

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE FILMES DE VERNIZES CURADOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E FEIXE DE ELÉTRONS EXPOSTOS AO ENVELHECIMENTO ACELERADO

Carmen S. Bentivoglio Ruiz e Luci D. Brocardo Machado

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP, Avenida Lineu Prestes, 2242,
Cidade Universitária, 05508-900, São Paulo, SP – Brasil.

1. INTRODUÇÃO

A cura por radiação é uma tecnologia que vem apresentando um importante crescimento, resultado de suas vantagens tanto tecnológicas como ambientais. Em função do seu avanço tecnológico quanto ao aprimoramento das matérias-primas, oligômeros e fotoiniciadores, esta tecnologia tornou-se apropriada para o uso em materiais utilizados em ambientes externos. Um requisito importante para o uso em larga escala de materiais curados por radiação é que eles sejam estáveis em relação à degradação causada por agentes atmosféricos. Alguns dos indícios de degradação facilmente reconhecidos são, o amarelecimento, a redução do brilho, alterações da dureza, perda da aderência ao substrato, aumento da permeabilidade à umidade e ao oxigênio, perda da flexibilidade e variações dimensionais.

A literatura tem apresentado uma série de resultados e associação entre os dados de envelhecimento obtidos quer seja natural quer seja de envelhecimento acelerado em laboratório, e diversos parâmetros responsáveis pela degradação dos filmes poliméricos curados por radiação [1-8]. Alguns estudos mostram que filmes de revestimentos, tintas e vernizes curados por radiação ultravioleta apresentam pouca durabilidade quando expostos a ambientes externos, se comparados aos filmes obtidos por sistemas convencionais de cura, por exemplo, temperatura ou catalisador. A degradação pode ser definida em termos das mudanças físicas e químicas que ocorrem ao longo da exposição, resultando em diferentes graus de perda das propriedades que o filme apresenta logo após sua formação [9]. Algumas das possíveis origens de natureza química dessas alterações são: presença de grupos funcionais ativos residuais, monômero residual, fotoiniciador residual, centros de oclusão de radicais livres, produtos de fotofragmentação, decomposição de peróxidos, reações de oxidação, reações de hidrólise, reações induzidas pela radiação UV da luz solar e reações induzidas pelo calor. Entre as causas de natureza física, podem ser destacadas: aderência interfacial inadequada, perfil diferencial de cura, contração de volume durante a cura (estresse interno), degradação pelo calor, degradação mecânica (estresse externo e vibração), penetração de umidade, ingresso e migração de pequenas moléculas (O_2 , por exemplo). Alguns dos defeitos podem ser induzidos em estágios iniciais pelo próprio processo de iniciação, outros podem ser consequência do rápido processo químico de polimerização, outros, ainda, podem se desenvolver posteriormente, a partir da interação entre o filme polimérico e o ambiente.

As mudanças nas propriedades físicas provocadas pela ação atmosférica podem ser atribuídas à quebra da cadeia e formação de ligações cruzadas. A quebra da cadeia leva à redução da massa molar, resultando na perda das propriedades que dependem do tamanho da cadeia, como as propriedades mecânicas. Por outro lado, a formação de ligações cruzadas leva a um aumento na massa molar, que geralmente conduz

a um produto mais quebradiço e à perda de flexibilidade e alongamento [10]. Na prática, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente, dependendo da natureza do sistema polimérico submetido ao intemperismo. O ponto chave é que o formulador escolha a combinação de resinas, monômeros e condições de cura, de modo que o revestimento final tenha as melhores propriedades possíveis em função da massa molar e da densidade de ligações cruzadas obtida.

Poucos trabalhos têm sido encontrados em relação a estudos com materiais curados por feixe de elétrons ou que relacionem o envelhecimento com o grau de cura a que foi submetido o filme. Neste trabalho foi avaliado o comportamento de filmes de vernizes curados por radiação UV ou EB submetidos ao intemperismo em função do grau de cura do tempo de exposição em câmara de envelhecimento do tipo Weather-Ometer. As propriedades avaliadas foram: dureza, brilho e retenção de brilho, rugosidade, índice de amarelecimento e bandas de absorção características na região do infravermelho relacionadas ao processo de cura e da degradação dos filmes de verniz.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação dos vernizes

Os vernizes utilizados no estudo são constituídos basicamente de resina uretana alifática diacrilada e do monômero 1,6 hexanodiol diacrilado. Aos vernizes utilizados na cura por radiação ultravioleta foi adicionado o fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-2-fenil-propan-1-ona. Em uma parte dos vernizes foram adicionados: um absorvedor de radiação ultravioleta, Tinuvin 400 e um supressor de radicais do tipo 'Hindered Amine Light Stabilizer, Tinuvin 292. Resina e monômero utilizados são produtos comerciais distribuídos pela Cytec Surface Specialties. Fotoiniciador, absorvedor UV e estabilizante à luz empregados são produzidos comercialmente pela Ciba Especialidades Químicas Ltda. A Tabela 1 apresenta a composição dos vernizes, dois formulados para a cura por feixe de elétrons – vernizes EB₁ e EB₂ -, e dois para a cura por radiação ultravioleta – vernizes UV₁ e UV₂.

Tabela 1 Composição dos vernizes EB₁, EB₂, UV₁ e UV₂ (% em massa).

Componentes do Verniz	Verniz EB ₁	Verniz EB ₂	Verniz UV ₁	Verniz UV ₂
Resina	64,9	63,9	63,0	62,0
Monômero	35,1	34,5	34,0	33,5
Fotoiniciador	/	/	3,0	2,9
Absorvedor UV	/	0,64	/	0,64
Estabilizante à luz	/	0,96	/	0,96

2.2 Preparação dos filmes para ensaio de envelhecimento acelerado.

Foram obtidos filmes com 50 µm de espessura sobre placas de vidro curados por irradiação com feixe de elétrons em acelerador de elétrons Dynamitron, com energia de 1,5 MeV e corrente de 25 mA, fabricado pela Radiation Dynamics, Inc. com doses de 5, 10, 20, 40, 60 e 80 kGy. Os filmes dos vernizes

UV₁ e UV₂ foram curados em túnel UV fabricado pela Germetec Ultraviolet and Infrared Technology Ltda com denominação comercial Labcura, com doses de 50, 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 mJ cm⁻². O monitoramento da emissão de radiação UV pela lâmpada foi realizado utilizando radiômetro modelo IL 390B Light Bug, fabricado pela International Light Inc.

2.3 Envelhecimento acelerado dos filmes curados

Cada conjunto de 26 amostras – 14 curadas por radiação UV e 12 por feixe de elétrons – foi submetido a tempos de envelhecimento de 100, 300, 500, 1000, 1500, 2000 e 3000 horas. Os testes de envelhecimento acelerado foram realizados em câmara de intemperismo Atlas Weather-ometer 65WRC-12, segundo a norma ASTM G 155.

2.4 Caracterização dos filmes curados e envelhecidos

A determinação do grau de cura dos filmes de vernizes foi realizada por DSC [11, 12]. Os testes foram realizados em equipamento DSC 50 da Shimadzu Corporation, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 mL min⁻¹. Os ensaios foram conduzidos com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, da temperatura ambiente até 250°C.

Os filmes submetidos ao envelhecimento acelerado foram caracterizados quanto às propriedades de dureza, brilho, índice de amarelecimento, rugosidade, estabilidade térmica, acompanhamento de processos de foto-oxidação pela identificação das espécies formadas no processo de envelhecimento (FTIR) e avaliação visual das amostras.

As análises por FTIR foram realizadas em Espectrofotômetro 360 FTIR modelo AVATAR, fabricado pela Nicolet, com acessório ATR. Os experimentos por FTIR foram realizados no intuito de possibilitar a atribuição das bandas de absorção características dos grupos funcionais associados ao processo de cura e ao processo de degradação do filme curado em função do envelhecimento acelerado [13, 14].

Os ensaios de determinação da dureza das amostras foram realizados em equipamento Pendulum Hardner Tester, fabricado pela Byk Gardner, utilizando o pêndulo do tipo König, segundo a norma ASTM D4366. Nas medidas de brilho foi utilizado o equipamento Micro TRI Gloss, fabricado pela Byk Gardner, utilizando ângulo de 20° (ASTM D 523). As medidas do índice de amarelecimento foram obtidas utilizando-se o Colorímetro modelo Spectraflash SF600, fabricado pela Datacolor International, com geometria d/8, observador 10° e iluminante D65. A rugosidade média das amostras foi determinada por equipamento de microscopia de força atômica de contato, modelo Nanoscope tipo E, fabricado pela Digital Instruments.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Dureza

A determinação da dureza de um filme curado com diferentes doses de radiação ultravioleta ou por feixe de elétrons permite a elaboração de um perfil de cura do revestimento. Como pode ser observado na Figura 1, a dureza aumenta com o aumento da dose de radiação aplicada na cura, até atingir um ponto em que permanece constante. Os filmes curados por feixe de elétrons são mais duros que os filmes curados por radiação ultravioleta, devido ao fato das moléculas do monômero se incorporar mais facilmente na rede polimérica na cura por feixe de elétrons.

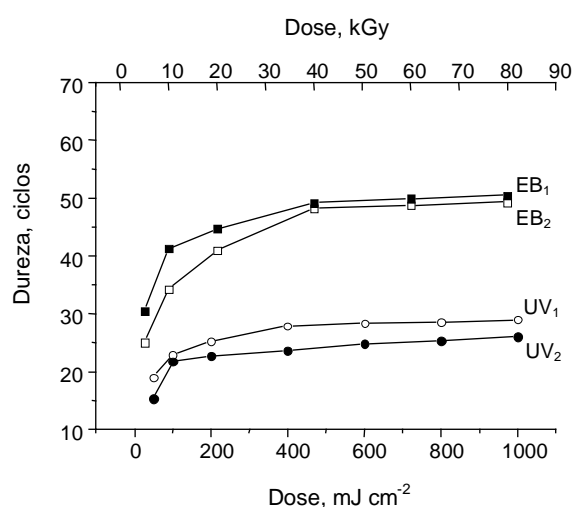


Figura 1 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos), que não foram expostos em câmara de envelhecimento.

No processo de envelhecimento dos filmes em função da dose de radiação aplicada na cura os resultados mostram que com 100 horas de exposição em weather-ometer os filmes curados por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons apresentam valores semelhantes de dureza, sendo que as amostras curadas por radiação UV sofrem um incremento maior nos valores a partir da amostra não envelhecida. Os filmes curados a partir do verniz EB₂ apresentam variação menor na propriedade que os filmes curados a partir do verniz UV₂, fato este relacionado à adição do absorvedor ultravioleta e do HALS que interferem no processo de cura por radiação UV, gerando amostras com grau de cura menor que as amostras curadas a partir do verniz UV₁. Além disso, a presença de fotoiniciador residual pode acelerar o processo de degradação dos filmes curados por radiação UV. Os filmes curados por feixe de elétrons são mais resistentes, quanto à dureza, que os filmes curados por radiação UV, que começam a perder a propriedade a partir de 2000 horas e as curadas por feixe de elétrons com 3000 horas. Os filmes aditivados apresentam-se muito mais estáveis durante o envelhecimento acelerado do que seus pares não aditivados, embora o valor absoluto da dureza seja menor. As amostras dos filmes curados por radiação ultravioleta (UV₁) e por feixe de elétrons (EB₁)

apresentaram um aumento na dureza no decorrer do processo de envelhecimento. A Figura 2 ilustra o processo de envelhecimento de filmes curados por UV e EB com graus de cura semelhantes.

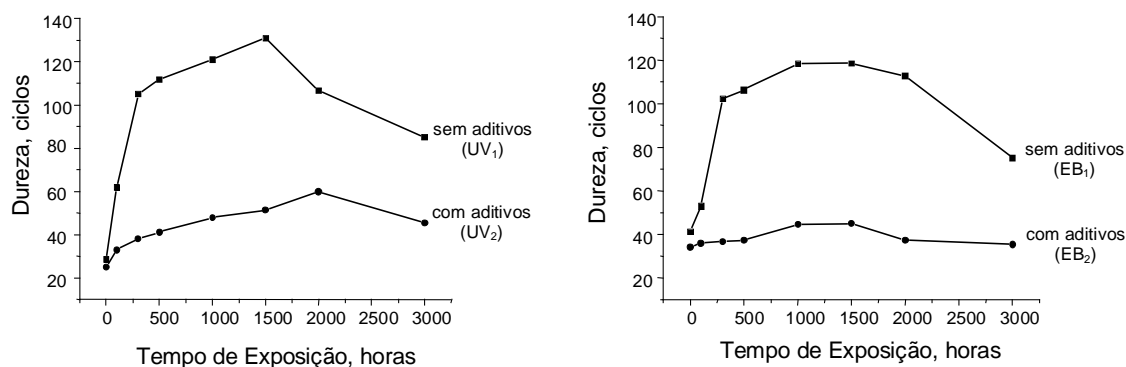


Figura 2 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento (a) dos filmes UV1 (sem aditivos) e UV2 (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 200 mJ cm^{-2} e (b) dos filmes EB1 (sem aditivos) e EB2 (com aditivos) curados com dose de radiação de 20 kGy.

3.2 Brilho

Como regra, os filmes curados por radiação ultravioleta possuem brilho maior que os filmes curados pelos métodos convencionais devido à diferença nos processos de formação do filme. Nos filmes curados a partir de formulações que contêm solventes voláteis há a formação de microbolhas pela evaporação deste solvente, que afetam as características de superfície do filme formado. No caso dos filmes curados por radiação, o monômero, que atua como solvente na formulação, participa da reação e permanece no filme. As formulações curadas por radiação possuem viscosidade maior que as formulações à base de solvente, assim, o filme úmido aplicado não penetra no substrato, formando superfícies mais uniformes. Os filmes curados com taxas de reação mais lentas devem ser mais foscos que os filmes curados com taxas de reação maiores, pois a taxa de reação mais lenta favorece a cura em profundidade e não uma cura rápida de superfície.

Os valores de retenção de brilho obtidos para as amostras de filmes curados por radiação UV e por feixe de elétrons mostram que os últimos são mais resistentes à perda de brilho. A Figura 3 apresenta os resultados de retenção de brilho para filmes curados por UV e EB com graus de cura semelhantes.

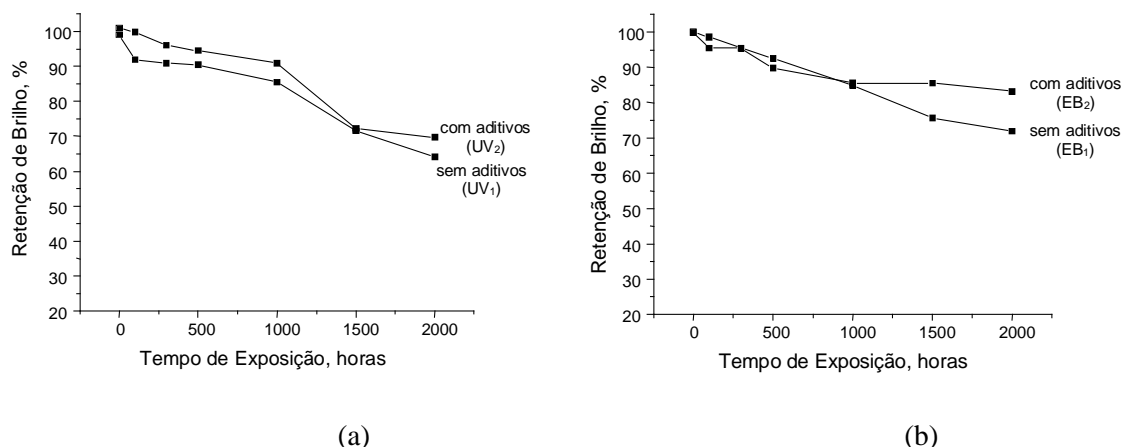


Figura 3 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento (a) dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 800 mJ cm⁻² e (b) dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 20 kGy.

Os filmes curados por feixe de elétrons apresentaram perda de brilho de aproximadamente 25% (valores máximos de 75% de retenção), enquanto os filmes curados por radiação UV mostraram perda de brilho de aproximadamente 45% (valores máximos de retenção de 55%). A adição do absorvedor UV e do HALS mostrou-se eficiente nos casos dos filmes curados por ultravioleta, o que não foi observado nos filmes curados por feixe de elétrons. Observa-se um aumento do brilho, em valor percentual para as amostras curadas por radiação ultravioleta. Para os filmes curados a partir do verniz UV₁, verifica-se um aumento do brilho nas amostras curadas com dose de radiação ultravioleta de 50 a 200 mJ cm⁻². A partir de 200 mJ cm⁻² observa-se ainda a tendência do aumento do brilho, porém com ganhos menores que os filmes curados com doses menores. Para os filmes curados a partir do verniz UV₂ (aditivado) verifica-se o aumento do brilho em função do aumento da dose entre 50 e 400 mJ cm⁻², observando-se, após este valor, a mesma tendência que para os filmes sem aditivos.

Os resultados são proporcionais ao grau de cura atingido pelas amostras. Os filmes curados a partir do verniz UV₂ apresentam grau de cura menor que os filmes curados a partir do verniz UV₁, na mesma dose de radiação ultravioleta aplicada. Para os filmes curados por feixe de elétrons não é observada a tendência do aumento nos valores de brilho com o aumento da dose de radiação aplicada, na faixa estudada (5 a 80 kGy). Nas curvas das amostras curadas a partir dos vernizes EB₁ e EB₂ observa-se a tendência da diminuição nos valores de brilho a partir de 60 kGy. Esta tendência pode ser devido à taxa de cisão das cadeias ser maior que a taxa de reação de polimerização e reticulação, comprometendo a formação da rede polimérica e interferindo nas características da superfície do filme. Os valores de brilho dos quatro conjuntos de amostras (EB₁, EB₂, UV₁ e UV₂) estão entre 80 e 90%. Os filmes curados por feixe de elétrons apresentam-se mais eficientes quanto à retenção de brilho que os filmes curados por radiação ultravioleta.

3.3 Índice de Amarelecimento (IA)

No caso do verniz estudado, o efeito do amarelecimento foi minimizado com o uso da resina uretana alifática e do monômero HDODA. A utilização do fotoiniciador derivado de α -hidroxi-acetofenona na

formulação também contribuiu para minimizar o amarelecimento, este atribuído à ausência de radicais benzil como os presentes em outros fotoiniciadores disponíveis para cura por radiação. A Figura 4 apresenta os resultados de índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em weather-ometer para filmes curados por UV e EB com graus de cura semelhantes.

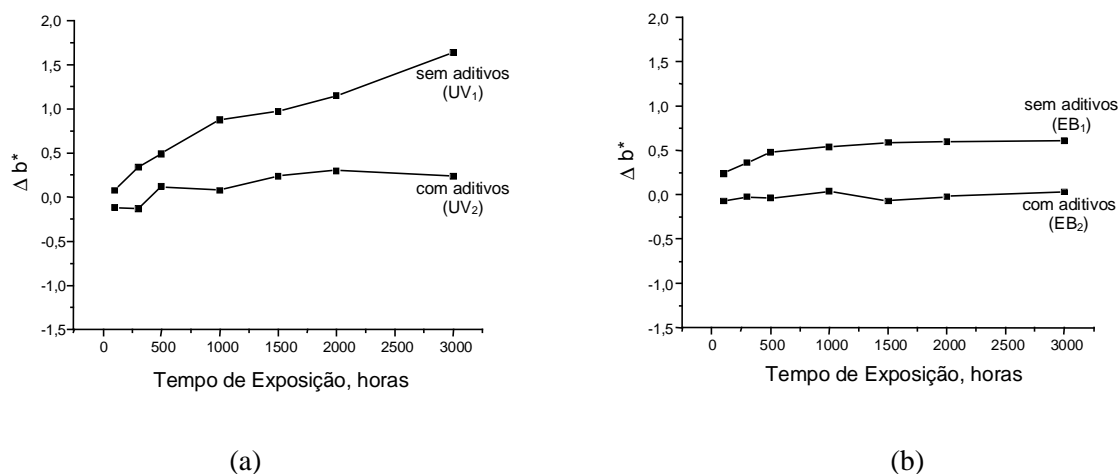


Figura 4 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento (a) dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 800 mJ cm⁻² e (b) dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 20 kGy.

Os resultados apresentados mostram uma tendência maior de amarelecimento dos filmes curados por radiação UV do que a dos filmes curados por feixe de elétrons, justamente pela ausência de fotoiniciador no último. O uso de estabilizantes à luz (absorvedor UV e HALS) foi eficiente no controle desta propriedade nos dois casos. Os filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₂ (aditivado) apresenta valores de Δb^* negativos, o que significa que eles não apresentam tendência ao amarelecimento. Os filmes curados a partir da formulação UV₁, mostram que o valor de Δb^* igual a 0,5 é atingido em todas as amostras, nas diversas doses de radiação ultravioleta aplicada para a cura do filme.

3.4 FTIR

Os processos de degradação dos filmes curados por exposição em câmara de envelhecimento foram acompanhados por FTIR. A Tabela 2 apresenta as tentativas de atribuição das bandas analisadas para os filmes curados.

A Figura 5 apresenta os espectros IR (ATR) dos filmes gerados a partir dos vernizes EB₁ e EB₂, curados por feixe de elétrons para ilustrar o processo de degradação dos filmes curados em função do tempo de permanência no weather-ometer. A análise dos resultados mostra que todas as bandas de absorção descritas na Tabela 2 apresentaram variações indicando a degradação da cadeia polimérica. A banda de absorção que mostrou a maior variação de altura ao longo do tempo de exposição ao intemperismo foi em 1106cm⁻¹, indicando o rompimento das ligações éter (C-O-C).

Com 300 horas de exposição a banda está quase ausente dos espectros. As variações também ocorreram em 1375 cm⁻¹ e 1450 cm⁻¹, porém estas variações são menos intensas. Em 2930 cm⁻¹, a banda

referente ao estiramento CH_2 sofre uma variação na altura de aproximadamente 60% em relação à amostra não exposta ao intemperismo. Outra indicação de degradação aparece na banda de absorção em 1530 cm^{-1} , referente à ligação uretana, indicando seu rompimento. A banda de absorção em 1725 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, apresenta, de modo sutil, um alargamento da banda com o tempo de exposição, que pode ser atribuído à formação de carbonila e grupos carboxílicos na presença de oxigênio. Os resultados obtidos para os filmes curados a partir dos vernizes EB_2 e UV_2 mostraram o efeito estabilizante dos aditivos. A variação de altura observada nas bandas características em função do tempo de exposição nas amostras aditivadas (EB_2 e UV_2) foi irrelevante em relação à observada nas amostras não aditivadas.

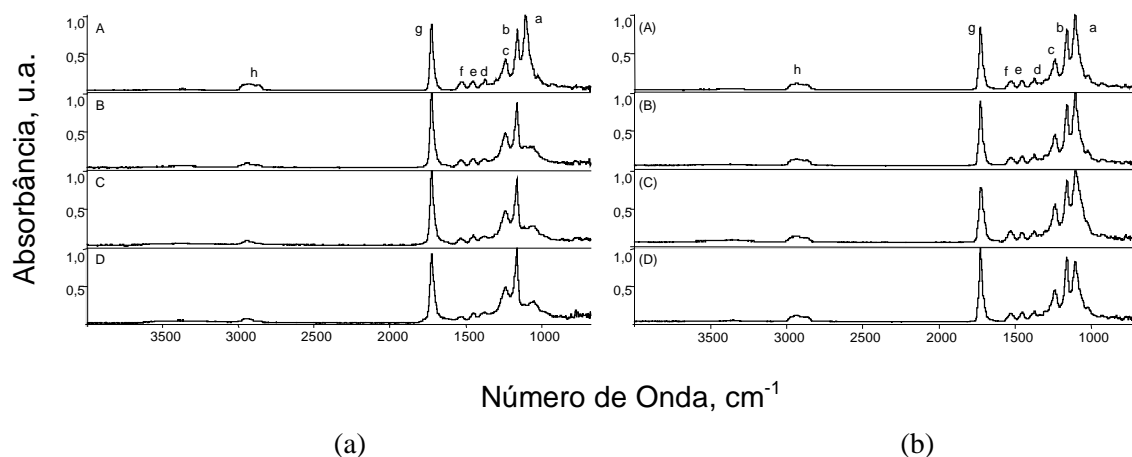


Figura 5 Espectros IR (ATR) dos filmes curados por feixe de elétrons (a) a partir do verniz EB_1 (sem aditivos) e (b) a partir do verniz EB_2 (com aditivos) expostos em câmara de envelhecimento acelerado por (A) não envelhecido, (B) 300 horas, (C) 1500 horas e (D) 3000 horas.

Tabela 2 Atribuição das bandas para avaliação da degradação dos filmes envelhecidos.

Identificação	Número de Onda, cm^{-1}	Tentativa de Atribuição
a	1106	Estiramento anti-simétrico C-O-C alifático (éter)
b	1160	Estiramento C-O-C
c	1240	Estiramento C(=O)-O
d	1375	Deformação angular no plano CH_2 Wagging CH_2
e	1450	Deformação angular CH_2 alifático no plano
f	1529	Deformação angular NH no plano Estiramento C-N
g	1725	Estiramento $\text{C}=\text{O}$
h	2930	Estiramento assimétrico CH_2

4. CONCLUSÃO

A escolha e a combinação das matérias-primas utilizadas na preparação dos vernizes foi planejada para eliminar a influência de parâmetros relacionados à natureza química da resina, monômero e fotoiniciador sobre as variáveis de composição e processo estudadas. O grau de cura obtido por DSC para os filmes curados tanto por UV quanto por EB demonstra que mesmo filmes sobre-curados não atingem a conversão total das espécies reativas presentes nas amostras. Isto pode ser atribuído à imobilização de alguns componentes reativos na estrutura tridimensional formada por ligações cruzadas induzidas pela radiação. A existência destas espécies reativas remanescentes é detectada pela técnica de calorimetria exploratória diferencial que aumenta a sua mobilidade por ação do calor.

A presença de aditivos estabilizantes à luz interfere no processo de cura por UV, reduzindo o grau de conversão para cada dose considerada. Este fato é devido à competição entre o absorvedor UV e o fotoiniciador pela radiação incidente. Com relação à dureza, observou-se uma pequena redução nos valores obtidos para os filmes aditivados. Isto se justifica pelo fato desta propriedade estar mais relacionada a um fenômeno de superfície do que de extensão de cura ao longo da camada. Os filmes curados por EB apresentam dureza maior que os seus pares curados por UV, para um mesmo grau de cura. O efeito do envelhecimento é mais pronunciado nos filmes curados por UV, o que foi observado por meio das diferentes propriedades avaliadas.

Nos filmes UV observam-se valores crescentes de brilho em função do grau de cura até doses de 400 mJ cm⁻². Os filmes irradiados com doses maiores apresentam uma tendência de estabilização desta propriedade. Porém, a retenção de brilho em função do envelhecimento é muito mais afetada nos filmes UV. O brilho dos filmes EB não sofre alteração com a variação de dose. A tendência ao amarelecimento foi maior nos filmes UV. Apesar do uso de resina alifática e monômero resistentes ao amarelecimento, a presença de fotoiniciador na composição dos vernizes provavelmente induziu a promoção de cor no processo de envelhecimento. O efeito dos estabilizantes à luz foi mais pronunciado nos filmes curados por UV, por estes serem mais susceptíveis a fotodegradação provavelmente devido à presença de grupos cromóforos residuais.

Observou-se que as amostras irradiadas com as doses mais baixas e mais altas, na faixa considerada para os dois tipos de radiação, sofreram influência maior do envelhecimento acelerado nas propriedades investigadas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e o Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento- CNPq pelo suporte financeiro e a UCB do Brasil Ltda. e Ciba Especialidades Químicas Ltda. Pelo fornecimento das matérias-primas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.DECKER, K. ZAHOUILY, Weathering Resistance of Thermoset and UV-Cured Acrylate Clearcoats, Radtech '99 Conference Proceedings, Radtech Europe, pp. 209-214, 1999.
- [2] C.DECKER, K. ZAHOUILY; A. VALET, Weathering Performance of Thermoset and Photoset Acrylate Coatings, Radtech Report, pp. 21-29, november/december, 2002.
- [3] V.REKOWSKI, E. FRIGGE, Progress in UV Clear Coats for Exterior Use, Radtech '99 Conference Proceedings. Radtech Europe, pp. 89-94, 1999.
- [4] W.K. GOSS, T.E. MOOREHEAD, Weatherability and Yellowing Behavior of UV/EB Curing Systems, Proceedings of Radtech'96 Conference, Radtech International North America, vol 2, pp. 557-558, 1996.
- [5] C. S. HA, J. K. KIM; Role of UV Radiation in the Evaluation of Weatherability of Polymers – Simulation by Accelerated Weathering Test and Reality, Radtech '97 Conference Proceedings, Radtech Asia, pp. 437-440, 1997.
- [6] R.J. HOLMAN, R. KENNEDY, Outdoor Durability of Radiation Cured Coatings, PRA RADNews, 19/20, pp. 2-9, 1997.
- [7] R. J. HOLMAN, The Degradation and Durability of Radcure Coatings, Paint & Ink International, March/April, pp. 12-17, 1996.
- [8] R. KENNEDY, Why Choose Urethanes for Outdoors Durability? Radnews Winter, pp. 2-4, 1994/95.
- [9] R.S. DAVIDSON, Weathering of Unpigmented Radiation Cured Coating, PRA publication, 1994.
- [10] L.R. GATECHAIR, Weathering of UV Cured Coatings, IN: UV Curing: Science and Technology, Vol 2, edited by S. Peter Pappas, Technology Marketing Corporation, Connecticut, 1985.
- [11] C.S.B. Ruiz, L.D.B. Machado, J.E. Volponi, Cure Degree Estimation of Photocurable Coatings by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Differential Photocalorimetry (DPC) – Journal of Thermal Analysis and Calorimetry – 67 (2), pp. 335-341, 2002.
- [12] C.S.B Ruiz, L.D.B.Machado, E.S. Pino, M.H.O Sampa, Characterization of a clear coating cured by UV/EB Radiation - Radiation Physics and Chemistry, 63 (3-6) (2002) pp. 481-483.
- [13] N.P.G. ROEGES, A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, John Wiley and Sons, UK, 1995.
- [14] D.C. NECKERS, W. JAGER, Analytic Techniques for Monitoring Photopolymerization Processes, IN: Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks and Paints, Vol. 7, SITA Technology Ltd, John Wiley and Sons, London, 1998.