

DUREZA KNOOP COMO CRITÉRIO DE CONTROLE DE QUALIDADE NA CURA DE TINTA LÍQUIDA ACRÍLICO - EPÓXI¹

Ricardo Pedro Bom²
Fernando Daniel Szewkies³

Resumo

Este trabalho tem por objetivo obter parâmetros de processo que possam ser utilizados como referência para o controle de qualidade da cura de tintas. Para o desenvolvimento experimental foram utilizados corpos de prova de chapas metálicas com tratamento superficial de fosfatização. A tinta líquida aplicada foi do tipo termorrígida acrílico-epoxi semelhante à utilizada para a pintura de eletrodomésticos. Os principais parâmetros de processo investigados foram a espessura da camada de tinta, a temperatura e o tempo de cura. A principal característica controlada após a cura foi a dureza Knoop da camada de tinta. A variação da dureza foi representada graficamente em função do tempo de cura, permitindo determinar para cada temperatura de cura estudada uma curva de tendência e um patamar de dureza máxima. Pode-se definir, a partir da medição da dureza e do tempo de cura, a velocidade de cura e o grau de cura. A partir de uma equação empírica disponível na literatura, foi possível descrever analiticamente a variação da taxa de cura em função do grau de cura. Por meio desta equação é possível descrever a cinética da cura sem a necessidade de se conhecer detalhes sobre o tipo de tinta termorrígida utilizada ou sobre a cinética das reações químicas e reticulação entre os elementos constituintes.

Palavras-chave: Tinta acrílico-epóxi; Dureza Knoop; Grau de cura; Velocidade de cura.

KNOOP HARDNESS AS A QUALITY CONTROL CRITERION FOR THE CURE OF ACRYLIC-EPOXI LIQUID PAINT

Abstract

The aim of this paper is to obtain process parameters which can be used as a reference for quality control for painting cure systems. For the experimental development, specimens of metallic plates with phosphating pre treatment were used. The liquid paint studied was a thermoset acrylic-epoxy similar to those applied by the home appliance industry. The main process parameters investigated were the paint layer thickness, temperature and curing time. The most important characteristic controlled after the cure was the paint layer Knoop hardness. The hardness variation was graphically represented as a function of the curing time, allowing us to determine for each curing temperature studied one tendency curve and a maximum hardness baseline. It was possible to define, from the hardness measurement and the curing time, the curing rate and the degree of cure. Based on an empirical equation available in technical literature it was possible to analytically describe the variation of the curing rate as a function of the degree of cure. Using this equation was possible to describe the curing kinetics without any detailed information regarding the specific type of thermoset paint used or the chemical reaction kinetics and crosslinking among the components.

Key words: Acrylic-epoxy paint; Knoop hardness; Degree of cure; Cure rate.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Prof. Dr. Eng., UDESC-CCT / Joinville.*

³ *MSc. Eng. de Materiais, UDESC-CCT / Joinville*

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, as exigências do mercado no que tange à qualidade do acabamento final em peças metálicas, empregadas para os mais variados fins, são cada vez mais severas. Dessa forma, as indústrias vêm buscando a otimização de seus processos de acabamento, utilizando materiais de tecnologia mais avançada e processos de aplicação cada vez mais controlados. No caso do processo de pintura industrial, um dos parâmetros a ser controlado é a cura da tinta utilizada, pois desta dependem as resistências mecânica e química do filme de tinta curado sobre o substrato metálico.⁽¹⁾

Atualmente, alguns sistemas de controle de qualidade são utilizados com o objetivo de verificar se as propriedades especificadas para o acabamento estão sendo atingidas. Ensaio mecânicos como, por exemplo, resistência ao impacto, flexibilidade, dureza ao risco, entre outros, são aplicados obtendo-se resultados basicamente qualitativos, não possibilitando determinar especificamente os problemas decorrentes das condições de cura empregadas. Da mesma forma, são utilizados alguns ensaios de resistência química como, por exemplo, resistência a solventes, a névoa salina, a detergentes, etc., obtendo-se também resultados qualitativos sem condições de determinar especificamente problemas referentes à cura do material.⁽¹⁾

A cura deficiente de uma camada de tinta termorrígida pode prejudicar as propriedades físico-químicas tais como a redução da dureza superficial, da flexibilidade, da resistência química e da aderência. O efeito de uma baixa dureza pode ser percebido durante a montagem de componentes pintados. Em alguns casos, podem surgir peças riscadas devido ao manuseio ou devido a outros processos complementares. A falta de flexibilidade da camada de tinta pode ocasionar trincas superficiais quando esta estiver depositada em uma chapa metálica que é submetida a uma conformação. O deslocamento ocorre devido a uma fraca aderência entre a tinta e o substrato metálico e pode surgir durante um processo de conformação posterior à cura da tinta ou até mesmo após um eventual impacto sobre superfície pintada.

Para minimizar estes efeitos, normalmente para um determinado tipo de material termorrígido, o fabricante indica uma temperatura de processo e um tempo mínimo de permanência nesta temperatura para que a cura seja maximizada.

Conforme descrito por Blank,⁽²⁾ a formação de um reticulado de massa molecular infinita possibilita a utilização da dureza da camada de tinta como indicação da cura. A determinação da dureza em resinas termorrígidas e em compósitos, utilizados no ramo odontológico, é facilmente encontrada na literatura.⁽³⁻⁶⁾

O objetivo deste trabalho é determinar a variação da dureza Knoop para diferentes condições de processo de cura da tinta líquida e interpretar o resultado obtido em função do tempo de cura. A dureza Knoop é utilizada como parâmetro de controle de qualidade da camada de tinta depositada em eletrodomésticos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste experimento foi avaliar o comportamento da dureza do filme de tinta líquida depositado e curado nos corpos de prova. O ensaio foi realizado em três diferentes temperaturas (160°C, 180°C e 200°C), submetido a tempos de cura mais prolongados, a fim de determinar o valor máximo da dureza Knoop. A temperatura de 180°C é normalmente utilizada em processos industriais e recomendada pelo

fabricante, as temperaturas de 160°C e 180°C foram escolhidas para se determinar o efeito da variação da temperatura sobre a dureza final da camada de tinta.

Foi utilizado um sistema bi-componente termorrígido acrílico-epóxi fornecido pela Basf. A proporção da mistura foi de 9:1 em volume. Foi utilizado um solvente alifático (solvesso 100 da Exxon S.A.), para diluição do sistema com o objetivo de obter uma viscosidade ideal para aplicação. A massa molar média da resina acrílica foi de 8.000 g/mol e a funcionalidade média de 6,8. A massa molar média da resina epóxi foi de 360 g/mol e a funcionalidade de 2.

A aplicação da tinta líquida acrílico-epóxi sobre as chapas de aço carbono com tratamento superficial de fosfatização, foi realizada de maneira automática com o equipamento modelo MPS 1.1 da marca Köhne. Para obter a cura da resina termorrígida os corpos de provas foram colocados em uma estufa estacionária com recirculação de ar. As dimensões do corpo de prova foram: comprimento de 200 mm, largura de 80 mm e espessura de 0,6 mm.

A espessura da camada de tinta aplicada foi medida com o auxílio de um equipamento que funciona por meio do método de indução magnética. O equipamento utilizado foi um Deltascop MP1C da marca Fischer. Este ensaio não destrutivo é realizado de forma bastante simples e se obtém rapidamente a espessura da camada em micrometros.

A dureza Knoop indica a resistência da camada de tinta à penetração de um indentador de diamante. O equipamento utilizado foi o modelo S220 do fabricante Wilson. A força de indentação utilizada foi de 25 gmf. Foram realizadas três medições de dureza em cada corpo de prova, sendo calculada a média das medidas e determinado o desvio padrão.

3 RESULTADOS

As espessuras da camada de tinta curada obtida para os diferentes painéis eram homogêneas, permitindo a análise da dureza Knoop de forma adequada. As espessuras médias das camadas de tinta para os diferentes corpos de prova foram determinadas entre 30,3 micrometros e 52,3 micrometros. Segundo a literatura, o valor da espessura recomendado para medição de dureza Knoop deve ser, no mínimo, de 30,0 micrometros.⁽⁷⁾

A partir das medidas da dureza determinadas para cada ensaio, foi construído o gráfico da Figura 1, que representa a variação da dureza Knoop em função da variação do tempo de cura em três diferentes temperaturas de cura.

Todas as curvas da Figura 1 indicam que a medida em que o tempo de cura aumenta, aumenta a dureza. O aumento da dureza está correlacionado com o aumento da reticulação do sistema.⁽⁸⁻¹⁰⁾ A partir dos vinte e cinco minutos de cura começaram a surgir os patamares, indicando que a dureza máxima foi atingida para cada experimento, foram determinados dois valores máximos de dureza Knoop, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Dureza Knoop máxima obtida em função das Diferentes temperaturas de cura

Temperatura de cura (°C)	Tempo para estabilização (min)	Dureza Knoop máxima (HK _∞)
200	25	17,50 ± 0,26
180	30	17,27 ± 0,30
160	45	15,27 ± 0,32

Devido à mesma ordem de grandeza das durezas máximas determinadas para os dois ensaios a 200°C e 180°C, conclui-se que a dureza máxima do sistema pode ser obtida a partir de cinéticas de cura diferentes. Isso pode indicar que a energia fornecida a uma temperatura de cura de 180°C possibilita que a reação aconteça com uma velocidade ainda adequada para atingir os valores máximos de reticulação. Os resultados obtidos são coerentes com os estudos realizados em tintas líquidas do tipo acrílico-melamina por Blank,⁽¹¹⁾ que encontrou valores típicos de dureza Knoop da ordem de 10 HK a 18 HK.

Para o sistema curado a 160°C, a dureza máxima foi inferior aos outros resultados cerca de 12,3%, isto pode indicar que a energia fornecida não foi suficiente para conduzir a reação com a velocidade adequada, ocasionando impedimentos, provavelmente devido à viscosidade do sistema ser mais elevada. Conseqüentemente a falta de mobilidade molecular ocasiona uma baixa reticulação do sistema.⁽¹²⁾

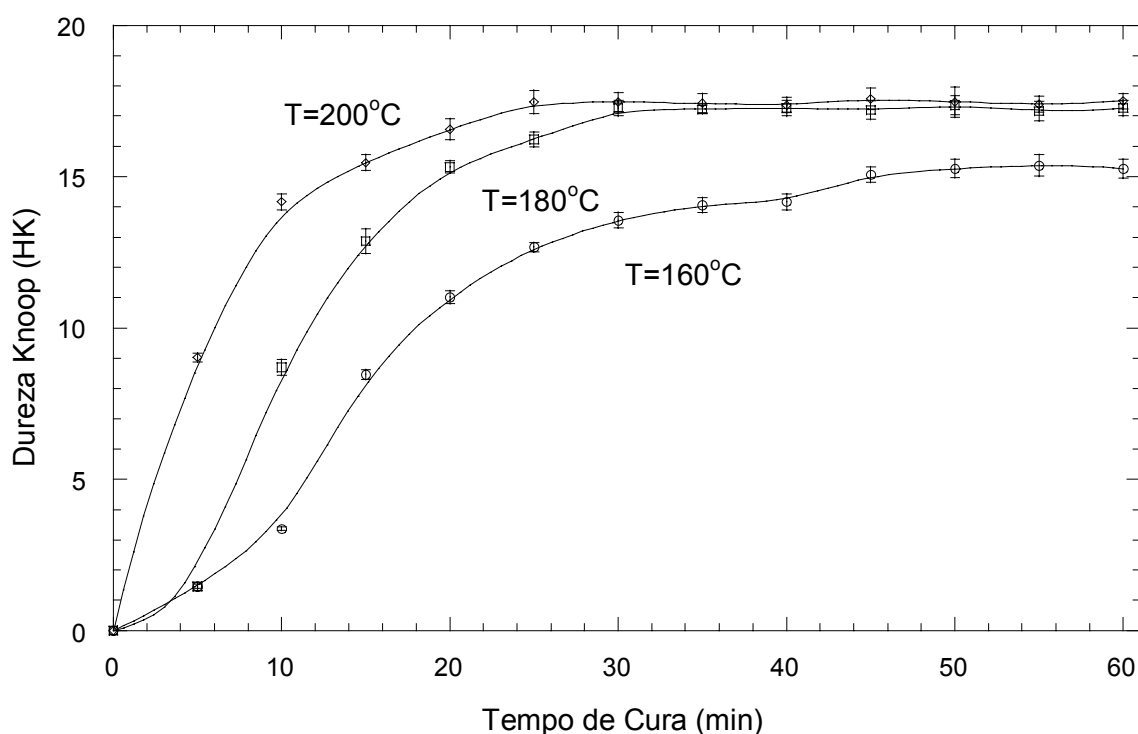


Figura 1. Dureza Knoop em função do tempo de cura para 3 diferentes temperaturas de cura.

Os valores da taxa da dureza Knoop foram calculados a partir das derivadas dos pontos experimentais da dureza Knoop em função da variação do tempo de cura para cada temperatura de cura empregada, sendo representados na Figura 2.

Os resultados obtidos indicam que a taxa de variação da dureza Knoop é fortemente dependente da temperatura de cura.

Como pode ser observado, para a temperatura de 200°C o incremento da dureza é muito alto se comparado com as demais temperaturas, atinge um máximo em torno de 3 minutos e começa a declinar até os 25 minutos e posteriormente não se observa mais variações da dureza. A medida que a temperatura decresce para 180°C e 160°C, o valor máximo da taxa de variação da dureza diminui e o tempo mínimo necessário para se obter a cura máxima é gradativamente maior.

A curva interpolada sobre os pontos é dada pela Equação (1), para a determinação dos parâmetros da equação foram considerados todos os pontos.

$$\frac{\Delta HK}{\Delta t} = \frac{(HK)_f - (HK)_i}{(t_f - t_i)} \cong \frac{dHK}{dt} = k \cdot t^m \cdot \exp(a \cdot t^n) \quad (1)$$

Os coeficientes; k, m, a e n, são os coeficientes determinados por interpolação. Na Tabela 2 estão indicados os coeficientes obtidos por interpolação. R significa a probabilidade de acerto.

Tabela 2. Coeficientes da Equação (1), obtidos por interpolação, aplicado nos pontos da Figura 2.

Temperatura (°C)	K	m	a	n	R(%)
160	0,04067	1,3998	-0,0013943	2,3713	90,89
180	2,376e+58	22,502	-139,14	0,1262	99,35
200	4.423e+24	10,396	-57,097	0,0362	99,49

Portanto, é possível interpretar de forma analítica o comportamento do endurecimento da tinta em função do tempo e da temperatura de cura.

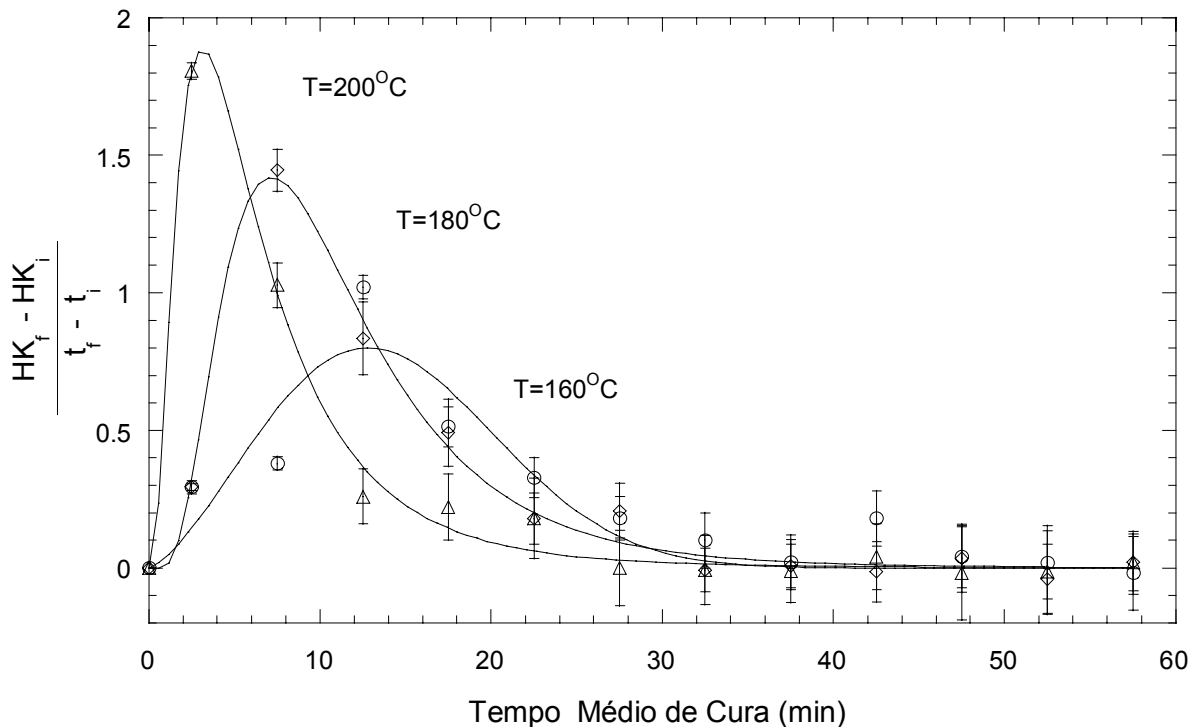


Figura 2. Derivada dos pontos experimentais da dureza Knoop em função da variação do tempo médio de cura e para as 3 diferentes temperaturas de cura empregadas.

Segundo a literatura, o grau de cura “C” é a razão entre a dureza da amostra intermediária e a dureza máxima possível de ser atingida pelo sistema.⁽¹²⁾ A partir das medidas de dureza, foi calculado o grau de cura “C” para as três temperaturas através da Equação (2).

$$C = \frac{HK}{HK_{\infty}} \quad (2)$$

onde os índices; “HK” indica as durezas intermediárias e “HK_∞” a dureza máxima do experimento. Deve-se ressaltar que o grau de cura máximo é atingido quando C=1 e descreve a máxima reticulação possível de ser atingida na prática.⁽⁸⁾

A relação entre taxa de cura d(C)/dt e grau de cura “C”, está representada pelas curvas apresentadas na Figura 3.

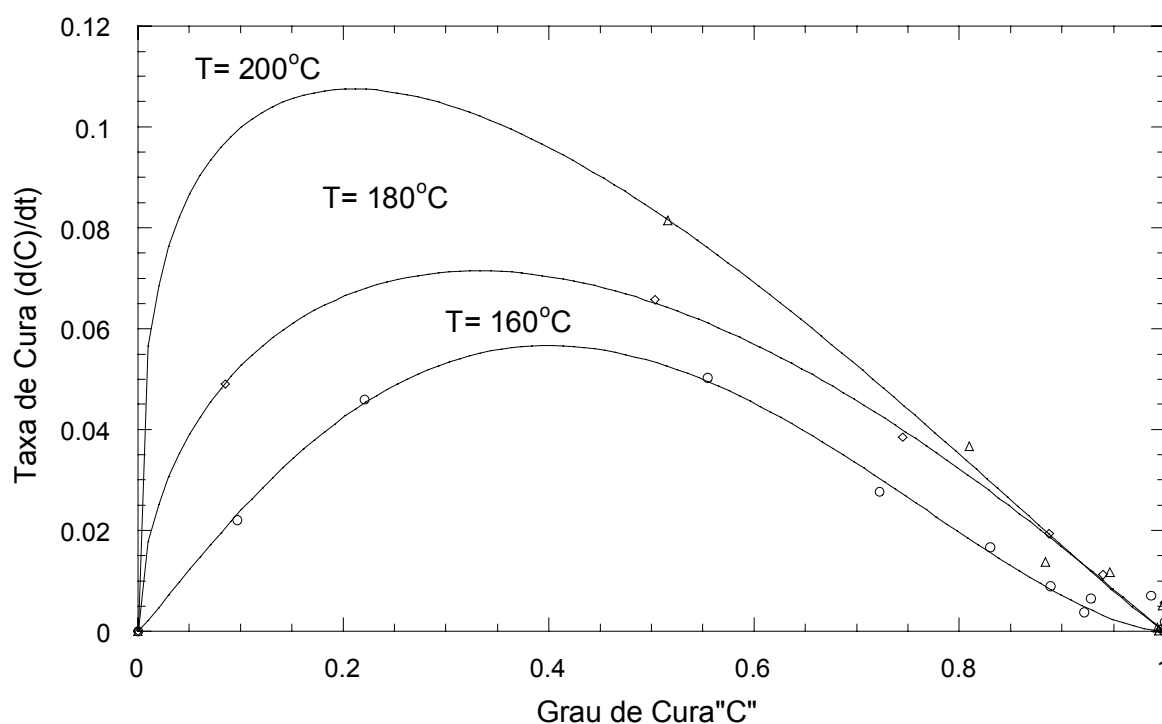


Figura 3. Comparação entre a taxa de cura d(C)/dt e o grau de cura “C”.

Da Equação (1) e (2) pode-se chegar a Equação (3), que descreve a taxa de cura d(C)/dt como sendo a derivada da dureza Knoop em função do tempo, dividido pela dureza máxima.

$$\frac{d(C)}{dt} = \frac{1}{HK_{\infty}} \frac{dHK}{dt} \quad (3)$$

Sobre os pontos da Figura 3 foi interpolada a Equação (4) e seus coeficientes foram determinados para os três experimentos. Segundo Prime,⁽¹³⁾ a maioria das reações de cura de termorrígidos podem ser descritas pela Equação 4, entretanto, vale salientar que a equação é normalmente utilizada com parâmetros obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

$$\frac{d(C)}{dt} = k \cdot C^m \cdot (1-C)^n \quad (4)$$

onde k, m e n, são os coeficientes da equação a serem determinados por métodos iterativos. Os respectivos valores dos coeficientes estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3. Coeficientes da Equação (4), obtidos por interpolação, aplicado nos pontos da Figura 3.

Temperatura (°C)	k	m	n	R(%)
160	0,33324	1,01098	1,6643	98,88
180	0,19118	0,51470	1,0356	99,64
200	0,22013	0,29318	1,1000	99,32

Assim, pode-se descrever o comportamento da reação da seguinte forma: para um grau de cura nulo ($C=0$) a taxa de cura também é nula ($d(C)/dt=0$). A medida em que cresce o grau de cura, existe um aumento gradativo da taxa de cura, ($d(C)/dt \neq 0$) e para um valor de “C” aproximado de 0,2 a 0,4, atinge-se a taxa de cura máxima, a partir deste ponto máximo, a taxa de cura começa a reduzir. Isto indica novamente que a medida que ocorrem mais ligações cruzadas (maior reticulação) entre as cadeias poliméricas, aumenta a dureza e diminui a possibilidade de novas ligações devido a redução de reagentes disponíveis. Finalmente, quando o grau de cura se aproxima da máxima conversão, ($C \rightarrow 1$), a taxa de cura ($d(C)/dt \rightarrow 0$) tende para o final de reação.

As maiores taxas de cura são obtidas para temperaturas maiores. Cada ponto dos gráficos corresponde a um dado tempo de cura (de 5 em 5 minutos). Pode-se observar que para a temperatura de 200°C e para o tempo de cura de 5 minutos, a reação já passou pelo máximo e está decrescendo, ver Figura 3.

4 CONCLUSÃO

A partir da determinação da dureza Knoop das camadas de tinta curadas em diferentes tempos e temperaturas de cura foi possível avaliar graficamente os comportamentos das variações da dureza. Foi verificado que a dureza aumenta com o tempo de cura e com a temperatura de cura, atingindo patamares característicos para cada condição de cura empregada. Aparentemente o sistema estudado apresenta uma dureza máxima, a qual foi atingida com a da temperatura de 180°C. Os resultados indicaram que a taxa de variação da dureza Knoop, é fortemente dependente da temperatura de cura empregada. Foi determinado que quanto maior a temperatura de cura, maior é a taxa de variação da dureza Knoop. Este resultado indica que quanto maior a temperatura mais rápida é a cinética de cura (endurecimento) da camada de tinta. Os valores da taxa de variação da dureza Knoop foram interpolados por meio de uma equação empírica, que permitiu descrever analiticamente o comportamento dessa taxa em função da temperatura e do tempo médio de cura.

A variação da taxa de cura $d(C)/dt$ em função do grau de cura “C” foi representada graficamente e descrita analiticamente pela Equação (4) de forma coerente com os pontos experimentais. O interessante desta equação é que pode-se descrever a cinética da cura sem a necessidade de se conhecer os tipos de reações envolvidas e nem mesmo a cinética das reações químicas entre os elementos constituintes.

Assim conclui-se que a técnica de medição da dureza é sensível a variação dos estágios de cura do material podendo ser empregada para a realização do controle de qualidade da camada de tinta.

REFERÊNCIAS

- 1 SZEWKIES, F. D. 2003; 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 Conversão, Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville, SC, Brasil.
- 2 BLANK, W. J.; High Solids Coatings, King Industries, King Industries Journal, Norwalk, 2000.
- 3 OBICI A. C., SINHORETI M. A. C., CORRER SOBRINHO L., GOES M. F., CONSANI S., Evaluation of Depth of Cure and Knoop Hardness in a dental Composite Photo-activated Using Different Methods, Braz Dent Journal, 15(3), p 199-203, 2003.
- 4 ARIKAWA H., KANIE T., FUJII K., BAN S., Effect of Radiation Light Characteristics on Surface Hardness of Paint-on Resin for Shade Modification, Dental Materials Journal, 24(4), p 636-641, 2005.
- 5 HASLER C., ZIMMERLI B., LUSSI A, Curing Capability of Halogen and LED Light Curing Units in Deep Class II Cavities in Extracted Human Molars, Operative Dentistry, 31(3), 2006.
- 6 TORNO V., SOARES P., MARTIN J. M. H., MAZUR R. F., SOUZA E. M., VIEIRA S, Effects os Irradiance, Wavelength, and Thermal Emission of Different Light Curing Units on the Knoop and Vickers Hardness of a Composite Resin, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2007.
- 7 BROCK, T., GROTEKLAES, M. & MISCHKE, P., European Coating Handbook, Ulrich Zorll - Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
- 8 CARVALHO, A.; Cura e Pós-Cura de Resinas Poliéster e Viniléster, São Paulo, p 249-269, 1993.
- 9 BLANK, W. J., “Polymer Fundamentals for Coatings, King Industries”, King Industries Journal, Norwalk, 2002.
- 10 DIAKOUMAKOS C. D., JONES F. N., Novel High-Solids Pigmented Coatings Prepared from a New-Synthesized Isophthalate-Based Oligoester, a Melanine Resin, and Various Fillers, Journal of Applied Polymer Science 84(3), p 576-590, 2002.
- 11 BLANK, W. J., HE, Z. A., PICCI, M., “Catalysis of Epoxi-Carboxyl Reaction”, International Waterborne, High Solids and Power Coatings Symposium, New Orleans, (2001).
- 12 WILLIAMS, R. J. J., Transitions During Network Formation, Polymer Networks, Principles of their Formation, Structure and Properties, R. F. T. Stepto-Blackies Academic & Professional, London, p 93-121, (1998).
- 13 PRIME, R. B., Thermosets, Thermal Characterization of Polymeric Materials, 2a. Ed., Edith – Academic Press, San Diego, Vol. 2, p 1380-1736, 1997.