Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação das Características Físicas das Tintas Epoxi Bicomponentes Após Processo de Envelhecimento

Kirlene Salgado Fernandes Penna[1], Luiz Henrique Duarte [2]

Abstract

Currently paints are the most used due to its high performance compared to its average cost. This work were employed with epoxy paint curing agent polyamide as its use is wider due to greater resistance to moisture which facilitates their application and are highly resistant to water. The samples were constructed in carbon steel plates AISI 1020, with the use of blasting dry type, with a sprinkling of spherical and angular shots and also were painted with the use of guns "air less" with minimal use of solvent thus reducing the VOC. Subsequently the specimens are subjected to aging in an oven, and were monitored by drying environment. After the healing process were used the technique of differential scanning calorimetry (DSC) in which you want to check the enthalpy of the polymer and / or its natural crosslinking. Therefore, the objective of this study is to assess the physical behavior of bi-component paints using the DSC method in order to draw a profile of epoxy paints, high thickness in relation to high temperatures can identify flaws in the painting process. The results of DSC showed that the longer the exposure to aging, more energy was introduced to the process due to absorption of energy by the sample. The results of impact test results were satisfactory with no disruption of the paint film. The results of the abrasion test showed no weight loss greater than 0.2 g, ie, no specimen showed excessive loss of thickness at the point of placing the metal on the show.

Resumo

Atualmente as tintas fabricadas com resinas epóxis são as mais utilizadas devido a sua alta performance comparada com o seu custo médio. No presente trabalho foram empregadas tintas epóxis com agente de cura poliamida, devido a maior resistência à umidade o que facilita sua aplicação e por possuir grande resistência à água. Os corpos de prova foram construídos em placas de aço carbono AISI 1020, com uso de jateamento tipo seco, com a aspersão de granalhas esféricas e angulares e foram pintados com o uso de pistolas “air less” com utilização mínima do uso de solvente, diminuindo assim o teor VOC. Posteriormente os corpos de prova foram submetidos ao envelhecimento em estufa, e monitorados por secagem ao ambiente. Após o processo de cura, foi empregada a técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) na qual se pretende verificar a entalpia do polímero e/ou sua reticulação natural. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento físico das tintas bi-componentes utilizando o método DSC visando traçar um perfil das tintas epóxi de alta espessura em relação a temperaturas elevadas podendo identificar falhas no processo de

[1] Doutor, Química Industrial – Centro Universitário de Vila Velha
[2] Formando em Engenharia Química – Centro Universitário de Vila Velha

pintura. Os resultados de DSC mostraram que quanto maior o tempo de exposição ao envelhecimento, mais energia foi inserida ao processo devido à absorção da energia pela amostra. Os resultados de teste de impacto apresentaram resultados satisfatórios não havendo rompimento da película de tinta. Os resultados do teste de abrasão mostraram que não houve perda de massa superior a 0,2g de película, ou seja, nenhum corpo de prova apresentou perda excessiva de espessura ao ponto de expor o metal base.

Palavras-chave: Tinta Epoxi, Envelhecimento, DSC, Cura.

Introdução

Alguns autores consideram que o desempenho de um recobrimento depende das características mecânicas do material, bem como da integridade do sistema recobrimento/substrato. [1] A espessura do recobrimento deve garantir a cobertura de qualquer irregularidade da superfície com completa proteção do substrato. A adesão é fundamental para que a função, de proteção seja plenamente alcançada. Perda de massa durante a operação devido a desgaste, também leva à redução da espessura do recobrimento e eventual exposição do substrato. [2]

As tintas fabricadas com resinas epóxis, atualmente são as mais utilizadas devido ao seu alto desempenho comparado com o seu custo médio. Resinas epóxis são obtidas pela reação entre a epicloridrina e o bisfenol e são oferecidas no mercado por dois componentes: um contendo o pré-polímero epóxi, e o outro, o agente de cura, que pode ser uma amina ou amida.[3] A cura da tinta ocorre por processo de polimerização, interligando os pares de sua cadeia polimérica, resultando assim na formação de uma rede tridimensional, responsável pela insolubilidade e infunsibilidade do polímero.[4] Tintas epóxis têm sido altamente utilizadas para uso como proteção para o ataque corrosivo, no qual, por meio de uma proteção por barreira, impede que agentes atinjam o aço e assim inicie o processo corrosivo.[5]

A resina epoxídica apresenta alta resistência a intempéries, baixo coeficiente de expansão, estabilidade térmica, dentre outras propriedades. Porém, possui uma baixa resistência ao impacto, devido a sua característica vítrea. O aumento de sua tenacidade promove uma maior resistência ao impacto e um aumento na resistência ao início e propagação da fratura. Estudos revelam que segmentos flexíveis introduzidos sob a forma de

agentes tenacificantes ou flexibilizantes são capazes de controlar as fissuras originadas durante um teste mecânico [6]. Os processos de tenacificação e a flexibilização da resina epoxídica com elastômeros líquidos vem sendo estudados há algumas décadas. Entretanto, somente há pouco tempo estes processos de melhoria de propriedades mecânicas da resina epoxídica curada, principalmente resistência ao impacto e à fratura, vem sendo aplicados no desenvolvimento de adesivos estruturais [7]. Ambos os processos podem ser alcançados com a incorporação do agente borrachoso, o qual pode estar no estado líquido ou sólido, puro ou modificado quimicamente, disperso ou na forma de outra fase. [8]

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) utiliza como propriedade física medida a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, onde ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. [9]

A técnica de DSC mantém a amostra e a referência com a mesma temperatura. Isto ocorre através do fornecimento de energia para a amostra e para a referência dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico. Quando a amostra absorve energia (endotérmico) o equipamento estabiliza a temperatura fornecendo a energia necessária para a referência. O registro do DSC é expresso em termos de fluxo de calor e temperatura ou tempo [10].

Metodologia / Resultados / Discussão

Metodologia

Os corpos de prova foram preparados em cabine de jato pressurizada, com uso de granalhas G25, onde o padrão de jato realizado foi para atendimento a norma ISO 8501-1 tendo como grau de jato Sa2 ½ a Sa3 para todos os corpos de prova. O resultado obtido, utilizando o método PRESS-O-FILM, foi uma rugosidade entre 50 μm e 85 μm. Após o jateamento, foi avaliado o grau de contaminação por pó conforme norma ISO 8502-3 e foram encontrados valores abaixo do grau 2 que é considerado adequado para receber a aplicação da película. Dos corpos de prova preparados, 20 unidades com dimensões 150 mm x 100 mm x 4,5 mm, foram destinadas para a realização das análise de DSC e teste de impacto e 10 unidades, com dimensão de 150 mm x 100 mm x 0,8 mm, foram destinadas para realizar o teste de abrasão. Para o teste de impacto, foi utilizado 25 Joule/mm à 25°C e em seguida, foi utilizado um aparelho de descontinuidade (Holiday detector) ajustado em 2.5 kV para verificar a descontinuidade da película aplicada. O teste de abrasão foi realizado

em aparelho como Taber Rotary onde o corpo de prova permanece em velocidade constante durante ciclos. Rebolos de dureza conhecido são posicionados sobre o corpo de prova e adicionado um peso para manter uma pressão constante sobre o corpo de prova.

A equação abaixo é utilizada para identificar o coeficiente de abrasão do corpo de prova:

$$I = \frac{(A - B)1000}{C} \qquad \text{(eq.1)}$$

A = Peso da amostra antes da abrasão, em mg

B = Peso da amostra após a abrasão, em mg

C = Número de ciclos de abrasão

I = Índice de desgaste

Após preparo dos corpos de prova, os mesmos foram fixados durante o processo em estruturas tubulares para aplicação da camada de tinta com uso de pistola air less visando atender um mínimo de 300 μm após película seca. Os corpos de prova foram deixados em temperatura ambiente para secar durante 48 horas e após o término deste período foram colocados na estufa à 120°C, visando simular o envelhecimento da película de tinta, onde permaneceram durante o intervalo de 10 dias. Dois corpos de prova eram retirados a cada 24 horas, sendo um (de espessura 4,5 mm) para realizar o teste de impacto e para análise térmica (DSC), conforme norma CAN/CSA-Z245.20, e outro (de 0,8 mm) para teste de abrasão.

Os testes de impacto foram realizados no equipamento tipo Gardner, que testa a resistência ao impacto a um dardo em queda livre. Os testes de abrasividade foram realizados no equipamento tipo TABER ABRASER, modelo 5135. A análise de DSC foi realizada no equipamento de Fabricação da TA Instruments modelo Q 20. A estufa utilizada para simular o envelhecimento da película foi de fabricação QUIMIS, mod.: Q-17M12, temperatura máxima 300°C;

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise de DSC para os corpos de prova que ficaram na estufa por até 10 dias. Observa-se que o corpo-de-prova exposto por 48 h obteve um resultado de ΔTg positivo e à medida que o tempo de exposição aumenta o valor de ΔTg

diminui. Isto significa que mais energia foi inserida no processo de envelhecimento, ou seja, o corpo de prova absorveu a energia inserida.

Tabela 1 - Resultado da análise de DSC para os corpos de prova que sofreram o processo de envelhecimento após exposição à uma temperatura constante de 120°C.

Corpo de Prova	ΔTg	Tempo de exposição (h)
01	3,36	48
02	- 0,88	72
03	- 2,30	96
04	- 3,83	120
05	- 3,35	144
06	- 3,93	168
07	- 6,22	192
08	- 5,63	216
09	- 5,61	240

A Figura 1 apresenta as curvas de DSC para os corpos-de-prova retirados após o tempo de exposição ao envelhecimento onde é possível observar o ΔTg. Para obtenção da curva, inicialmente o corpo de prova foi aquecido à 275°C, a uma taxa constante de 20°C/min, deixado nesta temperatura por 1,5min, em seguida o corpo de prova foi resfriado à 25°C e elevado à uma temperatura de 145°C e resfriado novamente.

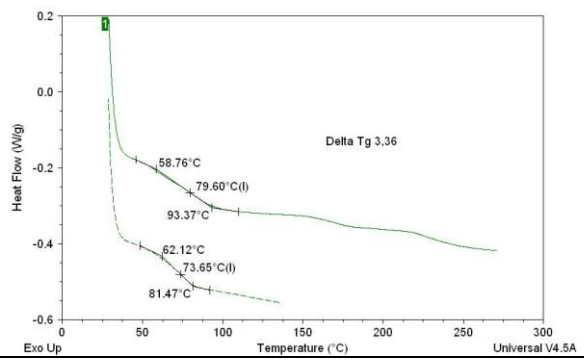

Figura 1a - Curva de DSC após 48 horas em estufa à 120ºC.

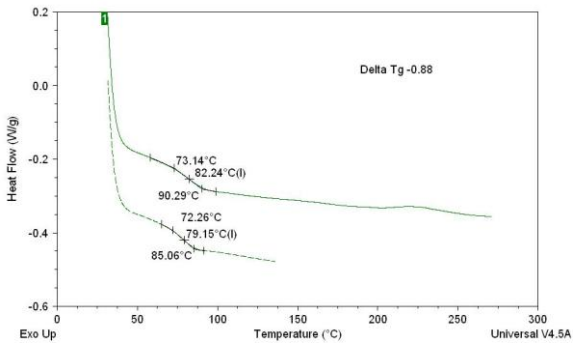

Figura 1b - Curva de DSC após 72 horas em estufa à 120ºC.

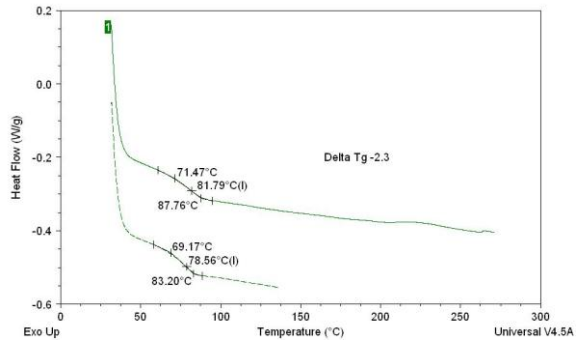

Figura 1c - Curva de DSC após 96 horas em estufa à 120ºC.

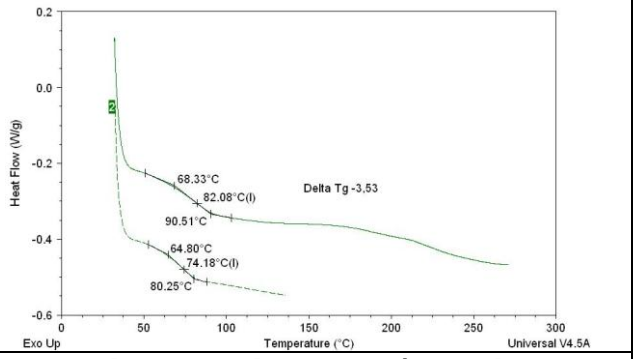

Figura 1d - Curva de DSC após 120 horas em estufa à 120ºC.

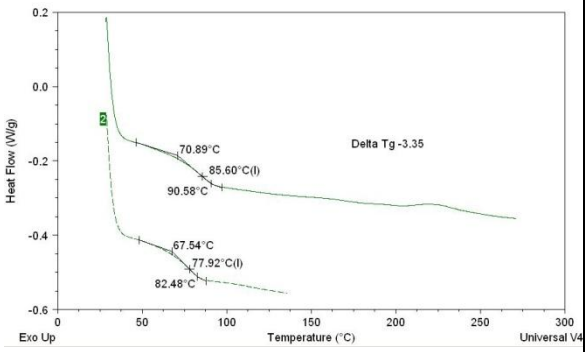

Figura 1f - Curva de DSC após 144 horas em estufa à 120ºC.

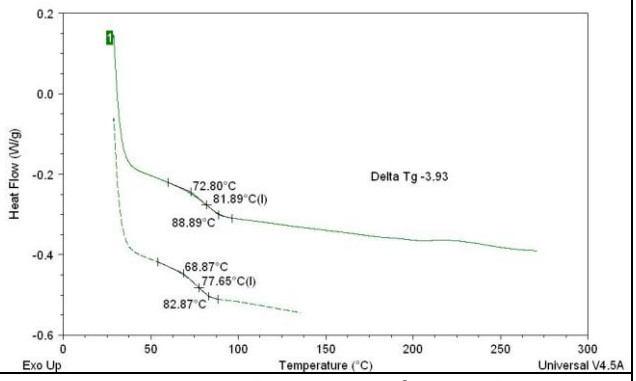

Figura 1g - Curva de DSC após 168 horas em estufa à 120ºC.

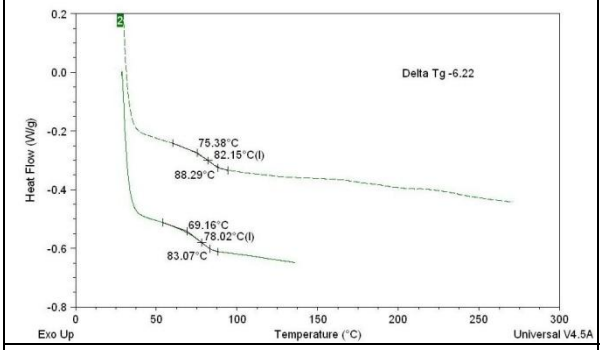

Figura 1h - Curva de DSC após 192 horas em estufa à 120ºC.

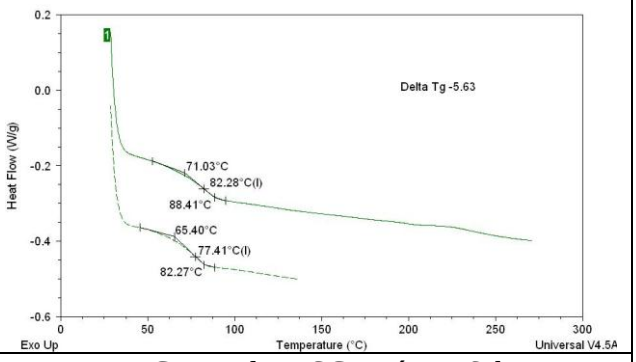

Figura 1i - Curva de DSC após 216 horas em estufa à 120ºC.

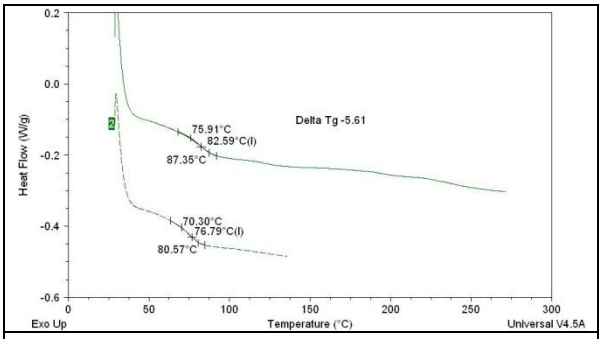

Figura 1j - Curva de DSC após 240 horas em estufa à 120ºC.

Os resultados do teste de impacto e descontinuidade da película de tinta apresentaram resultado satisfatório, ou seja, em todas as amostras não houve rompimento da película de tinta mantendo a sua integridade.

A Tabela 2 apresenta o resultado do teste de abrasão realizado nos corpos de prova após a retirada da estufa após os intervalos de tempo de exposição ao envelhecimento.

Tabela 2 - Resultados do teste de abrasão após 3000 ciclos utilizando um rebolo do tipo CS17 e com peso 1Kg

ITEM	Coeficiente de abrasão (g)	Tempo de Exposição
01	0,158	2 dias (48h)
02	0,126	3 dias (72h)
03	0,198	4 dias (96h)
04	0,259	5 dias (120h)
05	0,156	6 dias (144h)
06	0,145	7 dias (168h)
07	0,166	8 dias(192h)
08	0,189	9 dias(216h))
09	0,268	10 dias (240h)

De acordo com os resultados observados na Tabela 2 pode-se verificar que em todas as amostras não houve perda de massa maior que 0,200 g. Isto é, nenhuma das amostras

analisadas tiveram perdas excessiva a tal ponto que o substrato metálico do corpo-de-prova fosse exposto. Adicionalmente nenhuma amostra apresentou perda excessiva de espessura.

Conclusões

Os resultados de DSC mostraram que quanto maior o tempo de exposição ao envelhecimento, mais energia foi inserida ao processo devido à absorção da energia pela amostra. Os resultados de teste de impacto apresentaram resultados satisfatórios não havendo rompimento da película de tinta. Os resultados do teste de abrasão mostraram que não houve perda de massa superior a 0,2 g, ou seja, nenhum corpo de prova apresentou perda excessiva de espessura ao ponto de expor o metal base.

Referências bibliográficas

[1] GOMES, R. V. B. CAMARGO Jr. S. S. Reparo Interno "In situ" de Dutos por Revestimentos Epoxídicos. 2° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. 2002

[2] FERREIRA, M. CAMARGO Jr, S.S. BARBOSA, B. M. e GOMES, R. V. B. "COPPE, UFRJ. 2002.Propriedades Mecânicas de Epóxis Utilizadas no Recobrimento Interno de Oleodutos e Gasodutos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.12, n°3, p.180-187.

[3] FAZENDA, J. M. R. Tintas: Ciência e Tecnologia. 4° edição. Editora Blucher. Abrafati, 2009.

[4] BRYANT, E.; Crosslink Density and the Glass Trasition in Thermosetting Polymers. University of Dayton Papers. 2002.

[5] SZEWKIES, F. D. Dissertação de Mestrado: "Influência da Variação do Tempo e da Temperatura na cura de Tintas: Tinta Pó Epóxi e Tinta Líquida Acrílico Epóxi. Análise da Dureza e da Energia de Conservação." UDESC. 2003

[6] B. L. ZHANG, H. Q. ZHANG, Y. C. You, Z. J. Du, P. Y. Ding, T. Wang; "Application of a series of novel chain-extended ureas as latent-curing agents and toughening modifiers for epoxy resin" J. Polym. Polym. Sci., 1998, 69, pp.339 – 347.

[7] S. SANKARAN, M. CHANDA, "Chemical Toughening of Epoxies. II Mechanical, Thermal and Microscopic Studies of Epoxies Toughening with Hydroxyl-Terminate Poly(butadiene-co-acrylonitrile)", J.Appl.Polym.Sci., 1990, 39, pp.1459-1466.

[8] BERRY, N. G. Avaliação da Degradação Térmica da Resina Epóxica Pura e Modificada. 6° Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. CONBRASCORR. Rio de Janeiro. 2002

[9] CANEVAROLO, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Artliber editora. 2007

[10] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Diferencial de Varredura. Caracterização de Polímeros, E-papers Serviços Editoriais Ltda. Rio de Janeiro, p.247-285. 2001