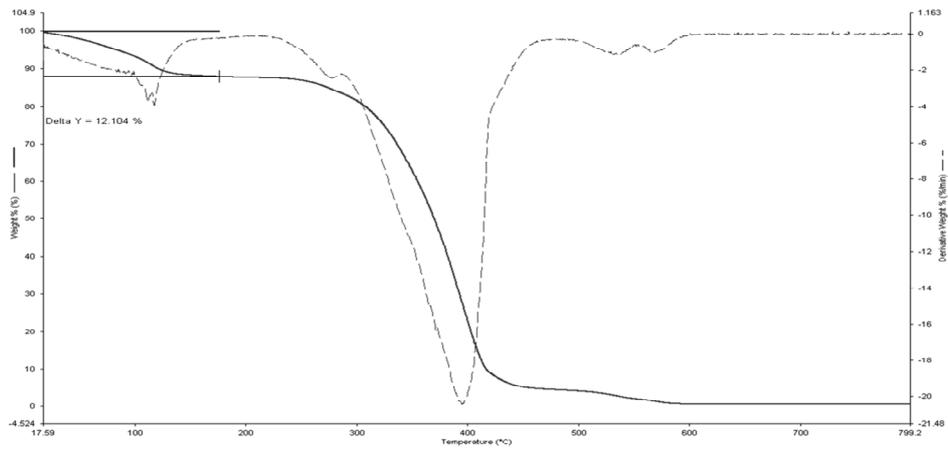


Fig. 79 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Permutex® RU_4049 curada 5 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

iii. Amostra curada 10 minutos a 130 °C

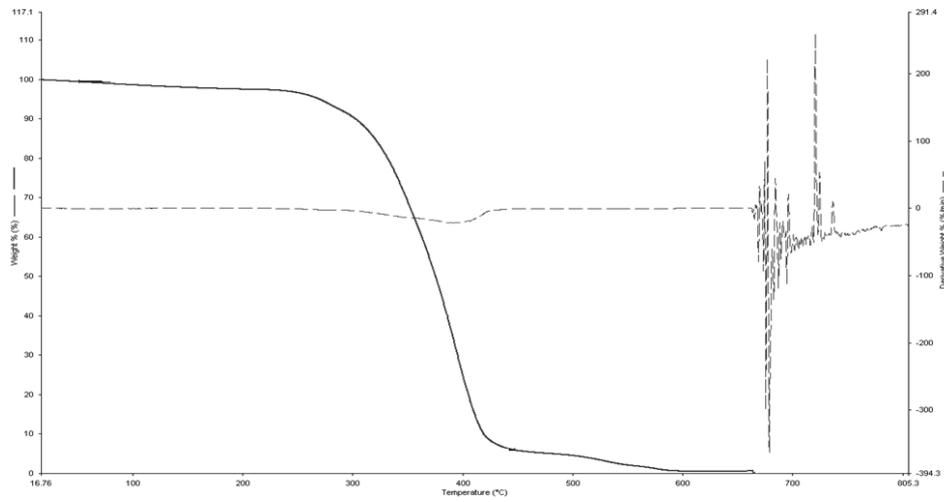


Fig. 80 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Permutex® RU_4049 curada 10 minutos a 130 °C.

iv. Amostra curada 2 horas a 130 °C

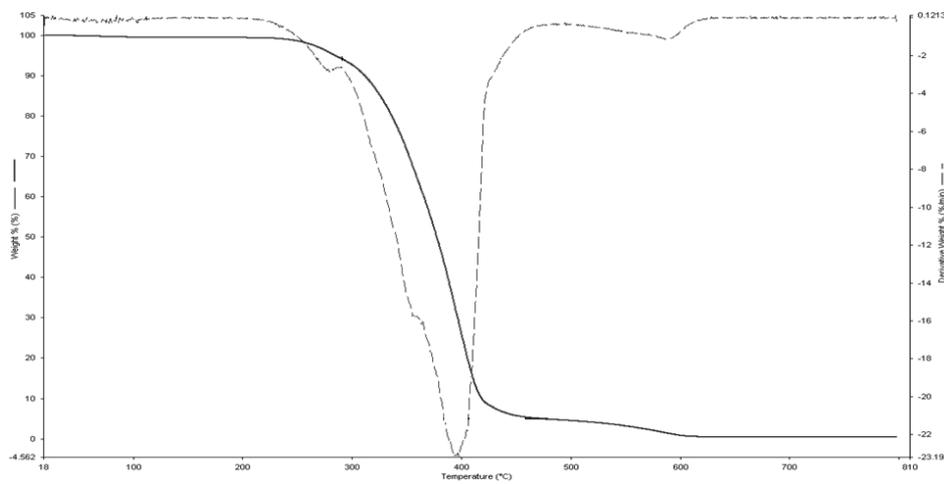


Fig. 81 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Permutex® RU_4049 curada 2 horas a 130 °C.

c) Sancure® 12929

i. Amostra não curada

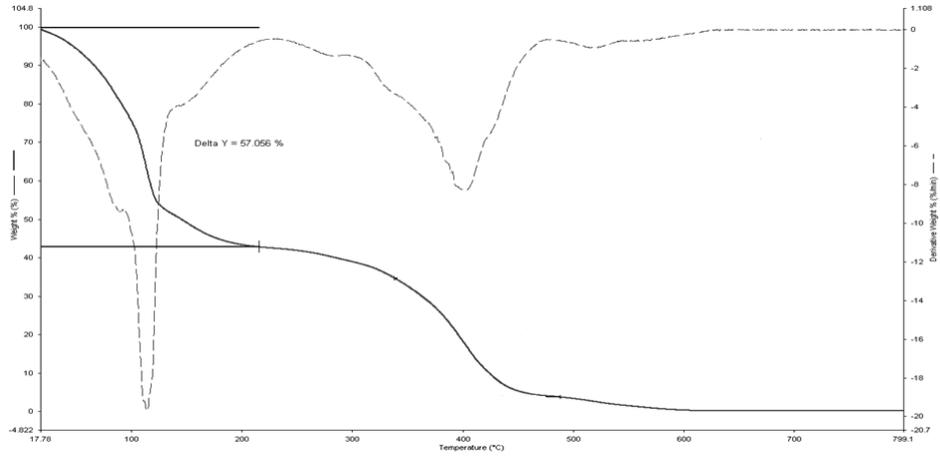


Fig. 82 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Sancure® 12929 não curada, com determinação da perda mássica.

ii. Amostra curada 5 minutos a 130 °C

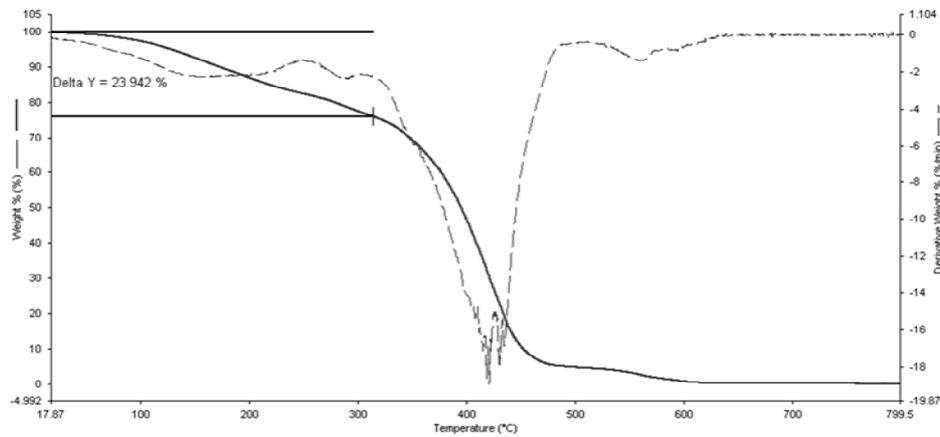


Fig. 83 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Sancure® 12929 curada 5 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

iii. Amostra curada 10 minutos a 130 °C

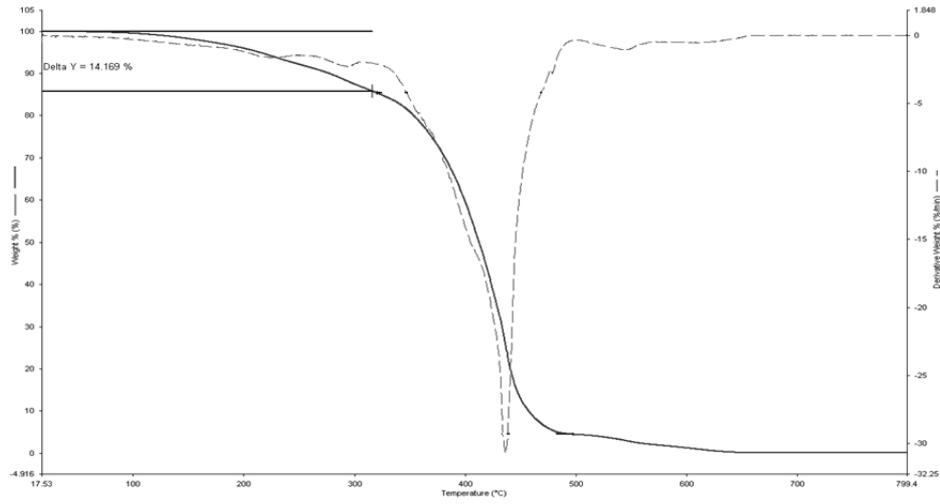


Fig. 84 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Sancure® 12929 curada 10 minutos a 130 °C, com determinação da perda mássica.

iv. Amostra curada 2 horas a 130 °C

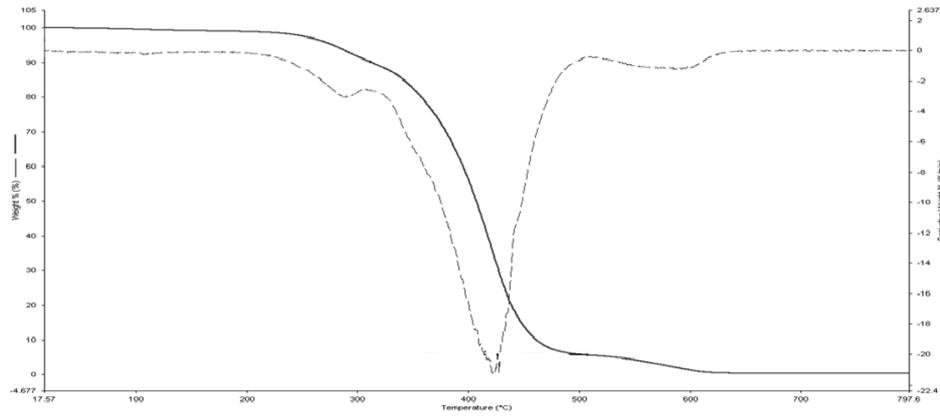


Fig. 85 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtida para a formulação Sancure® 12929 curada 2 horas a 130 °C.

Anexo II Resultados obtidos por TGA, para formulações curáveis por radiação UV

Nesta secção podem ser encontradas as curvas de TGA e primeira derivada referentes aos ensaios realizados para a formulação UV_01 e para as repetições de ensaios realizadas para a formulação UV_04.

a) Formulação UV_04

i. Amostras não curadas

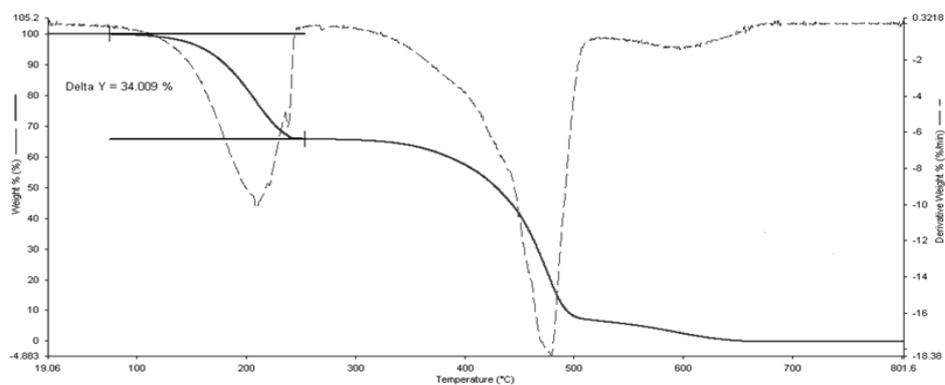


Fig. 86 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 não curadas, com determinação da perda de massa.

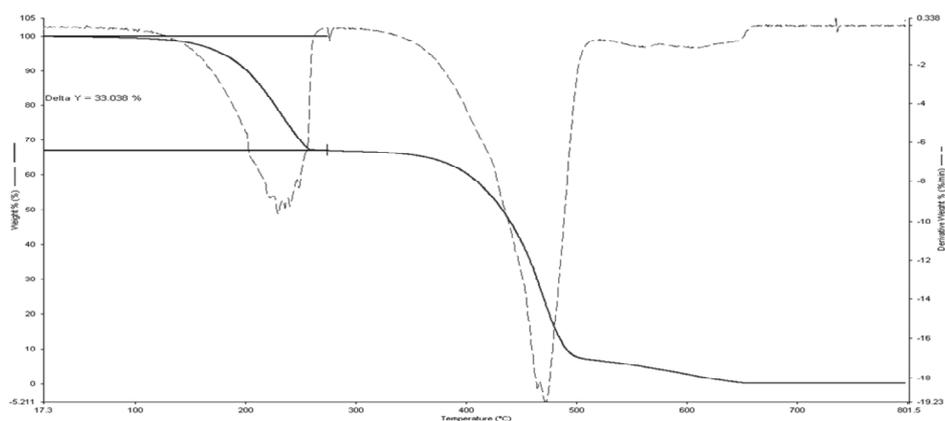


Fig. 87 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 não curadas, com determinação da perda de massa.

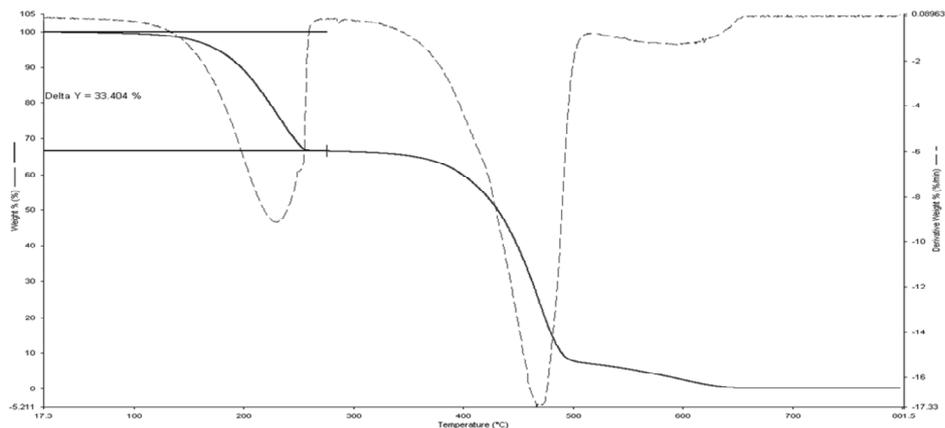


Fig. 88 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação UV_04 não curadas, com determinação da perda de massa.

ii. Amostras curadas 2 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

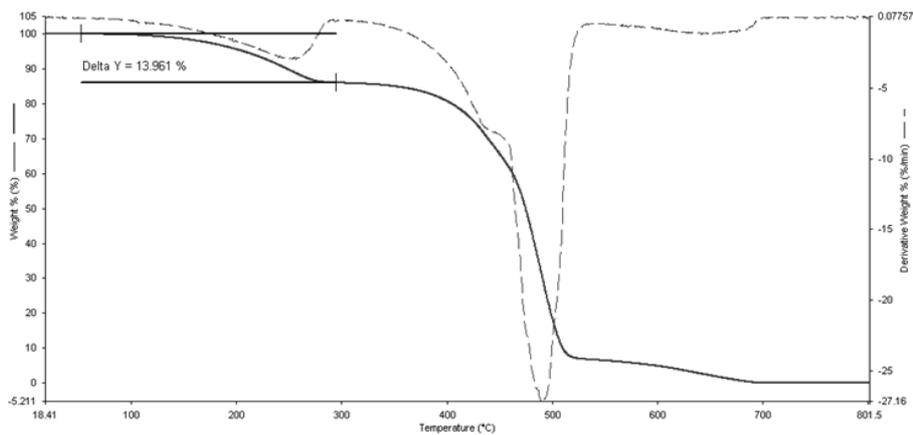


Fig. 89 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 2 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

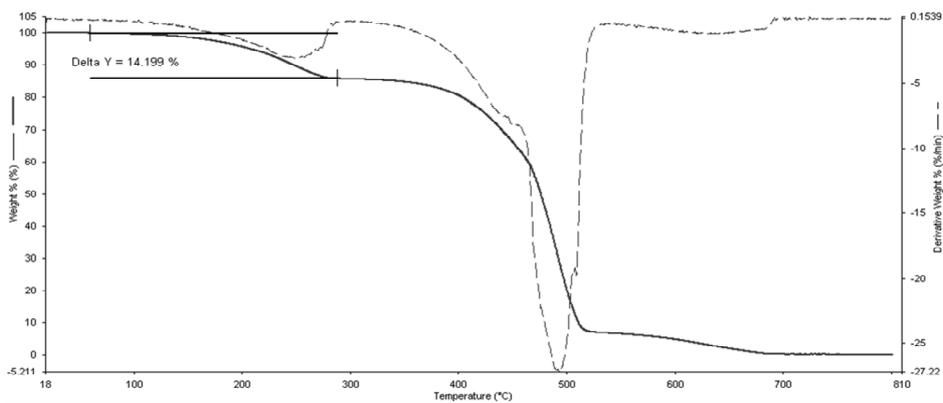


Fig. 90 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 2 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

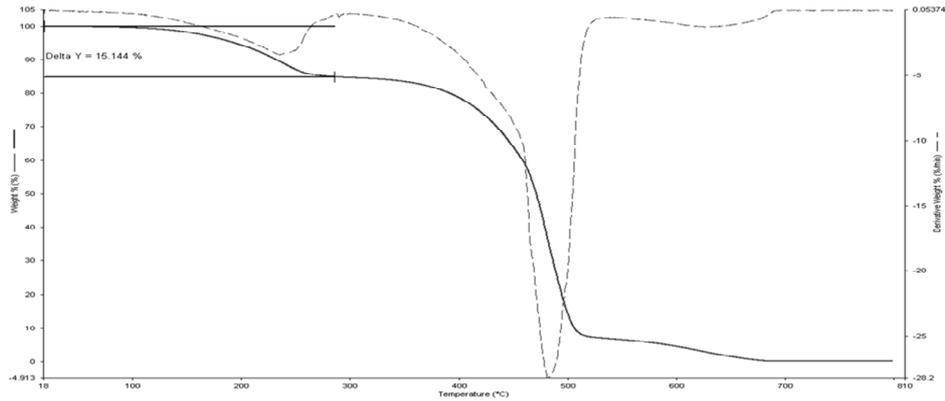


Fig. 91 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 2 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

iii. Amostras curadas 3 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

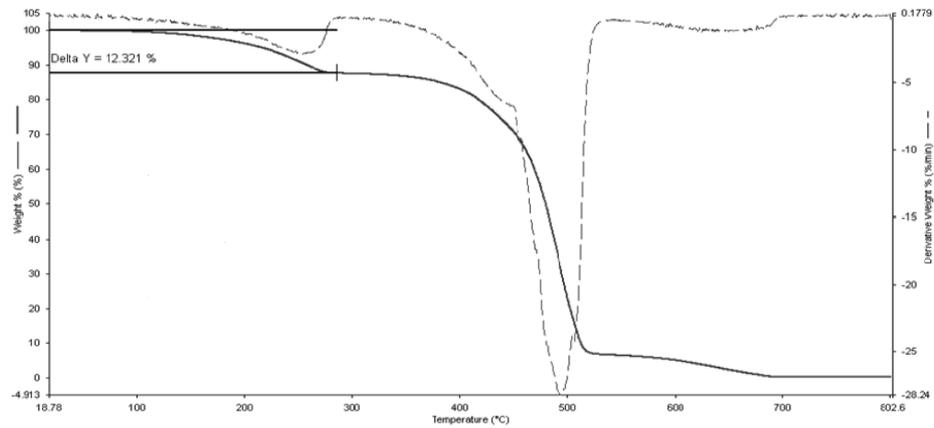


Fig. 92 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 3 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

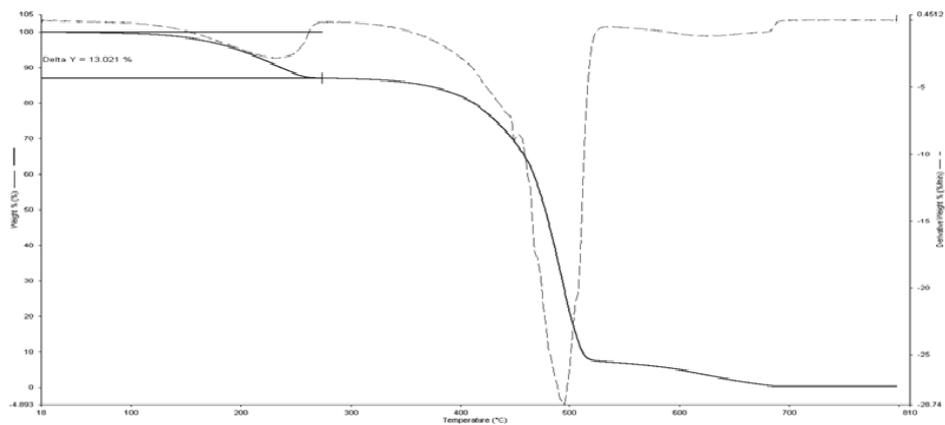


Fig. 93 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 3 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

iv. Amostras curadas 5 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

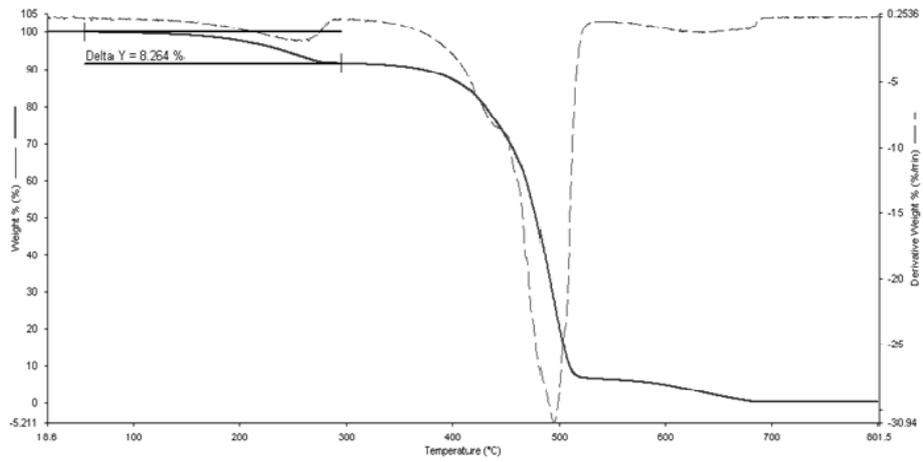


Fig. 94 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 5 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

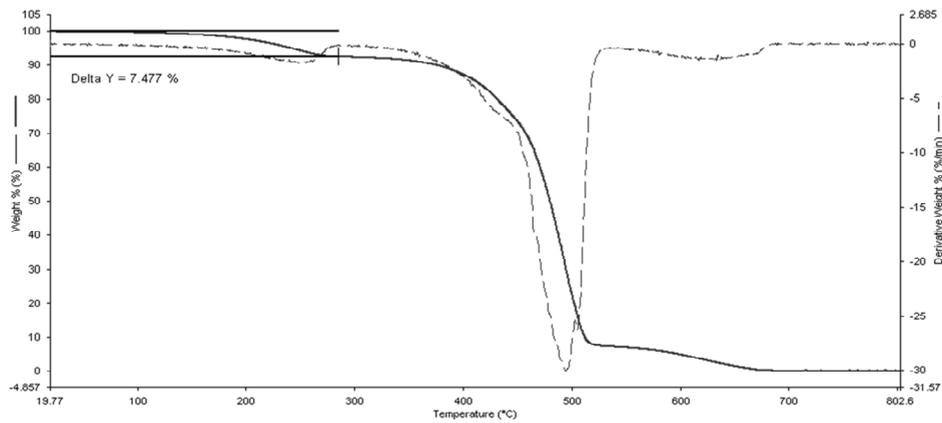


Fig. 95 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 5 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

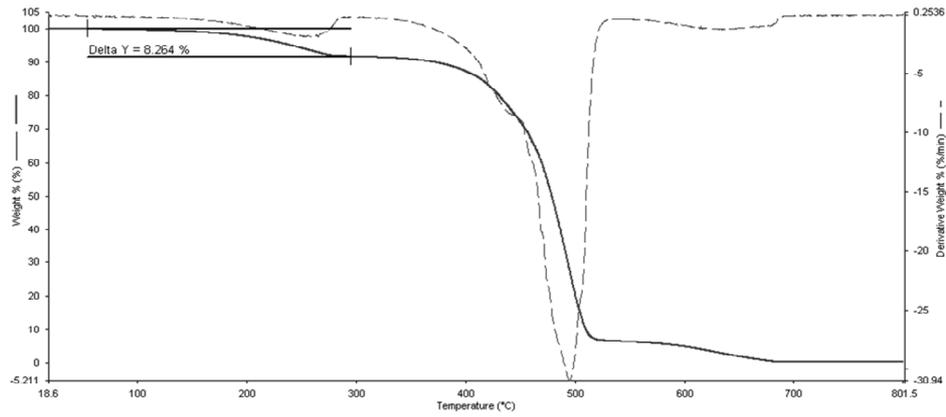


Fig. 96 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 5 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

v. Amostras curadas 10 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

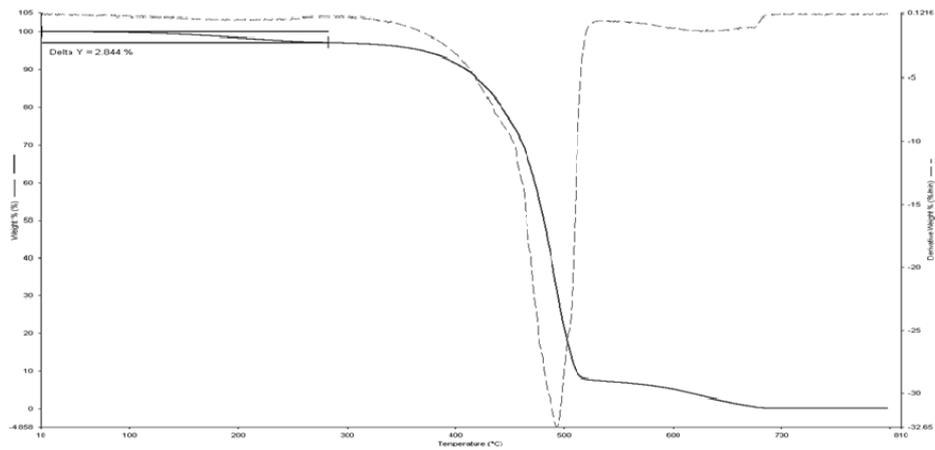


Fig. 97 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 10 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

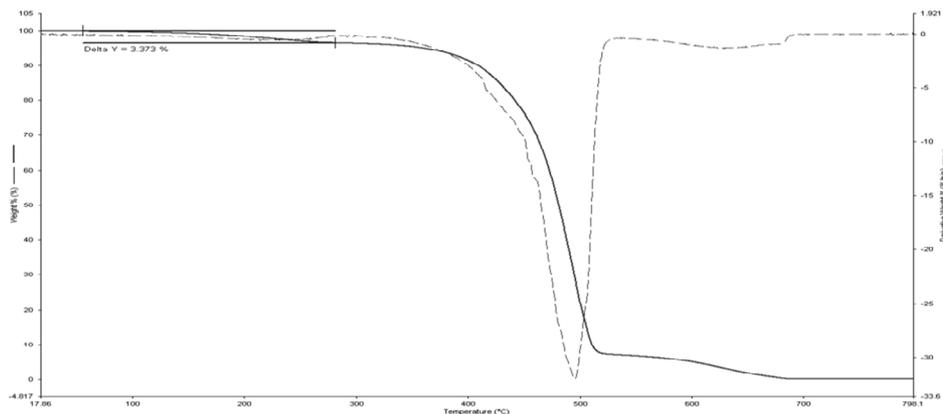


Fig. 98 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 10 segundos com irradiância 2000 mW/cm^2 , com determinação da perda de massa.

vi. Amostras curadas 15 segundos com irradiância 2000 mW/cm^2

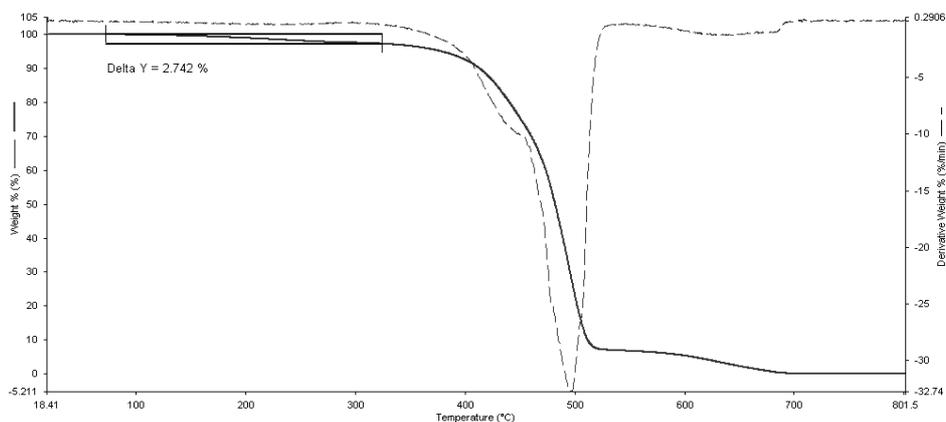


Fig. 99 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 15 segundos com irradiância 2000 mW/cm^2 , com determinação da perda de massa.

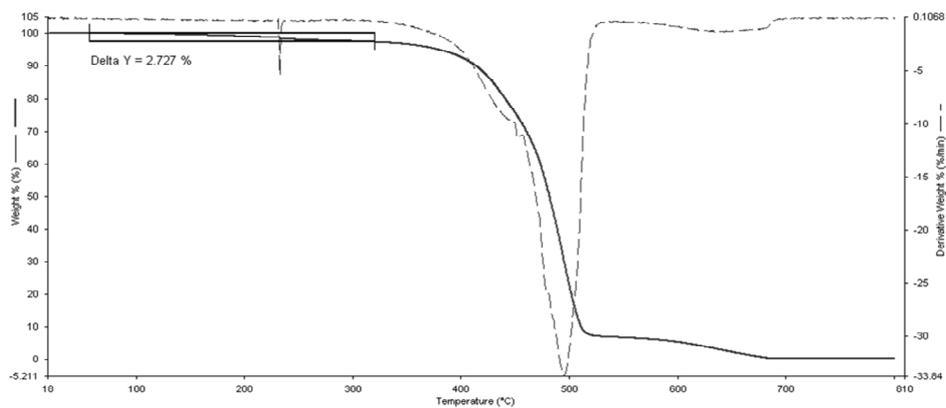


Fig. 100 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 15 segundos com irradiância 2000 mW/cm^2 , com determinação da perda de massa.

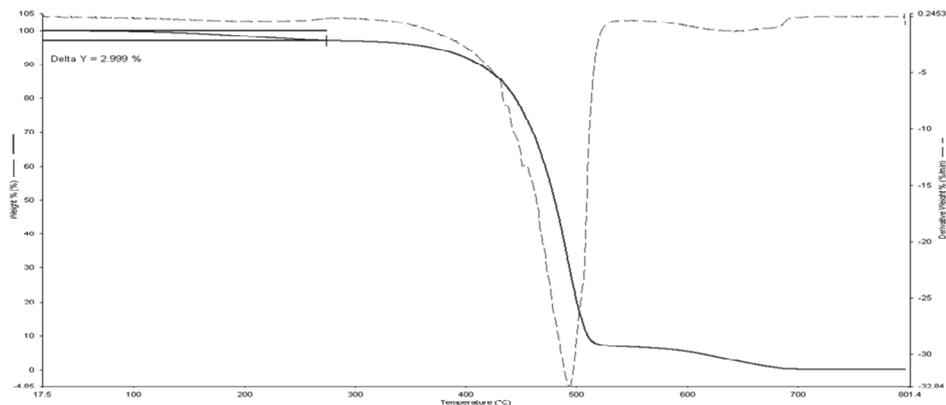


Fig. 101 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 15 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

vii. Amostras curadas 30 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

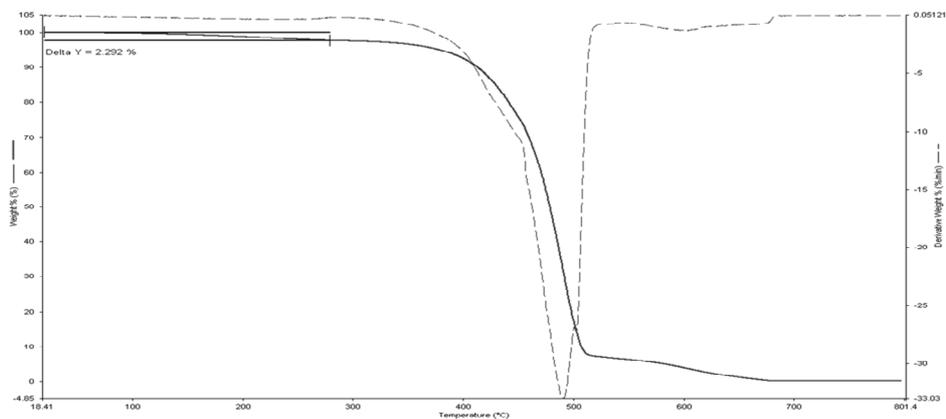


Fig. 102 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 30 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

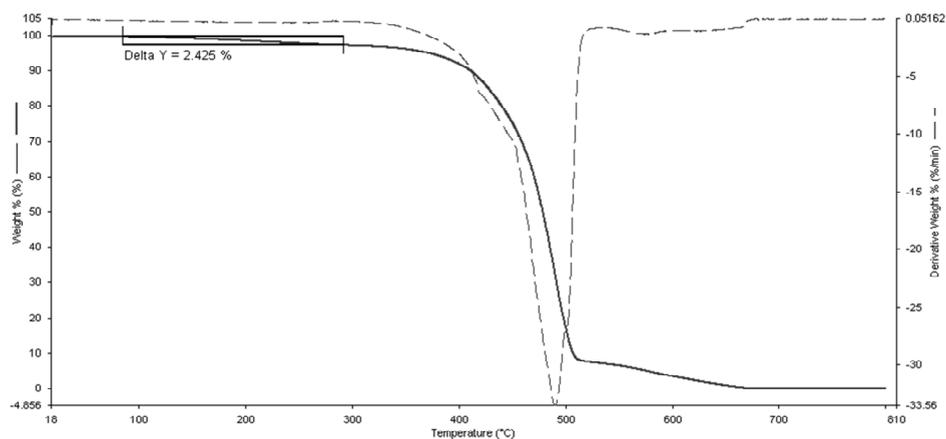


Fig. 103 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 30 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

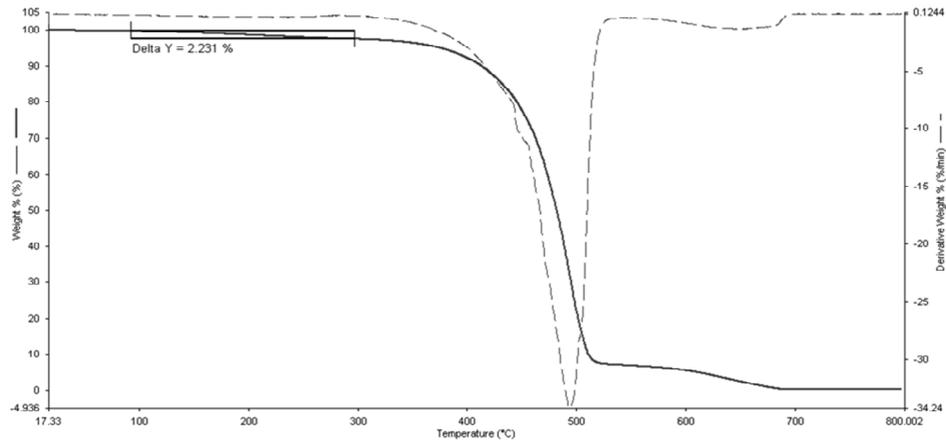


Fig. 104 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 30 segundos com irradiância 2000 mW/cm², com determinação da perda de massa.

viii. Amostras curadas 60 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

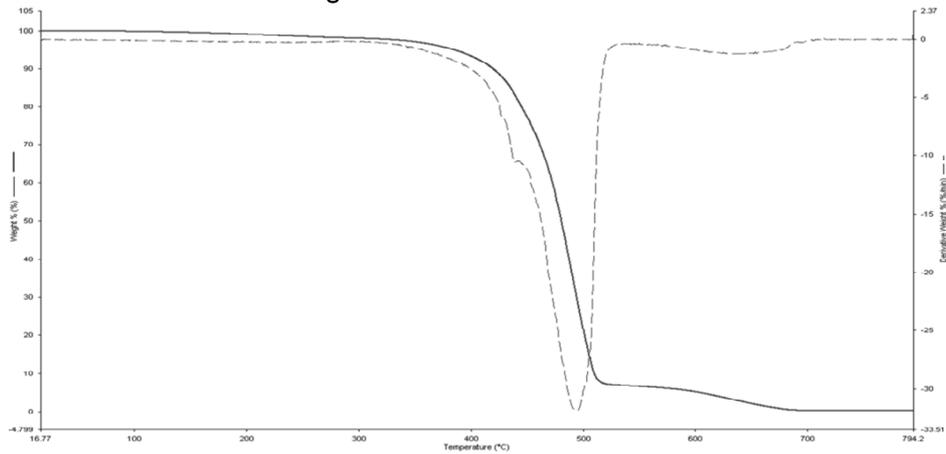


Fig. 105 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 60 segundos com irradiância 2000 mW/cm².

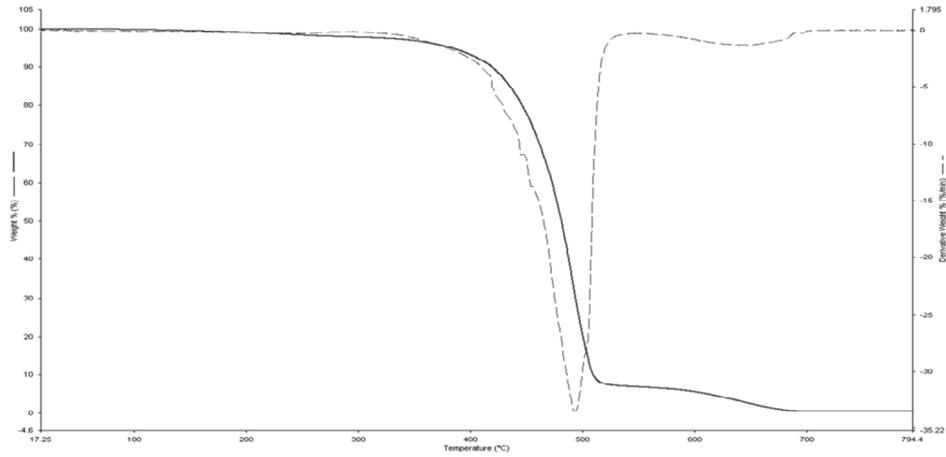


Fig. 106 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 60 segundos com irradiância 2000 mW/cm².

ix. Amostras curadas 300 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

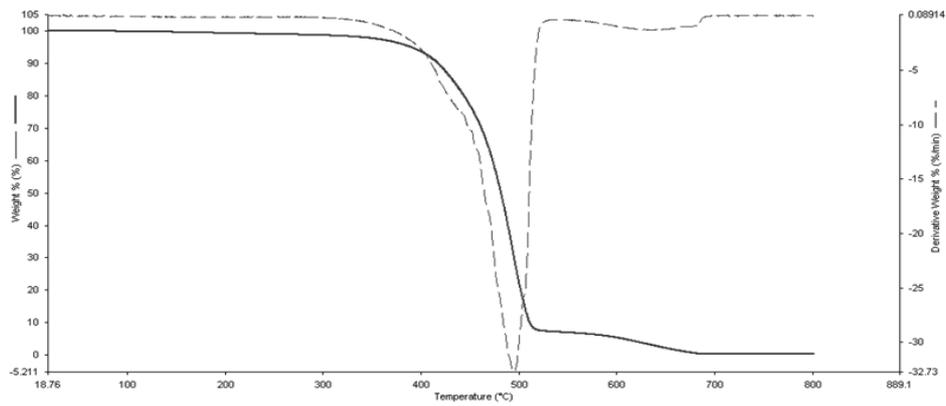


Fig. 107 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o primeiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 300 segundos com irradiância 2000 mW/cm².

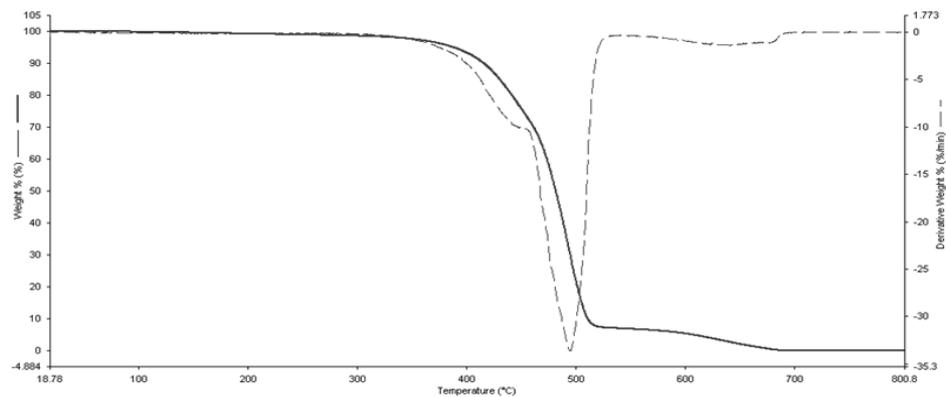


Fig. 108 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o segundo ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 300 segundos com irradiância 2000 mW/cm².

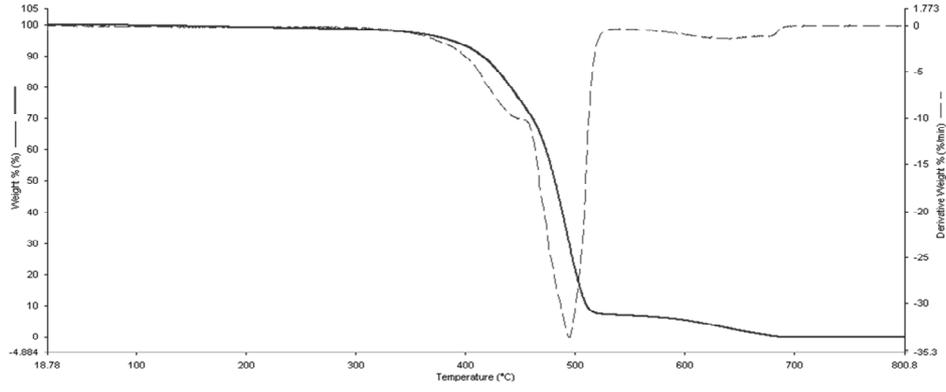


Fig. 109 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o terceiro ensaio da amostra da formulação UV_04 curada 300 segundos com irradiância 2000 mW/cm².

b) Formulação UV_01

i. Amostra não curada

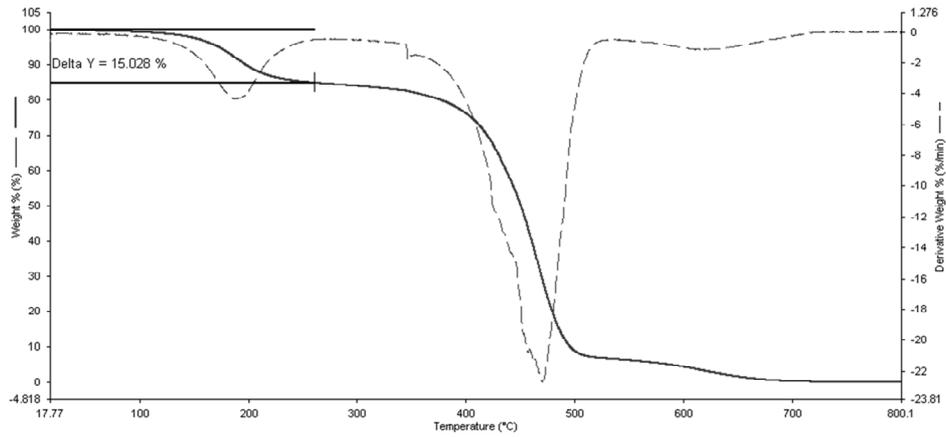


Fig. 110 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 não curada.

ii. Amostra curada 2 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

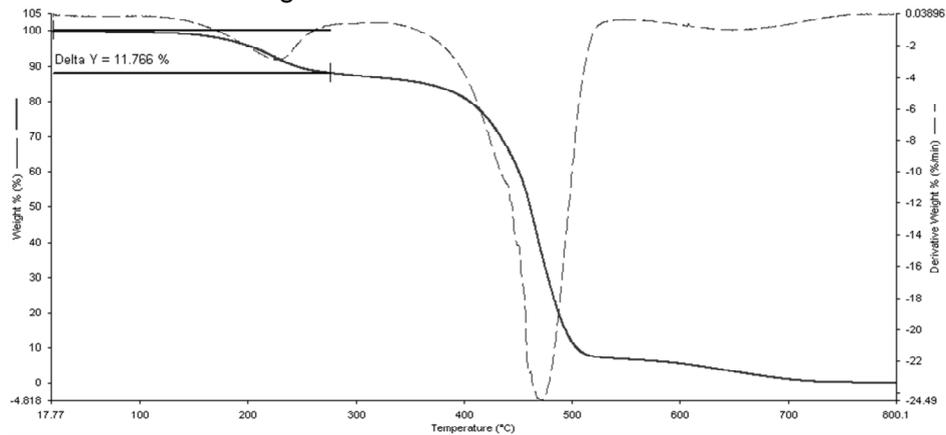


Fig. 111 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 curada 2 segundos com irradiância 2000 mW/cm².

iii. Amostra curada 5 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

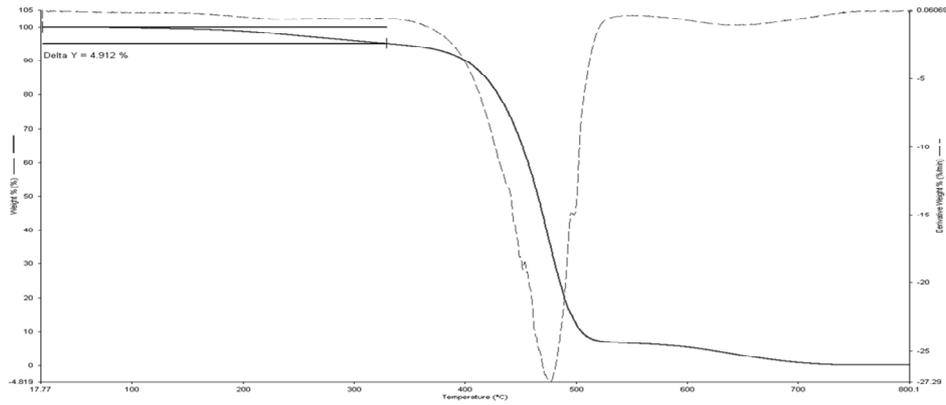


Fig. 112 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 curada 5 segundos com irradiância 2000 mW/cm².

iv. Amostra curada 15 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

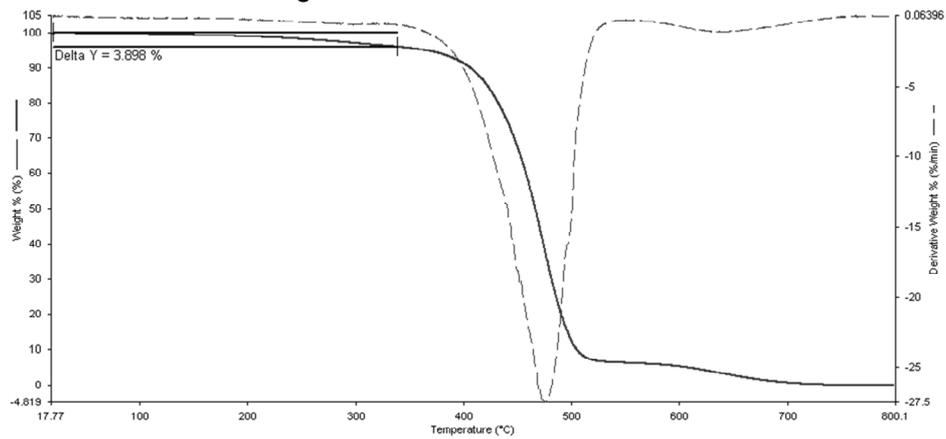


Fig. 113 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 curada 15 segundos com irradiância 2000 mW/cm².

v. Amostra curada 30 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

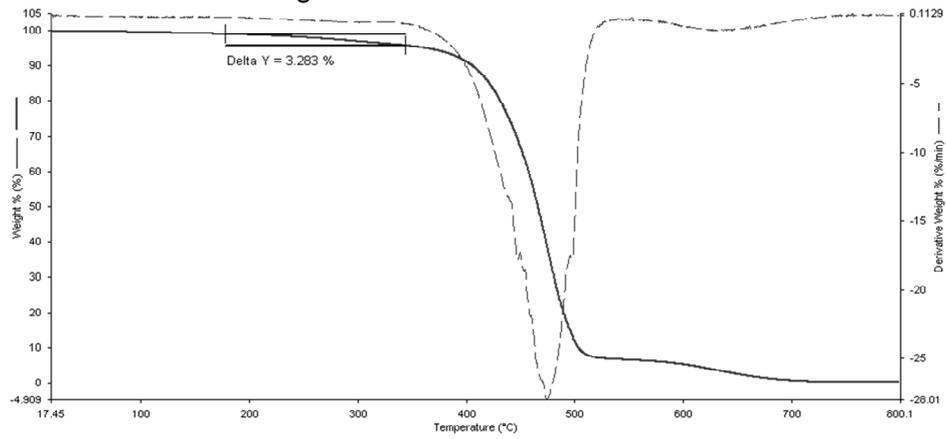


Fig. 114 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 curada 30 segundos com irradiância 2000 mW/cm².

vi. Amostra curada 60 segundos com irradiância 2000 mW/cm²

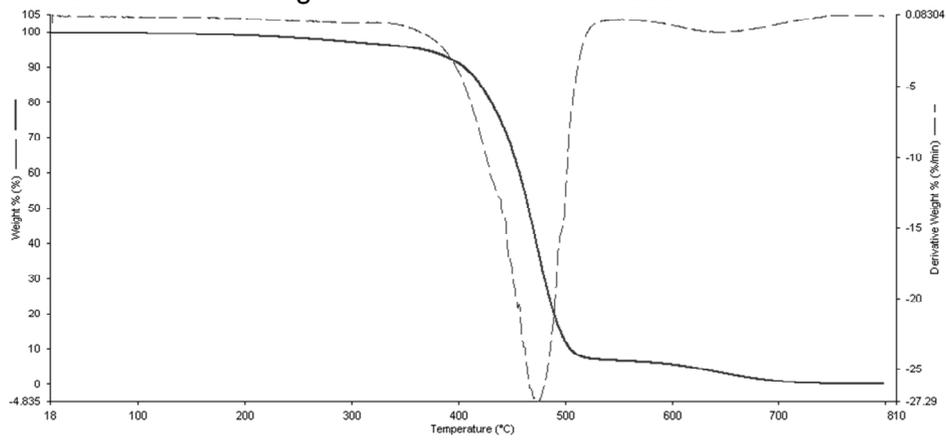


Fig. 115 Curva de TGA (% massa em função da temperatura) e primeira derivada, obtidas para o ensaio da amostra da formulação UV_01 curada 60 segundos com irradiância 2000 mW/cm².

Anexo III Espectros FTIR das formulações UV_01 e UV_04, e dos seus componentes principais

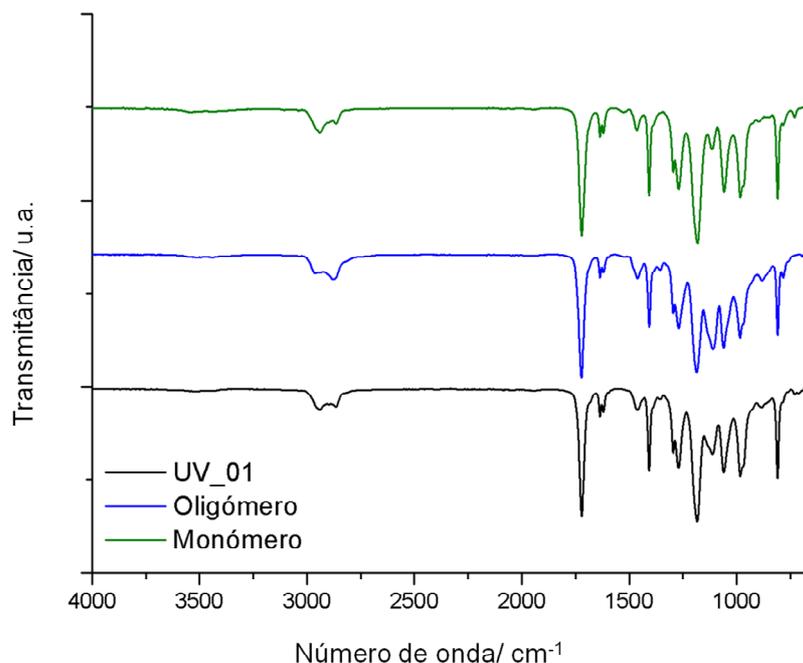


Fig. 116 Espectros FTIR obtidos para a formulação UV_01 e para os seus componentes principais: monómero (SR238) e oligómero (CN554) na gama de números de onda entre 4000 e 650cm⁻¹.

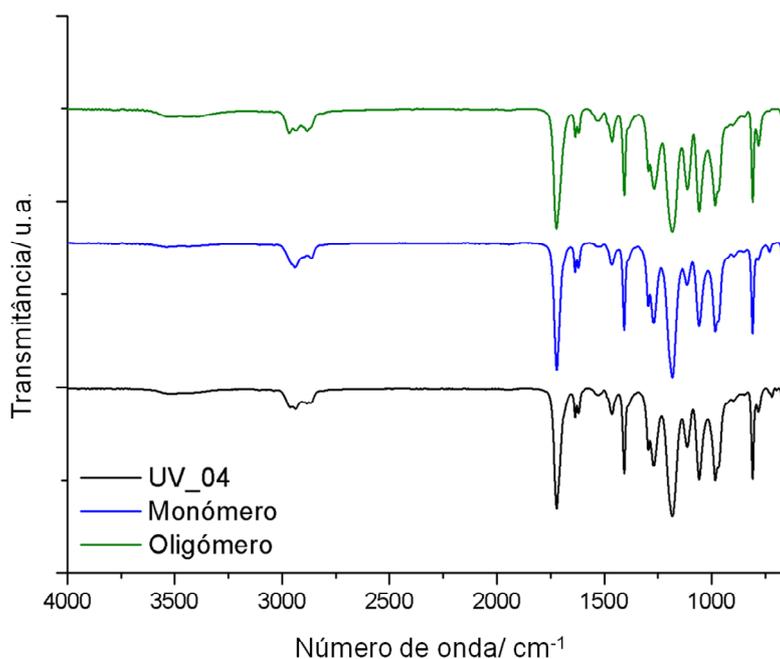


Fig. 117 Espectros FTIR obtidos para a formulação UV_04 e para os seus componentes principais: monómero (SR238) e oligómero (Ebecryl 8210) na gama de números de onda entre 4000 e 650cm⁻¹.