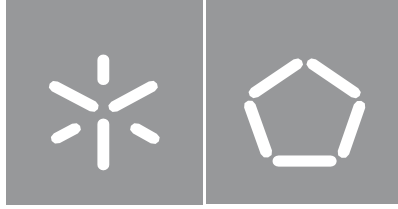




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

José Pedro Rosas da Silva Fernandes

Estudo de poliuretanos *High-Solid* para aplicação na indústria automóvel



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

José Pedro Rosas da Silva Fernandes

Estudo de poliuretanos *High-Solid* para
aplicação na indústria automóvel

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho realizado sob a orientação do
Professor Doutor Zlatan Zlatev Denchev
Doutor Filipe Miguel da Silva Ribeiro

Dezembro de 2020

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

AGRADECIMENTOS

Terminada esta última etapa da minha vida académica resta-me agradecer a todas as pessoas que me apoiaram, tornando-me numa pessoa melhor, tanto a nível pessoal como profissional!

O meu primeiro agradecimento destina-se à minha querida avó Zézé. A ti estou eternamente grato por todo o carinho, todo o cuidado para que nada me faltasse, por todas as manhãs estares à janela para me ver a ir para mais um dia de estágio e por seres a minha inspiração e me dares toda a força para terminar esta dissertação com os melhores resultados, como tanto desejava!

A ti, meu querido avô Adão, que tanto me ensinaste e tanto amor me deste! Mesmo não estando presente para me veres terminar esta etapa da minha vida, espero deixar-te orgulhoso!

Aos meus pais e à minha irmã por serem a minha maior força e motivação, por todo o afeto, preocupação, todo o amor, por todas as palavras incentivadoras, por todo o investimento que fizeram em mim, por tudo! Espero deixar-vos orgulhosos deste meu trabalho e deste percurso, que sem vocês não seria de todo possível. Ao meu avô Fernandes, pela inspiração que me transmite através da pessoa jovem que é, por todos os conselhos e ensinamentos.

À minha namorada, Maria Cardoso, por todo o apoio, motivação, paciência e força. Por todo o amor e carinho, por ter estado ao meu lado neste desafio e em todos os momentos, pela pessoa maravilhosa que é, pelo coração gigante que tem, por me incentivar a superar todos os obstáculos e por estar sempre ao meu lado, nos bons e maus momentos.

Ao meu orientador na Universidade, Professor Doutor Zlatan Denchev, por toda a disponibilidade, conhecimento e boa disposição transmitida.

Ao meu orientador na *TMG Automotive*, Dr. Filipe Ribeiro, que me apoiou e me auxiliou ao longo desta etapa, partilhando comigo os seus conhecimentos e as suas ideias, presto o meu grande agradecimento. À minha co-orientadora, Dra. Helena Aguilar, o meu muito obrigado pela enorme simpatia, preocupação e disponibilidade que sempre me transmitiu. O meu agradecimento à D. Julieta, Eng^o João Mota e Eng^a Irene Lobo, pelo auxílio que me prestaram, sempre com a maior simpatia e atenção. A todos aqueles com quem partilhei diariamente o mesmo espaço na empresa, que me ajudaram e me acolheram da melhor maneira possível, o meu agradecimento.

Um enorme agradecimento à Maria Couto, não só pelo transporte para a empresa, mas também por todo o apoio, conhecimento, simpatia e boa disposição que sempre me transmitiu.

A todos aqueles que me acompanharam neste percurso difícil e sempre me apoiaram, o meu muito obrigado!

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

O foco deste trabalho incide no estudo de Poliuretanos *High-Solid*, que são poliuretanos com um maior conteúdo de sólidos na sua constituição e, a sua interação química com o PVC numa mistura PUR/PVC. Esta mistura tem o intuito de combinar propriedades de ambos os polímeros, cuja combinação forma o denominado artigo híbrido, para o desenvolvimento de componentes têxteis plastificados para interior automóvel. Este estudo pretende avaliar o potencial impacto desta mistura nas diferentes fases de desenvolvimento, desde o desenho conceptual até à linha de produção, obtendo assim as características pretendidas para o artigo final.

Tendo como ponto de partida o estudo anterior, relativo a PUR-HS, foi possível a partir das formulações utilizadas corrigir problemas de adesão verificados entre camadas estruturais do artigo formadas por um PUR-HS alifático com uma componente aromática de base poliéter e camadas adjacentes maioritariamente ou totalmente constituídas por PVC, combinando um novo PUR-HS alifático de base poliéter/poliéster e, melhorando assim a interação PUR/PVC. Foram, a partir daqui, idealizadas e construídas novas formulações e novas versões de artigos híbridos, sendo estes os artigos C, D e E.

A interação química entre o poliuretano e o PVC, foco deste trabalho, parece ocorrer por via da ligação C-Cl, do PVC, e o grupo carbonilo (C=O), do PUR, como se pode constatar pela análise dos espectros FTIR das pastas e filmes, nos quais se observa uma diminuição da intensidade dos picos de transmitância associada à presença destes grupos; entende-se que tal evidência pode estar relacionada com a formação de novas ligações entre os dois polímeros após a sua mistura, o poliuretano e o PVC.

Do trabalho realizado conclui-se ainda que nas novas formulações usadas no artigo D corrigiu-se o problema de adesão, e que esta cumpriu com as especificações definidas para as aplicações típicas deste tipo de material; este artigo é constituído na camada compacta pela pasta PUR3, na camada espuma pela PUR4 e na camada adesiva pela PUR6, de gramagens 180 g/m², 300 g/m² e 120 g/m², respetivamente. Mais se refere que este apresentou os melhores resultados em teste de imersão em acetona, ensaios de solidez da cor à luz, assim como resultados satisfatórios em ensaios de Manchado à fricção, Solidez à fricção, Rasgado e *Soiling*. Assume-se então a possibilidade de aplicação do artigo D em zonas de exposição moderada à luz solar e temperatura, como painéis de porta, consolas centrais ou painéis de instrumento.

PALAVRAS-CHAVE

Adesão; Desempenho; Interior automóvel; PUR *High-Solid*; PVC

ABSTRACT

The focus of this work is on the study of *High-Solid* Polyurethanes, which are polyurethanes containing a larger fraction of solid components, and their chemical interaction with PVC in a PUR/PVC mixture. This mixture aims to combine the useful properties of both polymers, thus forming the so-called hybrid system, which is implemented for the development of plasticized textile components for automotive interior. This study aims also at the evaluation of the potential impact of the mixing procedure suggested on the different stages of development, from conceptual design to the production line, thus obtaining the characteristics desired for this final article.

Having the results obtained in the previous study on PUR-HS as a starting point, it was possible from the formulations used to correct the adhesion problems verified. This problem occurred between structural layers of the article formed by an aliphatic PUR-HS polyether based with an aromatic component and adjacent layers mostly or totally constituted by PVC. Combining a new aliphatic PUR-HS polyether/polyester based, the adhesion problems were corrected, thus improving the PUR/PVC interaction. From here, new formulations and new versions of hybrid articles were conceived and constructed, articles C, D and E.

The chemical interaction between polyurethane and PVC, the focus of this work, seems to occur through the C-Cl bond connection of PVC and the carbonyl group (C=O) of the PUR, as can be seen by the analysis of the FTIR spectra of the pastes and films, in which there is a decrease in the intensity of the transmittance peaks associated with the presence of these groups; it is understood that such evidence may be related to the formation of new bonding links between the two polymers.

It is also concluded that in the new formulations used in Article D, the problem of adhesion was resolved, and that it complied with the specifications defined for the typical applications of this type of material; this article consists of the compact layer, composed by paste PUR3, foam layer by PUR4 and adhesive layer by PUR6, of the following areal weights 180 g/m², 300 g/m² and 120 g/m² respectively. Moreover, it was found that Article D presented the best results in acetone immersion test, color fastness to light tests, as well as satisfactory results in tests of Staining to friction, Solidity to Friction, Torn and Soiling. It is then assumed that Article D can be used in areas of moderate exposure to sunlight and temperature such as door panels, center consoles or instrument panels.

KEYWORDS

Adhesion; Automotive interior; Performance; PUR High-Solid; PVC

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	x
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas	xiv
Capítulo 1. Enquadramento e apresentação do projeto.....	1
1.1. Apresentação da empresa	2
1.2. Organização da dissertação	3
Capítulo 2. Introdução	5
2.1. Polímeros na Indústria automóvel.....	5
2.2. Química e propriedades de Polímeros.....	9
2.2.1. Poli (cloreto de Vinilo).....	9
2.2.1.1. Plastificantes.....	11
2.2.1.2. Estabilizantes	12
2.2.1.3. Outros aditivos	13
2.2.1.3.1. Agentes de expansão PVC	13
2.2.1.3.2. Retardante à chama	14
2.2.1.3.3. Pigmentos.....	14
2.2.1.3.4. Aditivos reológicos.....	14
2.2.2. Poliolefinas.....	14
2.2.3. Poliuretanos	15
2.2.3.1. Polióis.....	19
2.2.3.2. Isocianatos.....	20
2.2.3.3. Aditivos PUR	22
2.2.3.3.1. Extensor de cadeia	22
2.2.3.3.2. Agente de reticulação	22
2.2.3.3.3. Agente de expansão PUR.....	23
2.2.4. Poliuretanos <i>High-solid</i>	23
2.3. Híbridos PUR/PVC	25

Capítulo 3. Processos de fabrico	29
3.1. Processos na TMG <i>Automotive</i>	29
3.1.1. Recobrimento.....	30
3.1.1.1. Recobrimento em Centro técnico.....	30
3.1.1.2. Recobrimento em escala Piloto.....	31
3.1.1.3. Recobrimento Tripla em produção	32
3.1.2. Lacagem.....	32
3.1.2.1. Lacagem em Centro Técnico	32
3.1.2.3. Lacagem em produção.....	34
3.1.3. Gravação.....	35
3.1.3.1. Gravação em centro técnico	35
3.1.3.2. Gravação em escala Piloto.....	35
3.1.3.3. Gravação em Produção	36
Capítulo 4. Componente Experimental	37
4.1. Matérias-primas, Pastas e artigos utilizados	38
4.2. Técnicas de caracterização das Matérias-primas	41
4.3. Técnicas de caracterização de Pastas	41
4.4. Técnicas de caracterização aos filmes	41
4.5. Técnicas de caracterização aos Artigos	42
Capítulo 5. Resultados e Discussão.....	43
5.1. Resultados das matérias-primas	44
5.1.1. Percentagem de Sólidos e percentagem de NCO	44
5.1.2. Densidade.....	44
5.1.3. Outros resultados dos PUR-HS.....	45
5.2. Viscosidade	45
5.2.1. Viscosidade das Matérias-primas	46
5.2.2. Viscosidade das pastas.....	47
5.3. Resultados FTIR	51
5.3.1. Resultados FTIR às Matérias-primas	51
5.3.2. FTIR das Pastas	56
5.3.3. FTIR dos Filmes	63
5.3.4. FTIR dos artigos	70

5.4. Resultados caracterização aos filmes	72
5.4.1. Análise Termogravimétrica -TGA	72
5.4.2. Análise dinâmico-mecânica - DMA	77
5.5. Resultados da caracterização aos artigos	83
5.5.1. Resultados do teste de imersão em acetona	83
5.5.2. Resultados Espessura, Peso, gramagem, brilho e cor.....	84
5.5.3. Resultados Microscópio ótico.....	85
5.5.4. Resultados Adesão Trama e Adesão Teia, Solidez à fricção e manchado à fricção	86
5.5.5. Resultados da resistência ao rasgado, <i>Soiling</i> e Solidez da cor à luz	87
6. Conclusões	89
7. Sugestão de trabalhos futuros.....	92
8. Referências Bibliográficas	93
Anexo I – Descrição das técnicas de caracterização	98
I.A. Viscosidade	98
I.B. Percentagem de Sólidos	99
I.C. Percentagem de isocianato - NCO.....	99
I.D. Densidade.....	100
I.E. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	100
I.F. Análise Termogravimétrica -TGA.....	101
I.G. Análise dinâmico-mecânica - DMA	102
I.H. Imersão em acetona	103
I.I. Determinação da espessura.....	103
I.J. Microscopia ótica	104
I.K. Determinação da massa por unidade de área	104
I.L. Análise de brilho	104
I.M. Controlo de cor de artigos, com espectrofotómetro.....	105
I.N. Adesão Trama e Teia	105
I.O. Manchado após fricção e Solidez à fricção.....	105
I.P. Resistência ao Rasgado	106
I.Q. <i>Soiling</i>	106
I.R. Solidez da cor à luz	106
Anexo II. Equipamentos utilizados	107

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

PVC - Poli (cloreto de vinilo).

PUR – Poliuretano.

PUR-HS – Poliuretano *High-Solid*.

TPU - Poliuretanos termoplásticos.

TPO – Poliólefinas termoplásticas.

TPE – Elastómero termoplástico.

T_g – Temperatura de transição vítrea.

T_f – Temperatura de fusão.

VOC – Compostos orgânicos voláteis (do inglês, *Volatile Organic Compound*).

OEM – Construtor Automóvel (do inglês, *Original Equipment Manufacturer*).

PUD - Dispersões aquosas de poliuretano.

RIM – Processo de moldagem por injeção (do inglês, *Reaction Injection Moulding*).

PEP - Poliál poliéster.

PETP - Poliál poliéter.

PPC - Poliál policarbonato

ACP - Poliál acrilato.

TDI - Di-isocianato de tolueno.

MDI - Di-isocianato de difenilmetano.

TMXDI – Di-isocianato de tetrametilxileno

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier-transform infrared spectroscopy*).

ATR - Refletância Total Atenuada (do inglês, *Attenuated total reflectance*).

PMVL - Borracha de poliéster poli (beta-metil-teta-valerolactona)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Sequência adotada na indústria automóvel para a produção de um componente.	2
Figura 2 - Fluxograma descritivo da estratégia seguida para a dissertação.	3
Figura 3 - Aplicações no interior automóvel de PVC, TPO/TPE e PUR/TPU.	6
Figura 4 - Reação de polimerização do PVC.	9
Figura 5 - Representação esquemática do mecanismo de plastificação de misturas de PVC com plastificantes. Adaptado de [14]	10
Figura 6 - Estrutura do diisododecil ftalato (DIDP)	12
Figura 7 - Exemplos de monómeros usados na síntese de poliolefinas. Figura adaptada de [27]	15
Figura 8 - Reação química do poliuretano.....	16
Figura 9 - Estrutura típica de um TPU. Figura adaptada de [34].....	18
Figura 10 - Polióis mais utilizados.	19
Figura 11 - Isocianatos alifáticos e isocianatos aromáticos mais utilizados.	21
Figura 12 - Grupos polares e sua ordem de polaridade. Adaptado de [13]	25
Figura 13 - Sequência para a produção laboratorial de um artigo de revestimento CT: a) Aplicação da Pasta; b) Deslocação da faca; c) Formação do filme; d) Introdução na estufa; e) Remoção da amostra do papel; f) Amostra final. Figura retirada de [59].	30
Figura 14 - Ilustração do processo de revestimento em escala piloto.....	31
Figura 15 - Representação do processo de revestimento em produção. Adaptado de [2]	32
Figura 16 - Técnicas de aplicação da laca em CT. a) Máquina de lacagem em CT; b) Técnica manual em CT. Figura retirada de [59].....	33
Figura 17 - Ilustração do processo de lacagem.....	34
Figura 18 - Processo de gravação por cilindro.	36
Figura 19 - Esquema representativo dos artigos estudados. a) Artigo A, Artigo C, Artigo D e Artigo E; b) Artigo B	40
Figura 20 - Curvas de fluxo PUR3 e PUR5.....	48
Figura 21 - Curvas de fluxo PUR4, PUR6 e PVC1.....	49
Figura 22 - Curvas de fluxo das pastas espumas.	49
Figura 23 - Curvas de fluxo das pastas adesivas.	50
Figura 24 - Espectros FTIR relativo à MP1 (linha laranja) e MP2 (linha verde).	51
Figura 25 - Ampliação do espectro FTIR da MP1 (linha laranja) e MP2 (linha verde).	52

Figura 26 - Espectros FTIR relativo à MP13 (linha azul) e MP14 (linha vermelha).....	53
Figura 27 - Ampliação do espectro FTIR da MP13 (linha azul) e MP14 (linha vermelha).....	55
Figura 28 - Espectros FTIR relativo à PUR3 (linha rosa), PUR4 (linha roxa) e PUR5 (linha verde).....	56
Figura 29 - Ampliação do espectro FTIR relativo à PUR3 (linha rosa), PUR4 (linha roxa) e PUR5 (linha verde).....	58
Figura 30 - Espectros FTIR relativo à PUR3 (linha rosa) e respectivas matérias-primas.	59
Figura 31 - Ampliação do espectro FTIR à PUR3 (linha rosa) e suas matérias-primas.....	60
Figura 32 - Espectros FTIR relativos à PUR4 (linha roxa) e suas respectivas matérias-primas.....	60
Figura 33 - Ampliação do espectro FTIR à PUR4 (linha roxa) e suas matérias-primas.....	61
Figura 34 - Espectros FTIR relativos à PUR5 (linha verde f.) e suas respectivas matérias-primas.....	61
Figura 35 - Ampliação do espectro FTIR à PUR5 (linha verde.f) e suas matérias-primas.	62
Figura 36 - Espectros FTIR relativos os filmes das pastas estudadas.	63
Figura 37 - Espectros FTIR relativos à pasta PUR3 e ao filme PUR3.	64
Figura 38 - Ampliação do espectro FTIR relativos à pasta PUR3 (linha rosa) e ao filme PUR3 (linha azul).	65
Figura 39 - Espectros FTIR relativos à pasta PUR4 e ao filme PUR4.	66
Figura 40 - Ampliação do espectro FTIR relativos à pasta PUR4 (linha roxa) e ao filme PUR4 (linha rosa).	67
Figura 41 - Espectros FTIR relativos à pasta PUR5 e ao filme PUR5.	68
Figura 42 - Ampliação do espectro FTIR relativos à pasta PUR5 (linha verde fl.) e ao filme PUR5 (linha verde).	69
Figura 43 - Espectros FTIR relativos à pasta PUR3, Artigos C, D e E.	70
Figura 44 - Ampliação do espectro FTIR relativos à pasta PUR3 e aos artigos em estudo.	71
Figura 45 - Resultado TGA - PVC1	72
Figura 46 - Resultados TGA - PUR-HS.....	73
Figura 47 - Resultados TGA - Filme PUR3.....	74
Figura 48 - Resultados TGA - Filme PUR4.....	75
Figura 49 - Resultados TGA - Filmes PUR5.	76
Figura 50 – a) Filmes analisados e b) respectivas amostras.	77
Figura 51 - Componente real do Módulo.	78
Figura 52 - Componente imaginária do Módulo.	79
Figura 53 - Fator de perda (Tan delta).	80

Figura 54 - Comparação entre as componentes do Módulo.	81
Figura 55 - Módulo complexo.	82
Figura 56 - Provetes após teste de imersão em acetona.	83
Figura 57 - Secção transversal do artigo D.	86
Figura 58 - Secção transversal do artigo E.	86
Figura 59 - Secção transversal do artigo C.	86
Figura 60 - Ligações químicas presentes num dado comprimento de onda.	101
Figura 61 - Equipamento para medição da viscosidade. a) Banho Termoestabilizado; b) <i>Rheomat</i> 115; c) Instrumento de controlo.	107
Figura 62 - Equipamento TGA utilizado.	107
Figura 63 - Equipamento FTIR utilizado.	107
Figura 64 - Equipamento DMA utilizado e módulo utilizado (tensão).	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes do interior automóvel e suas características-chave.	8
Tabela 2 - Tabela informativa sobre ligações covalentes comuns em polímeros. Adaptado de [13]	11
Tabela 3 - Propriedades do PUR com base na sua estrutura. Adaptado de [31]	20
Tabela 4 - Matérias-primas utilizadas e suas abreviaturas.	38
Tabela 5 - Matérias-primas presentes em cada pasta.	39
Tabela 6 - Pastas aplicadas em cada artigo.	39
Tabela 7 – Gamas de temperaturas utilizadas na produção dos artigos.	40
Tabela 8 - Gramagem aplicada em cada camada de cada artigo.	40
Tabela 9 - Técnicas e métodos utilizados na caracterização das matérias-primas.	41
Tabela 10 - Técnicas e métodos utilizados na caracterização das pastas.	41
Tabela 11 - Técnicas e métodos utilizados na caracterização aos filmes.	41
Tabela 12 - Técnicas e métodos utilizados na caracterização dos artigos	42
Tabela 13 - Resultados de % de sólidos e % de NCO às matérias-primas.	44
Tabela 14 - Resultados da densidade das matérias-primas.	44
Tabela 15 – Dados relativamente a PUR-HS (MP13 e MP14), fornecidos pelos fornecedores.	45
Tabela 16 - Parâmetros utilizados no ensaio de viscosidade.	46
Tabela 17 - Resultados da viscosidade das matérias-primas.	46
Tabela 18 - Resultados da viscosidade das pastas.	47
Tabela 19 - Picos de transmitância relativo às matérias-primas MP1 e MP2.	52
Tabela 20 - Picos de transmitância relativo às matérias-primas MP13 e MP14.	54
Tabela 21 - Picos de transmitância relativo às pastas PUR3, PUR4 e PUR5.	57
Tabela 22 - Picos de transmitância relativo dos filmes PUR3, PUR4 e PUR5.	64
Tabela 23 - Comparação entre os espectros da pasta PUR3 e o filme PUR3.	66
Tabela 24 - Comparações entre os espectros da pasta PUR4 e filme PUR4.	67
Tabela 25 - Comparação entre os espectros da pasta PUR5 e filme PUR5.	69
Tabela 26 - Picos de transmitância relativo aos artigos C, D e E.	71
Tabela 27 - Parâmetros do ensaio DMA.	77
Tabela 28 - Resultados da espessura, peso e gramagem obtidos.	84
Tabela 29 - Resultados do brilho e cor aos artigos estudados.	85
Tabela 30 - Resultados da caracterização aos artigos. Parte 1	86

Tabela 31 - Resultados da caracterização aos artigos. Parte 2	87
Tabela 32 - Parâmetros possíveis de utilizar em ensaios de viscosidade.	98

CAPÍTULO 1. ENQUADRAMENTO E APRESENTAÇÃO DO PROJETO

A indústria automóvel tem por base uma estratégia de inovação alinhada com as diretivas Europeias para a sustentabilidade, cada vez mais alicerçada no *eco design* de materiais e processos produtivos. Como tal, existe uma crescente consciencialização no que respeita à seleção de matérias-primas para artigos têxteis plastificados para o interior automóvel, nomeadamente ao nível dos materiais de base poliuretano.

No âmbito da Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros, e dando continuidade ao trabalho elaborado no Projeto Individual, o tema desenvolvido, em parceria com a empresa TMG *Automotive*, integrante do grupo TMG-Têxtil Manuel Gonçalves, S.A. tem como foco os Poliuretanos *High-Solid* (PUR-HS) e a sua mistura com PVC (Policloreto de vinilo), os denominados materiais híbridos, compreendendo a sua interação e impacto nas propriedades finais do artigo têxtil plastificado para aplicação no interior automóvel, obtidos pelo processo de recobrimento.

Na TMG *Automotive* são produzidos materiais para revestimento do interior de automóveis, sendo os produtos de base polimérica, como o PVC (Policloreto de vinilo), o PUR (Poliuretano) e o TPE (Elastómeros Termoplásticos).

O PVC é um dos tipos de plásticos mais vendidos, e a sua produção encontra-se em constante crescimento, sendo que em 2016 mais de 42 milhões de toneladas de PVC foram utilizadas em todo o mundo. Até 2024 é esperado que a procura global de PVC aumente, em média, 2.3% ao ano. [1] Um outro polímero muito utilizado na indústria automóvel e não só, é o PUR. Este pode ser de vários tipos, no entanto o mais usado nesta indústria é ainda o TPU (Poliuretano termoplástico). Um outro sub-grupo de Poliuretano são os PUR *High-Solid*, que são polímeros comercializados há algum tempo; contudo, a sua aplicação em artigos têxteis no interior automóvel teve uma aceitação no mercado mais limitada devido, não só ao custo da matéria-prima como também à maior complexidade no manuseamento e processamento destes materiais, que apesar de apresentarem propriedades únicas relativamente a outros polímeros, exigem também a adoção de medidas mais exigentes ao nível das condições processuais. Os PUR têm outra grande aplicação na TMG *Automotive*, dado que se trata do composto maioritário das lacas, utilizadas a nível dos acabamentos superficiais.

Este projeto pretende então contribuir para o aumento do conhecimento das misturas de PVC/PUR, tentando estabelecer uma correlação entre a interação físico-química dos componentes da mistura reacional e algumas propriedades do artigo final.

1.1. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

Fundada em 1937 por Manuel Gonçalves, sob a designação de Fábrica de Fiação e Tecidos de S. Cosme do Vale, Vila Nova de Famalicão, e transformada em sociedade anónima em 1965, o grupo Têxtil Manuel Gonçalves S.A., onde se integra a *TMG Automotive*, distingue-se pela filosofia do seu fundador: “Tecnologia e Qualidade de mãos dadas”.

A TMG constitui um grupo de empresas dedicadas ao fabrico de materiais para a indústria de peças e componentes para automóveis, tratando-se de uma importante empresa no setor automóvel, sendo uma das líderes mundiais no fornecimento de materiais para o revestimento do interior automóvel desde 1971, como painéis de instrumentos, painéis de portas, assentos, apoios de braço, alavancas, travões de mão, capotas e palas protetoras da luz solar. Os principais constituintes destes materiais, assim como os que são tratados na *TMG Automotive* são o PVC, TPO/TPE e PUR/TPU, indicados na Figura 1 por um quadrado azul.

Em 2006 ocorre uma reorganização em unidades independentes relativas ao grupo TMG, como a *TMG Yarns*, *TMG Fabrics*, *TMG Decor*, *TMG Finishing*, *TMG Fastrack* e a *TMG Automotive*. A *TMG Automotive* é, atualmente, *Second-Tier (Tier 2)*, Figura 1, fornecendo os seus produtos aos *First-Tier*, que produzem as diversas peças para o automóvel, vendendo-as às OEM (*Original Equipment Manufacturer*), como a *Daimler*, *BMW*, *Toyota*, *Volvo*, entre outros.

A empresa possui ainda participações em outras atividades como a *Sociedade de produção de energia elétrica e calor (SPE)*, a *HeliPortugal*, *Caves Transmontanas*, *EFACEC*, *Lightning Bolt* e é, ainda, parceiro fundador do *Millenium BCP*.

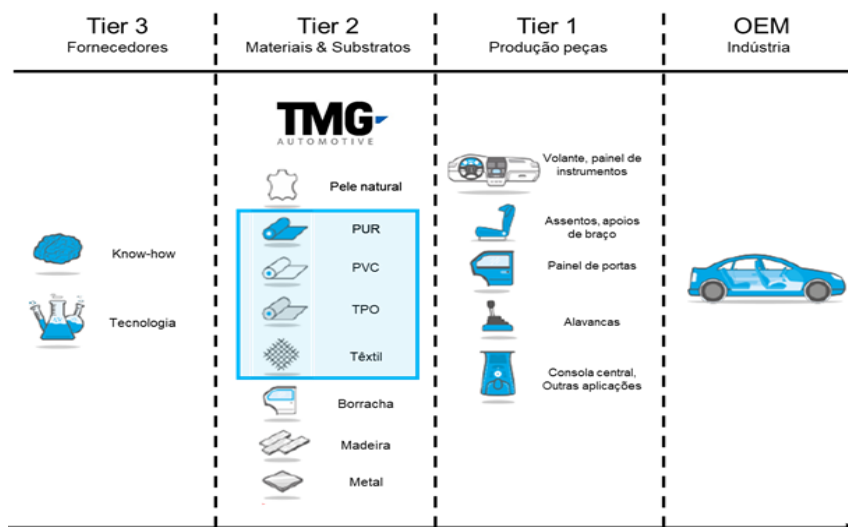


Figura 1 - Sequência adotada na indústria automóvel para a produção de um componente.

1.2. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Na Figura 2 é exemplificado sob a forma de um fluxograma, a organização da presente dissertação, encontrando-se seguidamente a descrição subsequente.

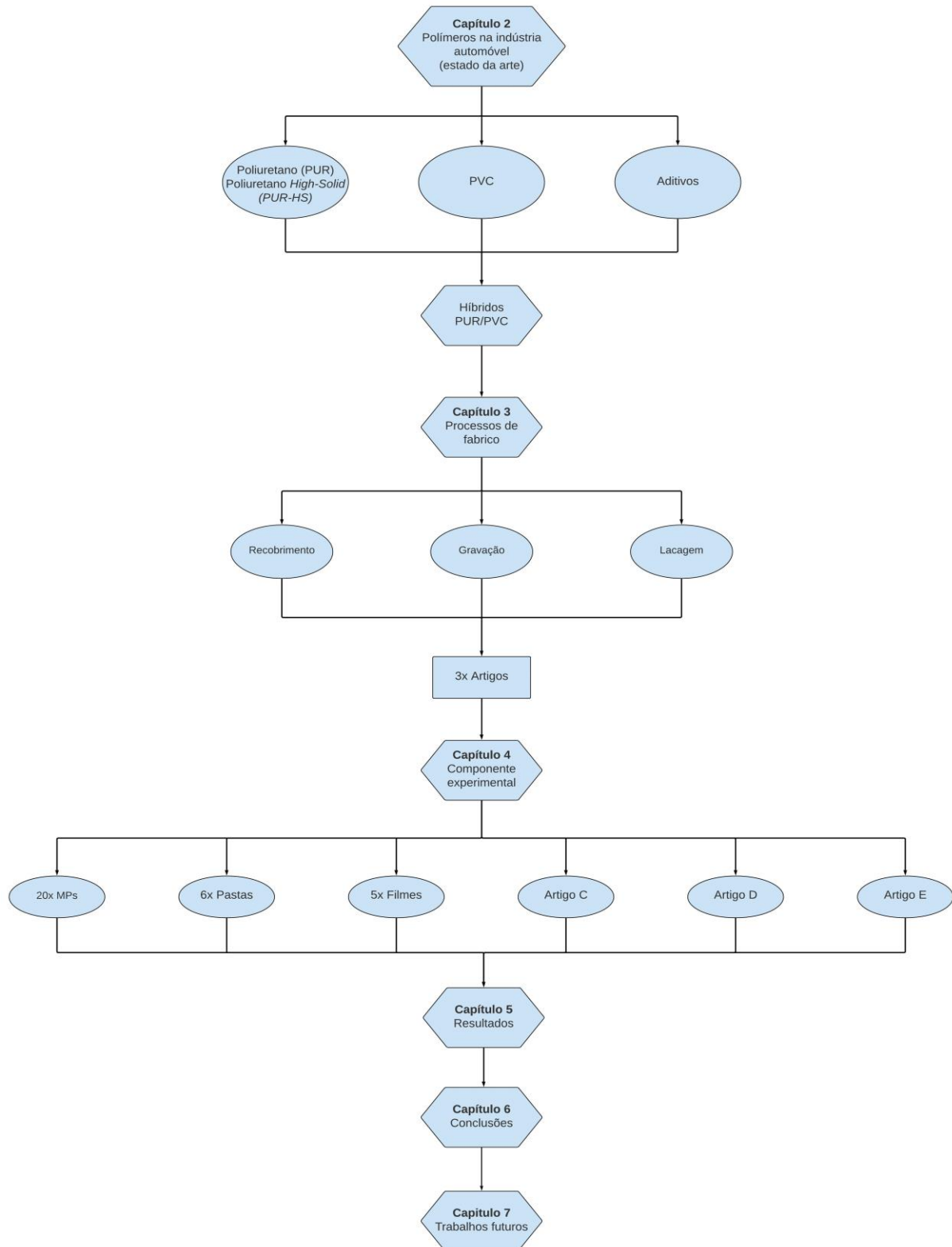


Figura 2 - Fluxograma descritivo da estratégia seguida para a dissertação.

A estrutura adotada para a presente dissertação segue o fluxograma presente na figura anterior, iniciando-se pelo capítulo 2.

No primeiro capítulo é realizado o enquadramento e apresentação do tema da dissertação, a apresentação da empresa e a organização geral desta tese.

No segundo capítulo é retratado o estado da arte relativo aos materiais poliméricos utilizados pela indústria automóvel, pela TMG *Automotive*, assim como os utilizados nesta dissertação, o PVC, o PUR e seus principais aditivos; é ainda apresentado o estado da arte quanto a materiais híbridos PVC/PUR.

No terceiro capítulo explicita-se os processos de fabrico utilizados para a preparação das amostras, o recobrimento, lacagem e gravação, desde a escala laboratorial até à escala de produção.

A componente experimental encontra-se presente no quarto capítulo. Neste é referido o procedimento adotado para a concretização do objetivo principal desta dissertação, apresentando-se as matérias-primas utilizadas, pastas formadas e os artigos; também são referenciados todos os ensaios e testes levados a cabo para a concretização de todos os objetivos estabelecidos.

No quinto capítulo são apresentados todos os resultados obtidos através das técnicas referidas no capítulo anterior.

No sexto capítulo são apresentadas as conclusões alcançadas ao longo da presente dissertação com base em todos os ensaios realizados.

Por fim, é feita uma análise e proposta de trabalhos futuros, que podem contribuir para o aumento do conhecimento sobre esta tipologia de materiais híbridos e endogeneizar esse conhecimento na empresa. Apresenta-se também a listagem da bibliografia consultada e os anexos.

CAPÍTULO 2. INTRODUÇÃO

2.1. POLÍMEROS NA INDÚSTRIA AUTOMÓVEL

Os inúmeros benefícios resultantes da utilização de materiais plásticos encontram-se principalmente ligados ao desempenho do automóvel, como a redução de peso, melhor aparência associada ao novo design, manutenção mais simples, redução do consumo de combustível e desempenho otimizado. Estima-se que a utilização de materiais plásticos num automóvel constitua um peso de 150 kg face aos 1163 Kg de ferro e aço utilizados, e que ao reduzir em 10% o peso do automóvel, a poupança de combustível será entre 5% a 7%. [2] Atualmente, cerca de 60% de todos os materiais presentes num automóvel são plásticos [3], representando assim uma significativa diminuição no peso da viatura, assim como no consumo de combustível.

O impacto da utilização de materiais plásticos em automóveis desde cedo se notou, sendo utilizado nos míticos autocarros londrinos em 1941, onde um revestimento de base PVC, simulando couro natural, foi utilizado nos seus assentos e, mais tarde, em 1944, a *Morris Motors* passou a utilizar estes revestimentos em grande parte das superfícies interiores dos automóveis produzidos. [4]

A simplicidade de processos no que toca à transformação destes materiais em geometrias complexas, produtos de peso reduzido e de uma eficiência energética cada vez mais notória nos veículos, a variedade de diferentes tipos de polímeros utilizados nas mais variadas partes do automóvel, a redução da emissão de gases de carbono, maior segurança e conforto, durabilidade, resistência à corrosão, resistência à radiação UV, resistência térmica, resistência a fraturas, ou a possibilidade de utilização de plásticos reciclados em alguns componentes do veículo com propriedades semelhantes aos materiais virgens são algumas das vantagens do uso de materiais plásticos nesta indústria. [2]

De entre os materiais plásticos mais utilizados em automóveis encontram-se o PP, o PUR e o PVC. Os materiais plásticos são encontrados nas mais diversas formas, tais como fibras, componentes injetados ou componentes espumados, sendo exemplo o caso de assentos, painel de instrumentos, painéis de portas, palas protetoras do sol, cobertura da manete das mudanças, revestimento de volantes, utilização de fibras em compósito, revestimentos de componentes do motor e restante corpo do automóvel, sistemas de combustível, revestimentos de baterias, revestimentos exteriores, estofos, etc. [4, 5]



Figura 3 - Aplicações no interior automóvel de PVC, TPO/TPE e PUR/TPU.

Nesta revisão de artigos plásticos presentes num automóvel, nomeadamente no seu interior, o foco será o PUR. A sua aplicação é visível nas mais diversas áreas dos mais diversos setores, como o vestuário, utensílios domésticos, setor automóvel, construção civil, eletrónica, pavimentos, mobiliário, setor náutico, setor médico, embalagens, etc. [6] Constitui-se como um dos materiais poliméricos de maior utilização na indústria automóvel, representando um uso de 17%, apenas superado pelo PP, com uma utilização de 32%. [2]

Na indústria automóvel encontra-se poliuretano aplicado na forma de revestimento ou, maioritariamente, sob a forma de espuma, como em estofos ou materiais de isolamento. Este material apresenta um excelente comportamento na proteção ou isolamento de uma grande variedade de substratos, como o aço, metal, madeira, plástico, papel e couro. [6] De entre estes tipos de PUR possíveis de se obter, os artigos espumados representam um mercado global de 90%; a sua utilização é notada, por exemplo, no painel de controlo de um *BMW* com um revestimento de base ABS/PVC com espuma semirrígida de PUR. [4]

O PUR começou a ser utilizado em espuma para assentos de automóveis entre os anos de 1965 e 1969 [4], revelando-se como um contributo essencial na melhoria do design, facilitando a moldação destes materiais nos componentes pretendidos, melhorando o aspeto superficial do componente. Atualmente é usado em vários componentes do automóvel, Figura 3, desde estofos, volante, painel de instrumentos, painel de portas, apoios de braços e cobertura da manete de mudanças.

Na literatura é referida a utilização de uma mistura de PVC/ABS, reforçada com espuma semirrígida de PUR, contudo, e de forma a promover uma melhor resistência térmica, o PVC foi misturado

com PUR, para produção de painéis de instrumentos [4], constituindo-se assim como uma solução no combate das dificuldades associadas à estabilidade térmica do PVC.

Um outro caso da aplicação de materiais plásticos na indústria automóvel é a utilização de PUR como é o caso da *HYPERLAST™* da *DOW*, [7], que funcionam como elastómeros microcelulares que são utilizados como adesivos e vedantes para filtros de ar ou de combustível, componentes moldáveis ou aplicados em isolamentos acústicos.

É possível distinguirmos em revestimentos, os não tecidos e os tecidos; o primeiro apresenta funções estéticas, estruturais e também de proteção, e o segundo desempenha funções de reforço, filtragem, isolamento, etc. [8] A utilização deste tecido em assentos, utilizando uma malha como substrato em processos de recobrimento, torna-se visível em forros do tejadilho ou portas laterais, sendo à base de PP, podendo posteriormente ser revestidos com outro material, como PVC ou PUR [9], formando uma espécie de “*sandwich*”. Um exemplo da utilização desta estrutura em *sandwich* de diferentes camadas são os painéis laterais das portas, onde existe uma parte têxtil e uma parte plástica, reforçada com espuma de PUR, utilizando a técnica *Reaction Injection Molding* (RIM). [4] Esta técnica é também utilizada na produção da componente espumada de volantes para automóveis.

No que diz respeito a materiais de base poliuretano, um exemplo da sua utilização passa pelo seu uso em materiais reforçados com fibra à base de poliuretano e poliéster, para moldar e obter produtos como painéis exteriores do carro e sistemas de pára-choques. [10] Além das aplicações mencionadas, a aplicação de poliuretano em pára-choques, na forma de espuma semirrígida reforçada com fibras, promove a absorção de energia em caso de acidente, salvaguardando assim a segurança de terceiros. [9] É também possível encontrar poliuretano em lacas, sob a forma de dispersão aquosa (PUD) ou base solvente, sendo o acabamento superficial dos artigos têxteis plastificados, que dependendo das exigências do cliente, se encontra ou não presente sobre a primeira camada, conferindo um acabamento resistente e durável, com o brilho pretendido. [11]

A aplicação do produto final no interior automóvel deve seguir com os requisitos do meio onde será inserido, tal como os apresentados na Figura 3. Todos estes se encontram sujeitos a agressões, quer do meio onde estão inseridos, quer por fatores externos. Fatores como a limpeza do componente, o seu uso ou a radiação solar, e por isso devem apresentar propriedades essenciais de forma a que, em serviço, não exista degradação do componente ou que o seu desgaste seja prematuro.

Na Tabela 1 pretende-se relacionar alguns componentes do interior automóvel com as características-chave que devem apresentar e assim facilitar o entendimento da aplicação do artigo.

Do lado esquerdo da tabela seguinte, a azul, encontram-se os componentes possíveis de encontrar no interior automóvel, e no lado direito as características-chave que se pretendem para o componente em questão.

Tabela 1 - Componentes do interior automóvel e suas características-chave.

Componente	Características-chave	
Painel de instrumentos	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência radiação UV • Resistência a químicos • Resistência térmica • Rigidez 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência à chama • Solidez á luz • Resistência ao risco • Estabilidade dimensional
Painel de portas	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência ao impacto • Resistência à abrasão 	<ul style="list-style-type: none"> • Rigidez • Resistência ao risco • Estabilidade dimensional
Assentos e apoios de braço	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência à abrasão • Resistência a química • Flexibilidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Alongamento • Resistência ao impacto • Permeabilidade • Resistência microbiana
Cobertura do manípulo de mudanças e travão de mão	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência à abrasão • Resistência a químicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Solidez á luz • Resistência ao risco
Cobertura de capô	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência radiação UV • Resistência a químicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Flexibilidade • Solidez á luz
Viseiras	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência radiação UV • Resistência à abrasão • Resistência térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência a químicos • Solidez á luz

2.2. QUÍMICA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS

2.2.1. POLI (CLORETO DE VINILO)

O PVC, ou Policloreto de vinilo é um termoplástico amorfo pertencente ao grupo dos polímeros vinílicos e é formado pela reação de poli-adição em emulsão ou suspensão entre monómeros de cloreto de vinilo, Figura 4. Relativamente à regularidade química, podemos classificar o PVC de homopolímero, visto ser formado unicamente por unidades repetitivas idênticas.

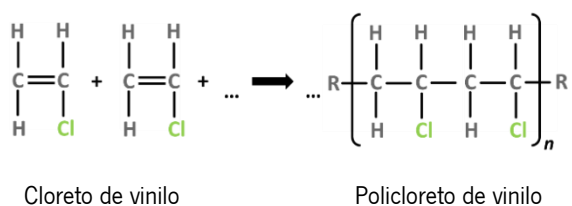


Figura 4 - Reação de polimerização do PVC.

Visto tratar-se de um polímero amorfo, apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) por volta dos 81°C [12], não apresentando, assim, temperatura de fusão T_f uma vez que não contém zonas de ordem cristalina. Com a adição de aditivos, nomeadamente do plastificante, a temperatura de transição vítrea do PVC diminui na seguinte ordem para uma dada percentagem de plastificante adicionada: T_g (10% de plastificante) = 60°C ; T_g (30% de plastificante) = 10°C ; T_g (50% de plastificante) = -30°C . [13]

É dos materiais plásticos mais versáteis e as suas características podem ser customizadas de acordo com a aplicação final, variando entre um estado rígido - PVC sem plastificante, um estado flexível - PVC com plastificante, ou num estado celular (“espuma”) pela incorporação de agentes de expansão, sendo assim utilizado em diversos produtos. Exemplos da aplicação do PVC é o caso dos revestimentos e isolamento superficial no setor de bobinas, embalagens, tubagens, brinquedos, laminados para proteção do solo e/ou laminados para reservatórios de armazenamento de água, construção civil, dispositivos médicos, calçado, componentes automóveis, revestimento de couro e couro sintético, ou usado em tintas para marcação de estradas, entre outros. [14, 15]

A ligação C-Cl presente na estrutura química do PVC, devido à sua natureza química, proporciona, de forma natural, resistência à chama a este polímero, possibilitando a sua aplicação em diversas áreas onde esta condição esteja presente, como é o caso de cabos elétricos, revestimentos residenciais ou na indústria automóvel [14]; promove-lhe ainda alta resistência mecânica, devido à sua

elevada polaridade. [13] A polaridade da ligação C-Cl aumenta a sua afinidade/compatibilidade com variados aditivos comparativamente a outros polímeros, diversificando a sua aplicação em formulações envolvendo diferentes polímeros e aditivos. [14] Como é possível perceber, o PVC é então utilizado em misturas com outros polímeros, tendo um significativo valor comercial, na medida em que promove melhores propriedades que se pretendem para o produto final. A miscibilidade de PVC com outros polímeros deve-se principalmente ao carácter dador do grupo Cl-C-H, onde a presença de uma ligação de hidrogénio, representa um papel importante na miscibilidade do PVC com outros polímeros [16], como demonstrado num estudo onde uma interação entre um PVC e uma Policaprolactona (PCL) se sucede, possibilitando a mistura destes componentes. [17]

Uma técnica de processamento onde é possível a utilização deste polímero é o recobrimento, sendo o setor automóvel um exemplo da sua aplicação, utilizado de forma a simular couro para aplicação em painéis de portas, painel de instrumentos, palas protetoras de sol ou revestimento de assentos. Na etapa de recobrimento ocorrem processos de gelificação que têm por base a difusão intermolecular das partículas de PVC no plastificante, resultante do programa de temperatura a que a mistura está sujeita ao atravessar estufas responsáveis pelo aquecimento contínuo do plastissol, até este formar uma camada sólida e uniforme no substrato (processo de gelificação). [14] Representado na Figura 5 encontra-se o processo de gelificação e fusão de resinas de PVC.

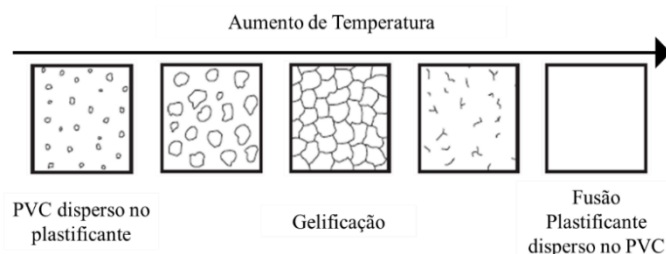


Figura 5 - Representação esquemática do mecanismo de plastificação de misturas de PVC com plastificantes. Adaptado de [14]

As diferentes ligações químicas presentes num polímero possuem diferentes capacidades de reagir por causa de diversos fatores, como o excesso de temperatura, radiação UV, oxidação, etc. Ao PVC associa-se a presença de uma das ligações mais instáveis presentes em polímeros, como é o caso da ligação C-Cl (ver Tabela 2), que o afeta termicamente quando sujeito a altas temperaturas, a partir dos 100°C [18], resultando em processos de desidrocloração, que são processos que consistem na perda do grupo lateral de cloro da cadeia, formando ácido clorídrico [13], provocando ainda a coloração

do polímero. [19] Contudo, este processo, com o uso de aditivos próprios, nomeadamente de estabilizantes, poderá ser retardado.

Tabela 2 - Tabela informativa sobre ligações covalentes comuns em polímeros. Adaptado de [13]

Ligação	Energia de ligação / Kcal.mol ⁻¹	Estabilidade da ligação com relação à ligação C-C	Distância de ligação / Å	Exemplo de Polímero	Posição da ligação
C≡N	213	Mais estáveis	1.16	PAN	Grupo lateral
C=C	194		1.20		
C=O	171		1.23	Poliéster	Grupo lateral
C=N	147		1.27		Cadeia principal, Grupo lateral
C=C	147		1.34	Polidienos	Cadeia principal, Grupo lateral
C-F	120		1.35	Polifluorados	Grupo lateral
C=S	114		1.71		
O-H	111		0.96	Polióis	Grupo lateral
C-H	99		1.09	PE	Grupo lateral
N-H	93		1.01	Nylons	Grupo lateral
Si-O	88		1.64	Silicones	Cadeia principal
C-O	84		1.43	Poliéter, Poliéster	Cadeia principal, Grupo lateral
C-C	83	Referência	1.54	Polietileno, Poliéter	Cadeia principal
S-H	81	Menos estáveis	1.35		
C-Cl	79		1.77	PVC	Grupo lateral
C-N	70		1.47	Nylons	Cadeia principal
C-Si	69		1.87	Silicones	Grupo lateral
C-S	62		1.81	Borracha vulcanizada com S	Grupo lateral
S-S	51		2.04	Ponte de S	Grupo lateral
O-O	33		1.48	Peróxidos	Cadeia principal

2.2.1.1. PLASTIFICANTES

Um plastificante é uma substância adicionada a um material, plástico ou elastómero, cujo objetivo passa pelo aumento da flexibilidade, processabilidade ou deformabilidade deste material.

A incorporação de um plastificante na matriz polimérica proporciona também a alteração dos seus valores de T_g tendo efeitos proporcionais à quantidade adicionada, isto é, quanto maior a quantidade maior a variação notada nos valores de temperatura. [13] A sua adição promove a diminuição da T_g com

o aumento da quantidade de plastificante, a redução das forças intermoleculares das cadeias poliméricas e consequente aumento da mobilidade molecular, aumento do volume livre e o aumento do movimento das cadeias, ou seja, aumento da flexibilidade, redução no módulo elástico, alongamento na ruptura e melhor resistência ao impacto. [13, 19, 20] O polímero de maior utilização deste aditivo é o PVC, cuja função passa pela modificação da dureza e da flexibilidade do mesmo; as suas principais classes químicas são os ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido adípico e ésteres de ácido trimelítico. [19]

Distinguem-se plastificantes monoméricos ou plastificantes poliméricos, cuja denominação depende do peso molecular. [19] Os plastificantes monoméricos fazem referência ao tamanho das moléculas do plastificante, classificando moléculas com peso até 500 g.mol^{-1} . Quanto aos poliméricos, os mais utilizados são os poliésteres, com peso molecular menor do que 6000 g.mol^{-1} , sendo também utilizados os de base poliuretano, que conferem a flexibilidade pretendida ao PVC, juntamente com outras características. [14, 19, 21] Um exemplo de um plastificante polimérico é o *Ultramoll PU*, da *Bayer*, um plastificante de base poliuretano. [22]

Plastificantes do tipo éster de ftalato, de maior peso molecular, como é o caso do diisononil ftalato (DINP), diisodecil ftalato (DIDP) e diundecil ftalato (DUP), são adequados para a maioria das aplicações de selantes de base poliuretano [19]. O plastificante de maior uso na indústria de PVC, atualmente, é o diisodecil ftalato (DIDP), representado na Figura 6. [23]

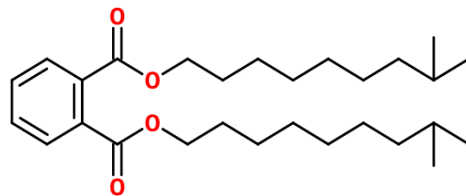


Figura 6 - Estrutura do diisodecil ftalato (DIDP)

2.2.1.2. ESTABILIZANTES

De uma forma geral, a função dos estabilizantes passa pela inibição de processos de degradação, resultantes do calor, radiação UV, agentes oxidantes ou outros processos que promovam a degradação do polímero e, com isto, a sua aplicação será pensada no retardamento destes processos. A sua escolha apropriada dependerá da sua aplicação, e propriedades como a fraca resistência à luz, fraca resistência ao calor, poderão ser combatidas ou retardadas com o uso destes aditivos. A sua incorporação proporciona ainda uma melhor resistência térmica, resistência à radiação UV, resistência à hidrólise,

alteração do ponto de amolecimento, lubricidade, propriedades dielétricas, toxicidade e transparência. [14] Quando o produto final se encontra em aplicações sujeitas à radiação UV ou exposto a temperaturas altas como quando aplicado na área de estofos é necessária a adição deste aditivo na fase de processamento, de forma a que o produto não falhe em serviço. [24]

A função que um estabilizante proporciona a um material polimérico, tanto a retardar a degradação proveniente das temperaturas excessivas ou de radiação UV, permite também atribuir propriedades únicas ao polímero, de forma a, sob várias condições atmosféricas/ambientais, manter a sua forma sob serviço. São exemplos de estabilizantes térmicos os estabilizantes de estanho [25], sais de chumbo ou estabilizantes de hidrotalcite [30], estabilizantes à base de alginato de sódio [13]. No que diz respeito ao retardamento da degradação proveniente de radiação UV, são utilizados, como exemplo, estabilizantes à luz de amina impedidas (*HALS*) misturado com absoventes de luz UV (*UVA*) utilizados na indústria automóvel. [26]

O processamento do PVC sob temperaturas de processamento entre os 100 a 220°C, torna-o instável e, face a estas temperaturas, são incorporadas na sua matriz polimérica os estabilizantes. Neste caso em concreto, a adição de um estabilizante térmico, como estabilizantes baseados em sais metálicos [18], impede a degradação do PVC, nomeadamente na formação de ácido clorídrico, que catalisa a saída de mais moléculas de HCl, acelerando o processo de degradação do polímero. [14]

Outros estabilizantes incorporados numa formulação de PVC são o caso, por exemplo, de estabilizantes de base estanho [14], estabilizantes de chumbo como sulfato tribásico de chumbo [18], carbodiamidas como estabilizantes hidrolíticos [19], entre outros.

2.2.1.3. OUTROS ADITIVOS

2.2.1.3.1. AGENTES DE EXPANSÃO PVC

A criação de uma estrutura celular num material polimérico leva à sua modificação física, possibilitando a sua utilização em variadas aplicações sob a forma de espuma, conferindo características importantes, por exemplo, de isolamento térmico e elétrico, densidade baixa, peso reduzido, moldagem simplificada, etc.

O processo de formação da espuma pode realizar-se através de processos físicos (temperaturas elevadas ou pressões baixas), ou químicos, por reações com a geração de um gás. [18, 27] No caso do PVC, o agente de expansão mais utilizado é a azodicarbonoamida (ADCA), que pode ser adicionada ao PVC na forma de pó, facilitando assim a sua melhor homogeneização. [14]

2.2.1.3.2. RETARDANTE À CHAMA

A presença do átomo de cloro na estrutura química do PVC proporciona ao polímero uma resistência à chama natural, sendo que por outro lado, podem ser adicionados retardantes à chama, como compostos de antimônio, parafinas cloradas ou plastificantes fosfatados [14], que são aditivos responsáveis por retardar a degradação por influência de chama.

2.2.1.3.3. PIGMENTOS

Um pigmento manifesta-se como um modificador das propriedades óticas de um polímero, fornecendo cor e brilho ao material polimérico, conferindo ao produto variadas tonalidades, proporcionando a estética pretendida em aplicações onde a boa aparência seja um requisito. [24] Além das referidas características, este aditivo influencia as propriedades do polímero, atuando também ao nível da estabilidade à radiação UV, estabilidade térmica, ou até influenciando as características reológicas do material em processos de transformação, tais como extrusão onde poderá originar o surgimento de defeitos reológicos; são exemplos conhecidos de pigmentos o dióxido de titânio ou o negro de fumo, tal como os óxidos de ferro, zinco, chumbo, cromo, etc. [25]

2.2.1.3.4. ADITIVOS REOLÓGICOS

Estes aditivos, tal como o nome indica, apresentam influência na reologia do material, modificando as suas propriedades reológicas. Aditivos como auxiliares de processamento ou espessantes, que apresentam como principal efeito a modificação das propriedades reológicas do material, promovem a melhoria das características viscoelásticas do material, conferindo ao material um comportamento pseudoplástico. [14] De entre os materiais poliméricos utilizados como espessantes, destacam-se principalmente as celuloses modificadas e os poli (ácido acrílico) [24], sendo também utilizada sílica. [12]

2.2.2. POLIOLEFINAS

As poliolefinas assumem-se como um grupo de polímeros de grande aplicação industrial [24], onde podemos encontrar polímeros como o polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) ou o PP. [13]

As poliolefinas termoplásticas (TPO), são polímeros constituídos pelos monómeros de olefinas simples. Estes monómeros são hidrocarbonetos contendo ligação dupla, que podem ser polimerizados por adição. [27] As poliolefinas formadas apresentam excelentes propriedades mecânicas, físicas e químicas, com um custo relativamente baixo, daí a sua elevada utilização em variados setores, como o setor automóvel. [28]

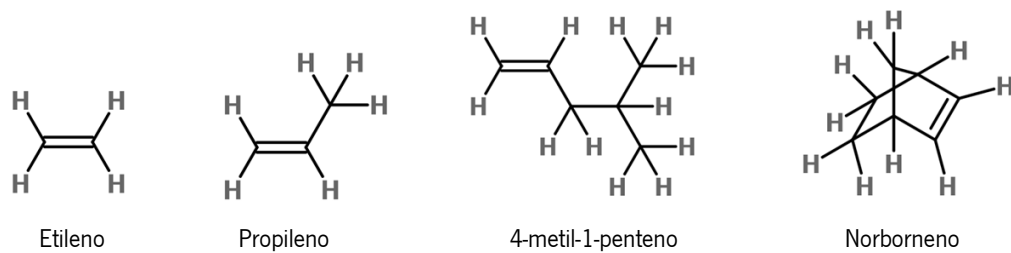


Figura 7 - Exemplos de monómeros usados na síntese de poliolefinas. Figura adaptada de [27]

Os elastómeros termoplásticos (TPE), são copolímeros elastoméricos que podem ser fundidos a fim de ser processados e que apresentam características quer de elastómeros, quer de termoplásticos. Estes copolímeros de bloco são produzidos por copolimerização e apresentam segmentos rígidos termoplásticos e segmentos flexíveis elastoméricos. Estes polímeros são divididos em diferentes grupos, como elastómeros de base olefinica (TPE-O), elastómeros de base estirénica (TPE-S), elastómeros de base poliuretano (TPE-U ou TPU), elastómeros de base poliéster (TPE-E) e elastómeros de base poliamida (TPE-A). [29]

2.2.3. POLIURETANOS

Em 1937, *Otto Bayer*, fazendo reagir um di-isocianato com um poliól (i.e., um álcool com mais de dois grupos hidróxidos reativos por molécula) iniciou o desenvolvimento do poliuretano. [24]

A síntese de PUR teve como função concorrer com um outro polímero, a poliamida, comercializada e patenteada com o nome *Nylon* [24], pela *DuPont*. Em 1958, foi introduzida no mercado, igualmente pela *DuPont*, uma fibra sintética à base de poliuretano, a *Lycra* [30], vulgarmente conhecida por Elastano, sendo utilizada maioritariamente em vestuário casual ou desportivo.

Os principais componentes para a formação deste polímero são um diól, um di-isocianato e um extensor de cadeia de baixo peso molecular. [30] Da reação entre um diól e um di-isocianato resulta um pré-polímero linear de massa molecular relativamente baixa, terminado em grupos NCO, como exibido

na Figura 8. Na presença de aditivos, como agentes de reticulação ou extensores de cadeia, é formado um poliuretano de alto peso molecular reticulado. Uma propriedade importante do pré-polímero é a sua melhor capacidade de compatibilização quanto a componentes adicionados a uma formulação de PUR. [31]

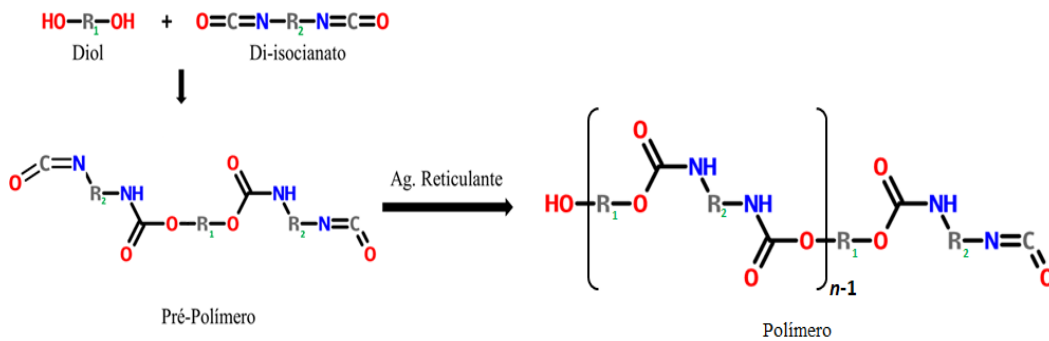


Figura 8 - Reação química do poliuretano.

O termo pré-polímero é utilizado neste caso quando os polióis, com terminações hidróxidos reagiram com grupos isocianato, atribuindo ao pré-polímero uma funcionalidade com terminações de isocianato, formando assim o dito pré-polímero; quando as quantidades de isocianato livre se encontram em níveis baixos (inferior a 12%) estamos perante um pré-polímero; quando os níveis de isocianato livre se encontram relativamente altos (superior a 12%), então estamos perante um quasi-pré-polímero, ou seja, um pré-polímero com excesso de isocianato. [31] Outra técnica utilizada na conceção de poliuretanos é a técnica *One Shot*, que consiste na mistura de todos os componentes necessários à obtenção de um PUR, isto é, num único passo, misturar todos os componentes (isocianato, poliól, extensor de cadeia, agente de expansão, pigmento, etc) para se formar o PUR. [32] A degradação de qualquer poliuretano inicia-se acima dos 250°C. [33]

Os poliuretanos apresentam uma enorme versatilidade devido à natureza química dos seus constituintes, sendo possível se obter variados produtos pela sua síntese, dependendo de alguns fatores, como o peso molecular, a estequiometria dos componentes, o número variado de monómeros e aditivos que se podem utilizar na síntese do poliuretano, a possibilidade de reticular o PUR e os diferentes métodos de preparação de PUR. [30] A sua versatilidade deve-se em grande parte da relação entre os seus componentes, o isocianato e o poliól. Quando estamos perante uma proporção de NCO/OH entre 1 e 1.1, o produto formado apresenta uma resistência mecânica considerável, enquanto que quando o valor do rácio NCO/OH diminui, propriedades como resistência mecânica e rigidez diminuem e propriedades como alongamento aumentam acentuadamente. [33] Tendo em conta os fatores

mencionados, é possível obter diferentes poliuretanos, como espumas flexíveis de poliuretanos, espumas rígidas de poliuretanos, elastómeros, poliuretanos termoplásticos (TPU), *Reaction Injection Moulding* (RIM), dispersões aquosas de poliuretano (PUD), Poliuretanos *High-Solid* (PUR-HS), poliuretanos termoendurecíveis ou coagulados, podendo utilizar-se este polímero sob a forma de espuma, revestimento, adesivo, couro sintético ou isolante.

As suas variadas aplicações nas mais diversas áreas e setores são tais como o vestuário, os utensílios domésticos, a indústria automóvel, a indústria aeroespacial, a colchoaria, a construção civil, o equipamento eletrónico, os pavimentos, o setor náutico, a medicina, as embalagens, etc.

Um dos problemas associados à produção e utilização deste polímero é o uso de compostos orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds*, ou VOC), que se revelam prejudiciais ao meio ambiente; todavia, na família de poliuretanos, são encontrados os PUR-HS, que são poliuretanos onde a concentração destes compostos é mínima, reduzindo o uso de sistemas à base de solvente.

A reação que leva à formação de um poliuretano trata-se, essencialmente, de uma reação por condensação, não havendo a libertação de substâncias à medida que a reação prossegue [20]. Para a formação de um material celular, o processo pode ocorrer pela geração de um gás, proveniente de uma reação química ou pela incorporação de um agente de expansão. O gás formado por reação química é o dióxido de carbono, formado pela reação entre a água e um diisocianato, que forma ácido carbâmico, que pela sua decomposição forma dióxido de carbono, CO_2 . [27, 37]

O poliuretano é considerado ainda um copolímero de blocos, formado por segmentos macios e segmentos rígidos, onde os primeiros são resultado da reação entre os isocianatos e os polióis, e os últimos são obtidos pela reação entre o isocianato e os extensores de cadeia de baixo peso molecular, como dióis ou diaminas. [30]

Na formação de um poliuretano existem várias condições que devem ser analisadas, como a funcionalidade que pode determinar o número de ligações ou reticulações na cadeia polimérica. Um monómero deve possuir uma funcionalidade de pelo menos 2; isto significa que deve possuir pelo menos 2 pontos reativos por molécula para formar um polímero, nomeadamente um termoplástico. Quando a funcionalidade do monómero é superior a 2 então estamos perante a formação de um polímero termoendurecível. [12, 13] Logo, e dependente da funcionalidade e estrutura química, quando o monómero do PUR apresenta funcionalidade inferior a 2, denomina-se como TPU (poliuretano termoplástico), e quando apresenta funcionalidade superior a 2 trata-se de um PUR Termoendurecível.

Exemplos de ligações químicas de extrema importância e encontradas no polímero em estudo, são as ligações de hidrogénio, que devido ao seu caráter positivo do átomo de hidrogénio da molécula

de PUR é capaz de facilitar a interação com oxigénios provenientes de outros grupos, como grupos éster, éter ou uretano, onde o átomo de hidrogénio, no grupo N-H, é o protão dador, e o grupo aceitador é um grupo carbonilo de uma outra cadeia polimérica. [31, 37] Estas ligações de hidrogénio, juntamente com o tipo de isocianato envolvido, são responsáveis pela estabilidade térmica do PUR, sendo que uma ligação de hidrogénio dissocia-se por volta dos 80°C. [30]

Um polímero pertencente à família dos poliuretanos é o TPU. Este assume-se como um termoplástico elastómero (TPE), possuindo propriedades características de um termoplástico e de um elastómero, sendo obtido, primeiramente, um pré-polímero, dado pela reação de um diól, de cadeia longa, com excesso de diisocianato; o polímero é obtido pela reação de um extensor de cadeia (um diól de cadeia curta) com grupos terminais isocianato do pré-polímero, formando um copolímero de blocos com sequências alternadas de segmentos rígidos e segmentos flexíveis [34], exemplificado na Figura 9.

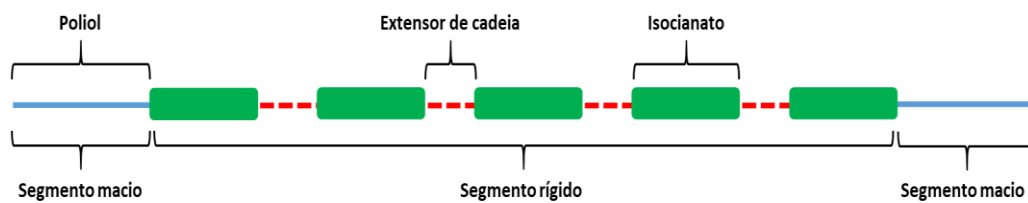


Figura 9 - Estrutura típica de um TPU. Figura adaptada de [34]

Os TPU apresentam três classes químicas diferentes, cada uma delas com diferentes propriedades e características, vantagens e desvantagens. As classes químicas de TPU são os TPU de base poliéster, TPU de base poliéter e TPU de base policaprolactona, podendo apresentar uma estrutura aromática ou alifática. Os primeiros, os aromáticos, são baseados em isocianatos como o MDI, sendo produtos de baixo custo e oferecendo aplicação como força e resistência, enquanto os segundos, os alifáticos, são estáveis à luz e oferecem excelente clareza ótica, aderência e proteção da superfície. [34]

As aplicações são visíveis em painéis de instrumentos e painéis laterais de portas de automóveis, artigos desportivos, dispositivos médicos, cintos de condução, calçado, filmes ou folhas extrudidas, cabos, etc. [35]

2.2.3.1. POLIÓIS

Os polióis são compostos polifuncionais de cadeia flexível com pelo menos dois grupos OH nas extremidades [36]; a ligação proveniente deste grupo possui a reatividade necessária para reagir com outros compostos, como por exemplo, com isocianatos para formar poliuretanos. [24] Os polióis podem ser à base de compostos de éster, éter, amida, acrílico e/ou metais, sendo que para a produção de revestimentos de poliuretanos são habitualmente utilizados os seguintes polióis: poliól poliéster (PEP), o poliól poliéter (PETP) e o poliól policarbonato (PPC) - Figura 10.

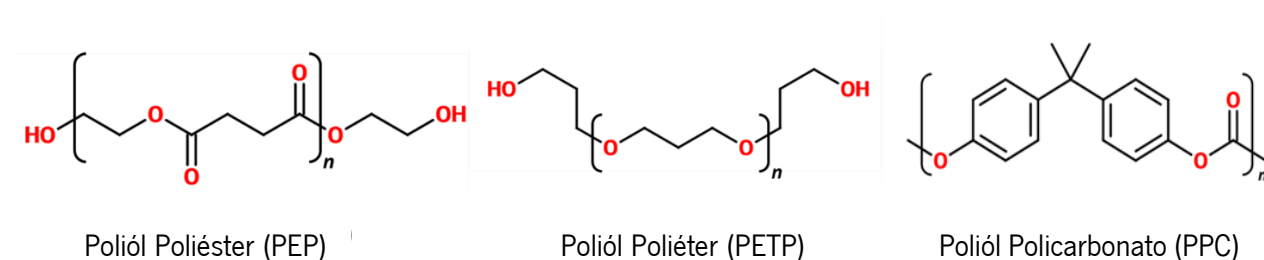


Figura 10 - Polióis mais utilizados.

A escolha do poliól adequado apresenta um impacto significativo no poliuretano formado, na sua flexibilidade e nas propriedades a baixas temperaturas [36] – ver Tabela 3; no caso do PEP, de elevado peso molecular, são recomendáveis para PUR flexíveis, enquanto que os PETP, de baixo peso molecular, para um PUR rígido. No que diz respeito às espumas, as espumas rígidas de poliuretano de base poliéter proporcionam uma espuma suave e com melhor resistência à hidrólise, comparativamente a espumas rígidas de PUR de base poliéster; contudo, estas últimas apresentam melhor resistência química. [32] Além da sua aplicabilidade em espumas, os PEP exibem excelente resistência à luz e ao envelhecimento, sendo utilizados em pinturas de PUD. [37] Os polióis policarbonato apresentam uma resistência à hidrólise notória, assim como uma boa resistência química; comparativamente ao PEP, os PPC apresentam uma melhor resistência à hidrólise, uma vez que os produtos possíveis de se formarem numa reação de hidrólise, como ácidos, não se formam neste caso. [32]

O desenvolvimento de espumas flexíveis PUR de base poliéter de menor custo levou à sua utilização em várias indústrias, como a automóvel ou mobiliária/construção; contudo, as espumas flexíveis de PUR de base poliéster apresentam uma melhor resistência à abrasão, a solventes e resistência ao corte. [35] Uma característica dos polióis poliéster, PEP, é a possibilidade de criação de reticulações a partir dos grupos OH presentes nas suas extremidades, sendo que poliésteres lineares formam elastómeros de PUR, poliésteres pouco reticulados formam espumas flexíveis de poliuretano, e

poliésteres altamente reticulados formam espumas rígidas de poliuretano. [24] Poliuretanos rígidos, ou seja, altamente ramificados, obtidos a partir de PEP, resultam num produto com boa resistência ao calor e a produtos químicos, enquanto que um PEP menos ramificado produz poliuretanos com boa flexibilidade e baixa resistência a produtos químicos. [37] Os PUR possuem uma química bastante complexa, mas também muito versátil, razão pela qual podem ser customizados de acordo com a aplicação pretendida.

A opção por métodos mais ecológicos e de menor impacto ambiental tem sido cada vez mais uma opção a ter em conta e, desta forma, a alternativa por polióis derivados de matérias-primas renováveis, como é o caso do *Castor Oil*, Liprol™, Óleo de Palma ou Óleo de Soja. [32, 38, 39, 43]

Tabela 3 - Propriedades do PUR com base na sua estrutura. Adaptado de [31]

Propriedades do material	PUR de base poliéter	PUR de base poliéster	PUR de base policarbonato
Resistência à abrasão	Bom	Muito Bom	Muito Bom
Resistência a solventes	Fraco	Muito Bom	Excelente
Elasticidade	Bom	Muito Bom	Muito Bom
Resistência à Hidrólise	Excelente	Bom	Muito bom
Propriedades a baixas temperaturas	Bom	Fraco	Fraco
Propriedades a altas temperaturas	Bom	Muito Bom	Excelente

*Escala: Muito fraco; Fraco; Bom; Muito Bom; Excelente

2.2.3.2. ISOCIANATOS

Os isocianatos são utilizados na síntese de poliuretano e podem ser alifáticos, cicloalifáticos, policíclicos e aromáticos, sendo que os aromáticos são mais reativos que os alifáticos e os cicloalifáticos [37], reagindo facilmente com qualquer componente com hidrogénios ativos. [36] Os isocianatos de maior importância industrial, Figura 11, são o diisocianato tolueno (2,4-TDI e 2,6-TDI), utilizado na produção de espumas flexíveis, e o diisocianato difenilmetano (MDI), utilizado na produção de espumas rígidas, e ainda os diisocianato 1,6-hexametileno (HDI) ou o diisocianato de isoforona (IPDI).

Os isocianatos alifáticos, como o caso do HDI, não apresentam o grupo NCO ligado ao anel aromático, ao contrário dos isocianatos aromáticos como o 2,4-TDI, 2,6-TDI e MDI; são menos reativos, mais caros e a sua reação é mais complicada devido à sua baixa reatividade, contudo não descoloram com tanta facilidade, apresentando boa resistência a radiação ultravioleta (UV), estando destinados assim a aplicações sujeitas à exposição climática, como embalagens alimentares. Quando formados, os poliuretanos assumem-se, em termos de natureza química, como aromáticos ou alifáticos; os aromáticos

iniciam a sua despolimerização por volta dos 180°C, enquanto que nos PUR alifáticos acontece a rondar os 160°C. [33]

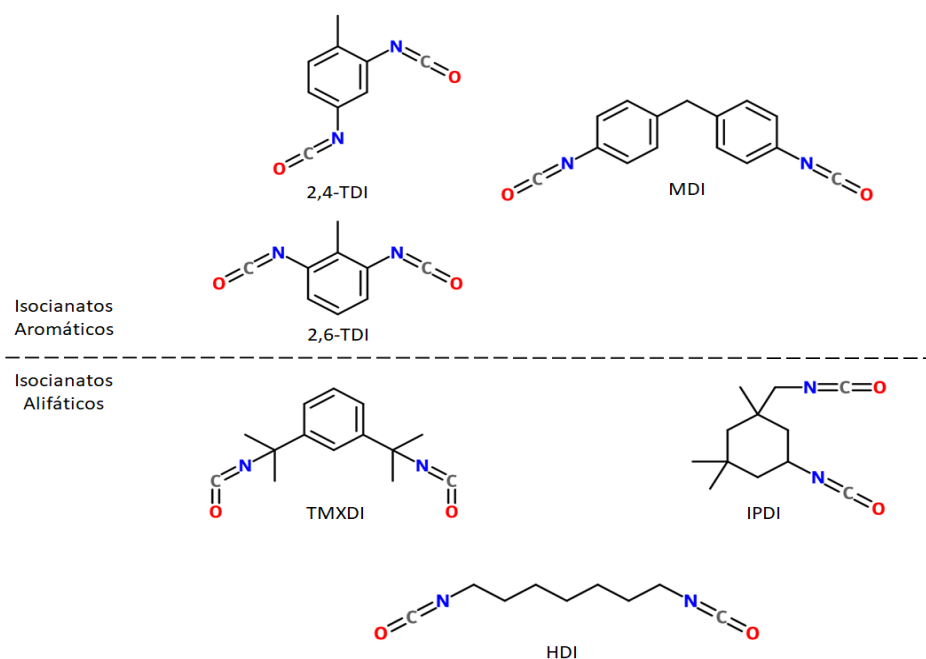


Figura 11 - Isocianatos alifáticos e isocianatos aromáticos mais utilizados.

Outro caso possível de se observar, é o caso do diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), que se trata de um componente de cadeia alifática, com uma componente aromática, onde os anéis aromáticos se encontram ligados à cadeia alifática terminada em grupos NCO. Este caso de isocianato alifático com componente aromática, será identificada como MP14, no capítulo 4.

Além da principal reação de um isocianato com um poliól para formar um poliuretano, o isocianato, devido à sua alta reatividade, quando comparada com outros polímeros, e caráter positivo do átomo de carbono presente na sua estrutura, pode reagir com diversos compostos, formando produtos secundários. Algumas das reações são a formação de ureias pela reação com aminas; reação com a água para formação de ácido carbâmico, que pela sua decomposição forma amina libertando CO₂, que reage posteriormente com o isocianato formando ligações de ureia e formando também, numa outra reação, biuretos; formação de ligações de alofanato, que são ligações promotoras da reticulação do polímero que resulta da reação de grupos de uretano com grupos isocianato; autocondensação do isocianato, resultando em estruturas como dímeros, trimeros ou carbodiamida; reação com grupos carboxilos para formação de amida [27, 31, 36, 37]

Novas vias de síntese que permitam a utilização de matérias-primas mais amigas do ambiente têm sido desenvolvidas; sendo o isocianato um componente tóxico, a sua substituição apresenta uma importância maior. Uma vertente mais sustentável e “verde” passa pela produção de poliuretanos livres de isocianato. [40, 41, 42]

2.2.3.3. ADITIVOS PUR

2.2.3.3.1. EXTENSOR DE CADEIA

Pela reação entre um diól e um diisocianato resulta um pré-polímero, que assume a estrutura de um polímero quando lhe é adicionado um composto de baixo peso molecular com grupos funcionais OH, o extensor de cadeia, influenciando assim as propriedades finais; é exemplo o caso do etileno de glicol, o dietileno de glicol, ou ainda a água, que forma um poliuretano com extremidades de uretano e ureia. [32] Utilizado como diól, compostos com grupos funcionais de amina funcionam como extensores de cadeia do pré-polímero, formando-se uma estrutura de poliuretano-ureia. A adição do extensor de cadeia à cadeia polimérica apresenta um efeito visível, que se trata do aumento da viscosidade do sistema. [36] Os extensores de cadeia, tal como é perceptível em 2.2.3., fazem parte dos segmentos rígidos do poliuretano, incluindo grupos como dióis e diaminas; os PUR formados pela extensão da cadeia recorrendo a dióis apresentam menor rigidez e resistência do que poliureias, formadas pela extensão de cadeia utilizando aminas. [36]

2.2.3.3.2. AGENTE DE RETICULAÇÃO

O processo decorrente da introdução de um agente de reticulação ocorre por meio de uma ligação covalente entre duas macromoléculas, estando a sua presença associada às propriedades mecânicas e químicas do material. [24] Em espumas rígidas de poliuretano termoendurecível verifica-se que um grau de reticulação elevado e rigidez da cadeia polimérica igualmente elevada; no contexto de revestimentos superficiais encontramos um alto grau de reticulação e uma rigidez da cadeia intermédia. [33] No caso da utilização de polióis poliéster (PEP), a reticulação ocorre pela união com grupos OH provenientes do poliól [24], aumentando assim a rigidez do material.

Do mesmo modo que o verificado nos extensores de cadeia, são também utilizados como agentes de reticulação, reticulantes de base isocianato, reticulantes de base policarbodiamidas, dióis de baixo peso molecular, como o etileno de glicol, 1,4 – butanodiól, 1,6 – hexanodiol, diaminas, entre outros,

com a distinção de se considerarem como agentes de reticulação quando a sua funcionalidade seja igual ou inferior a três. [37]

2.2.3.3. AGENTE DE EXPANSÃO PUR

Assim como os agentes de expansão utilizados em PVC, os utilizados em PUR assumem como função central a formação de materiais celulares, conferindo-lhes características de uma espuma.

O processo de formação da espuma pode realizar-se através de dois métodos: métodos físicos ou métodos químicos. No caso do PUR, para a geração de um material celular, um dos métodos mais conhecidos é o que sucede numa reação química, na qual uma reação de polimerização ocorre em simultâneo com a reação entre o isocianato e a água, produzindo ácido carbâmico, que se decompõe e produz CO₂, o gás responsável pela formação do material celular [13], produzindo uma estrutura de espuma fechada com uma rede interligada que forma as bordas e faces das células. [37]

2.2.4. POLIURETANOS *HIGH-SOLID*

Utilizando o poliuretano como material base de uma variedade de componentes presentes em interior automóvel, os revestimentos de PUR *High-Solid*, juntamente com revestimentos em pó e revestimentos de base aquosa [43], constituem-se como os materiais preferenciais utilizados na indústria automóvel para reduzir o nível de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) e como solução sustentável com propriedades melhoradas comparativamente a outros materiais. [44] Além do interior automóvel, a aplicação destes materiais é também possível no exterior do automóvel, nomeadamente em processos de pintura por spray. [51, 52]

Estes materiais inovadores, pertencentes à família dos PUR, conferindo um revestimento com concentrações mais elevadas de componentes sólidos, superior a 70% [45], e pequenas quantidades de solvente orgânico envolvido (<5%), ou até sem solventes envolvidos, caso dos PUR-HS de concentração de sólidos de 100%. Para a formação de um revestimento *High-Solid*, dois componentes reativos, como é o caso do poliól e o isocianato reagem previamente antes da aplicação do material no substrato, formando um pré-polímero terminado em grupos NCO, com reduzida quantidade de solvente orgânico. A presença de um solvente orgânico na formulação do PUR-HS relaciona-se com a necessidade de, no meio onde decorre a reação, promover a reação entre o poliól e o isocianato. A elevada concentração de sólidos provém da quantidade de aditivos adicionada à sua formulação, tais como pigmentos, catalisadores, cargas, etc. [46] Quanto maior a percentagem de sólidos num revestimento, menor será

a concentração de solventes orgânicos, implicando uma redução na emissão de VOC, tornando o material mais ecológico. Em processos de secagem, para um revestimento com 100% de concentração de sólidos, não se observa a evaporação de solventes devido à elevada concentração de sólidos, enquanto que em revestimentos com 50% de concentração de sólidos é possível observar-se a evaporação de solventes, já que o resto da composição contém solventes.

Entre as vantagens dos PUR-HS destacam-se: material mais ecológico (menor emissão de VOCs), menor quantidade de solventes envolvidos, melhores propriedades mecânicas e químicas, boa relação custo-benefício, excelentes propriedades físicas e químicas, boa resistência à abrasão, alta flexibilidade, resistência à hidrólise, poupança de energia, equipamentos, segurança, processabilidade, melhor háptica e aparência final do filme, e, ainda a grande versatilidade resultante das diferentes combinações provenientes dos polióis e isocianatos. [54, 55] Já em termos de desvantagens, os PUR-HS apresentam uma viscosidade elevada, o que dificulta a sua aplicação, são materiais mais caros, podem apresentar toxicidade na fase de pré-aplicação e necessitam de uma maior temperatura no processo de gravação por cilindro. [53, 56]

Estes materiais encontram-se presentes no mercado há algum tempo, contudo a sua aplicação em componentes têxteis para interior automóvel continua a ser alvo de pesquisa e desenvolvimento sobretudo devido à constante pressão por parte do setor automóvel no cumprimento de legislações e requisitos ambientais. Na literatura surgem diversas referências a este material, cujo desenvolvimento terá iniciado antes de 1980 [45], de forma a substituir os revestimentos de base solvente, indo ao encontro dos parâmetros cada vez mais exigentes no que toca a regulamentos da emissão de compostos orgânicos voláteis, através de novas técnicas, novos materiais e/ou limitações quanto à quantidade utilizada.

A aparência/toque são requisitos importantes no que diz respeito a qualquer produto polimérico, e algumas propriedades físicas encontram-se dependentes de fatores como a síntese do polímero, neste caso, PUR-HS, que se encontra dependente da viscosidade do material e no controlo deste parâmetro durante a cura, onde fatores como a temperatura, o peso molecular, a distribuição de pesos moleculares e a funcionalidade do ligante são fatores influenciadores [52, 55, 57] Um fator importante no controlo da viscosidade das formulações de PUR *High-Solid* é o peso molecular e a distribuição de pesos moleculares; isto significa que a viscosidade será tanto maior quanto maior for o peso molecular, e uma diminuição do peso molecular provoca um aumento da polaridade do polímero, ou seja, uma maior aproximação das cadeias, o que leva ao aumento das interações intermoleculares, compensando assim a diminuição da viscosidade. [13, 52]

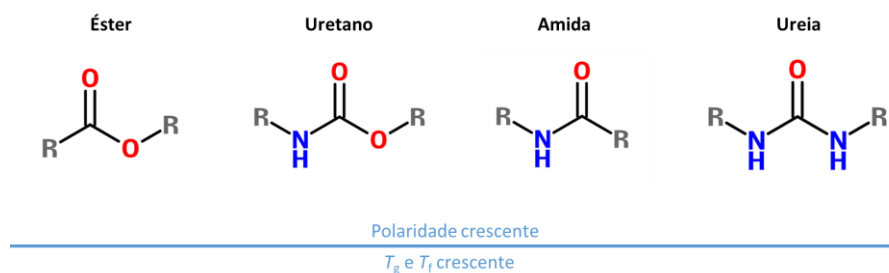


Figura 12 - Grupos polares e sua ordem de polaridade. Adaptado de [13]

A polaridade é uma característica das moléculas que na sua estrutura possuem grupos polares que aumentam e/ou promovem as interações intermoleculares, em que um aumento da temperatura de fusão e/ou da temperatura de transição vítrea é um efeito de polaridade do material. Através da observação da Figura 12, grupos polares com polaridade crescente são: grupos de éster, uretano, amida e ureia, nesta ordem respectivamente. [13]

Tal como é possível verificar em [44], o conteúdo de sólidos encontra-se também relacionado com o valor do peso molecular, no qual a percentagem de sólidos aumenta quando o valor de peso molecular se encontra inferior a cerca de 5000 g.mol^{-1} , que é acompanhado de uma diminuição da viscosidade. Outro fator importante no controlo da viscosidade trata-se da funcionalidade da cadeia molecular.

A viscosidade do PUR aumenta com o aumento da funcionalidade da cadeia polimérica. Este aumento deriva assim da presença dos grupos funcionais, como o grupo carboxilo e hidróxilo, que diminuem a mobilidade molecular, promovem o contacto entre cadeias e consequentemente aumentam a viscosidade. [37, 52]

É perceptível o papel do PUR-HS na indústria em questão, permitindo a redução de compostos orgânicos voláteis, optando-se por alternativas mais ecológicas. Uma outra via, neste caminho mais ecológico cada vez mais em foco por parte de todas as indústrias, diz respeito à utilização de componentes de origem natural, como polióis de base biológica ou a síntese de poliuretanos livres de isocianato, o componente responsável por níveis de toxicidade mais preocupantes no polímero.

2.3. HÍBRIDOS PUR/PVC

Uma mistura polimérica, tal como o nome indica, sugere a mistura entre pelo menos duas composições poliméricas, onde o seu principal objetivo pode passar pela substituição de um polímero de elevado custo, por um cujo desempenho seja igual ou superior, de custo inferior e cujas propriedades

satisfaçam as pretendidas. Neste processo algumas propriedades são afetadas, tendo um efeito conjugado superior ou não e, como tal, uma das propriedades afetadas é a Temperatura de Transição Vítrea (T_g), sendo que numa mistura de polímeros compatíveis, esta encontrar-se-á entre os valores de T_g de cada um dos polímeros utilizados na mistura. Uma equação capaz de prever a temperatura de transição vítrea de uma mistura de dois polímeros ($T_{g,mist}$), utilizando as temperaturas de transição vítrea dos dois polímeros ($T_{g,A}$ e $T_{g,B}$) e as frações mássicas (w_A e w_B) com que cada componente é introduzido na mistura, é a equação de Fox. [24]

$$\frac{1}{T_{g,mistura}} = \frac{w_A}{T_{g,A}} + \frac{w_B}{T_{g,B}} \quad \text{Equação 1}$$

Numa mistura polimérica ocorrerá a interação entre as moléculas dos polímeros que a constituem, ou seja, interações intermoleculares. Estas interações podem ser de dois tipos, interações de *van-der-Waals* ou interações por pontes de hidrogénio. Estas interações promovem uma maior atração entre as cadeias poliméricas que quanto mais fortes forem, promovem um aumento da T_g e T_i . [13]

O caso de estudo desta dissertação trata-se de uma mistura entre o policloreto de vinilo e o poliuretano. A razão para esta mistura entre PVC e PUR, tal como referido no capítulo anterior, baseia-se na baixa estabilidade térmica do PVC e que, adicionando o PUR a instabilidade do PVC será melhorada, conferindo um melhor comportamento a um produto de base PVC/PUR quando sujeito a altas temperaturas. Para que esta mistura aconteça é necessário que exista compatibilidade entre os dois e, caso não se verifique, encontramos-nos perante uma mistura imiscível, e esta característica revelar-se-á sob a forma de opacidade, delaminação, duas temperaturas de transição de vítrea ou na combinação destas. [16]

A mistura de PVC com outros polímeros tem um significativo valor comercial, demonstrando uma enorme miscibilidade com um variado número de polímeros. Esta característica deve-se essencialmente ao carácter dador do átomo de hidrogénio presente na sua estrutura, proporcionando à mistura um conjunto de propriedades melhoradas. [59, 60]

Na literatura são encontrados vários estudos referenciando a mistura entre o PUR e o PVC. Nem sempre a mistura é possível e os intervenientes nesta apresentam incompatibilidade. Uma alternativa, em caso de incompatibilidade, passará pela aditivação, inserindo um agente promotor de adesão, podendo ser de diferentes tipos, tais como os de base uretano, as poliaminoamidas, os agentes de acoplamento ou os metacrilatos. Dentro destes aditivos e tendo em conta a intenção de misturar PVC

com o PUR, um aditivo selecionável é o agente promotor de adesão de base uretano, os uretânicos, que são capazes que aumentar a adesão entre PVC e fibras de poliamida, poliéster ou poliacrilonitrilo. [14]

Na família de poliuretanos, encontramos os TPU, processados por extrusão, e dentro das suas classes químicas, encontramos os de base poliéster, que se diferenciam pela sua compatibilidade com o PVC devido, principalmente, a ligações carbonilo (C=O). [53] Na literatura é possível encontrar-se processos de mistura onde o TPU é referido e utilizado em conjunto com o PVC. Num estudo realizado por *Parnell S.* [54], é mencionada uma mistura de PVC/TPU dividida em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a incorporação numa formulação de PVC, do poliól e extensor de cadeia do TPU, e numa segunda etapa, a adição do diisocianato de TPU, possibilitando assim a polimerização *in situ* do TPU com o PVC, produzindo assim a mistura PVC/TPU; conclui-se ainda que o estabilizante do PVC catalisou a polimerização do TPU. Misturas de PVC com TPU proporcionam algumas propriedades importantes, tais como resistência à abrasão, flexibilidade a baixa temperatura ou resistência ao impacto.

Num outro estudo [55] são efetuados testes mecânicos de diferentes plastificantes aplicados a uma matriz polimérica onde o PVC era o componente base, concluindo-se que o plastificante ideal para a incorporação na matriz polimérica é o TPU, funcionando como plastificante polimérico, exibindo os melhores resultados a nível mecânico sem interferência nas propriedades do produto final. Foi realizada uma comparação entre 3 misturas; são elas PVC/TPU, PVC/di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) e PVC/diisodecil ftalato (DIDP), preparadas e testadas numa extrusora duplo-fuso. Para uma velocidade de 100 rpm, a mistura com 10 partes de TPU mostra um perfil característico de um material duro e forte, tornando-se duro e resistente em 30 e 50 partes de TPU. Quando a proporção de TPU é de 100 partes, o comportamento do material altera para macio e resistente, sugerindo-se assim um potencial efeito plastificante do TPU na mistura. Relativamente ao módulo de *Young*, os estudos efetuados demonstraram que a adição de plastificante de baixo peso molecular diminui o valor do módulo, assim como na mistura PVC/TPU. Qualquer alteração na interação dipolar do PVC leva a uma alteração das propriedades do material, provocadas pela adição dos plastificantes diisodecil ftalato (DIDP) ou di(2-etilhexil) ftalato (DEHP), sendo mais notória quanto maior a sua concentração. Contudo a adição de TPU não afeta de igual modo a cadeia de PVC, pois as interações entre as cadeias de PVC são mais fortes que as interações PVC/TPU. Relativamente a ensaios de alongamento, a 300%, a mistura de PVC/TPU mostra uma maior resistência que as restantes misturas, determinando que o TPU melhora a dureza do PVC e que a sua adição auxilia a manter as propriedades estruturais da mistura.

Na literatura, foi realizado por *Shen e Wang* [56], um estudo de compatibilidade de misturas PVC e PUR, onde se misturou vários poliuretanos de diferentes composições e concentrações e se

avaliaram as propriedades mecânicas assim como a compatibilidade da mistura. Os resultados mostraram que a quantidade de PVC envolvida na mistura dificulta a compatibilidade e quanto maior o peso molecular do poliól (glicol) utilizado, melhores os resultados de compatibilidade. Em termos mecânicos, os resultados tornam-se mais positivos quando a quantidade de PVC na mistura aumenta. Relativamente à influência do peso molecular do glicol, os resultados mostram que as diferenças obtidas na compatibilidade de cinco misturas realizadas se devem à flexibilidade das cadeias poliméricas e à maior quantidade de ligações de hidrogénio com PVC em segmentos macios de alto peso molecular; demonstra-se que a compatibilidade melhora quanto maior for o peso molecular do glicol. Visto que a flexibilidade da cadeia polimérica se deve principalmente aos segmentos macios da cadeia e nestes se encontram localizados os polióis utilizados na síntese de PUR, e que a compatibilidade aumenta com o aumento da flexibilidade da cadeia, então a compatibilidade do PUR com o PVC diminui quando a concentração de segmentos rígidos aumenta e a concentração de segmentos macios diminui.

Ziska [53] e *Prud 'homme* [57] levaram a cabo um estudo onde se demonstra que ligações de hidrogénio ou ligações por doação/receção de eletrões influenciam a miscibilidade de uma mistura PVC. Nestes estudos é analisada a miscibilidade de misturas poliméricas que contém PVC com grupos carbonilo de outro polímero na mistura, onde a interação entre o hidrogénio do PVC e o oxigénio do grupo carbonilo do outro polímero permite a miscibilidade da mistura. Grupos como carbonilo, éter, acrilonitrilo, sulfonilo e fenilo, funcionam como grupos doadores de eletrões, enquanto que o grupo cloro do PVC, numa mistura, atua como o grupo aceitador de eletrões. Os polímeros que contenham os grupos mencionados apresentam possibilidade de miscibilidade com o PVC. [22] Um outro estudo relacionado com a ligação entre grupos carbonilo de um polímero com um PVC foi efetuado por *Salah e Al-Raheil* [58], onde se demonstra que a miscibilidade de poliésteres com PVC se deve às interações existentes entre o grupo carbonilo do poliéster e o átomo de cloro do PVC. Interações entre o PVC e poliésteres são prováveis de se suceder, representando assim a miscibilidade de uma mistura, sendo que o PVC é um dos polímeros com átomos de cloro com maior afinidade a poliésteres. [57]

CAPÍTULO 3. PROCESSOS DE FABRICO

3.1. PROCESSOS NA TMG *AUTOMOTIVE*

O caminho adotado para a realização da componente prática da presente Dissertação engloba todos os processos que se realizam na TMG *Automotive* para a obtenção de um artigo de recobrimento. A execução de um artigo segue a seguinte ordem em termos de escala/dimensão do artigo: Centro Técnico, Escala Piloto e, por fim, Produção.

Primeiramente, em Centro Técnico (CT), é seguida uma formulação contendo todas as matérias-primas necessárias de forma a criar uma pasta que formará, após cura, a camada de um artigo. Após a obtenção das pastas, o primeiro processo de fabrico é o de recobrimento no equipamento *Werner*, isto é, em escala laboratorial, simulando assim o que acontecerá em escala piloto, dimensão abaixo de produção. O artigo formado em recobrimento poderá sofrer de seguida processos de lacagem, isto conforme o estudo em causa. Quanto a processos de gravação em CT, o processo ocorre não pelo método de gravação por cilindro, mas pelo método de gravação de papel. A dimensão do artigo obtido em CT assume as dimensões de uma folha A4.

Após o estudo realizado em CT, no passo seguinte realizam-se os mesmos processos em escala Piloto, obtendo um artigo com dimensões mais próximas do artigo obtido em produção com um comprimento estipulado até 80 cm de largura.

Com todos os estudos realizados, quer em CT como em Piloto, o artigo segue para produção. Os processos de fabrico nesta última etapa são os mesmos mencionados em cima, apresentando a diferença de estes possuírem o formato de venda ao cliente, assim como as características desejadas. O artigo, nesta última etapa, apresenta as dimensões na ordem das centenas de metros de comprimento e valores de largura que podem atingir os 2 metros.

3.1.1. RECOBRIMENTO

3.1.1.1. RECOBRIMENTO EM CENTRO TÉCNICO

O processo de recobrimento consiste na deposição de um plastissol, caso do PVC, ou uma pasta, no caso do PUR, sobre um suporte. Na TMG recobrem-se apenas os materiais à base de PVC e PUR, ou híbrido. As funções mais importantes do processo de recobrimento incorporam-se na proteção e decoração, complementando o produto final com propriedades importantes. O processo de recobrimento em CT, em *Werner*, ver Figura 13, tem início com a preparação da pasta, seguindo devidamente uma formulação com todas as matérias-primas (MP) presentes na sua constituição. Após a adição de todas as MP é necessário efetuar a sua mistura, sendo recomendável, de início, misturar manualmente com o auxílio de uma espátula e, de seguida, através de um misturador de alta rotação. Com a pasta devidamente misturada, procede-se à sua aplicação fazendo uso do equipamento *Werner*, e utilizando como suporte um papel próprio com certa rugosidade e composição, para que a adesão pasta-suporte seja a melhor.

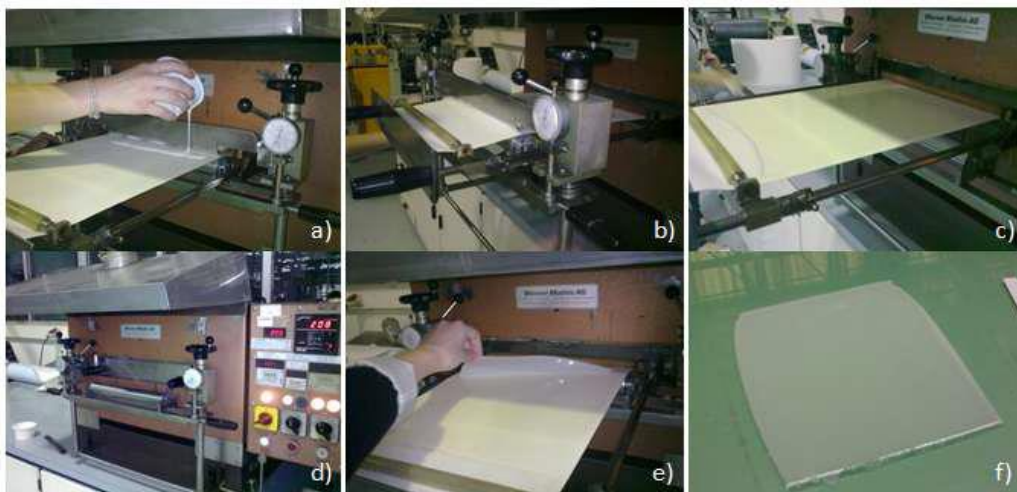


Figura 13 - Sequência para a produção laboratorial de um artigo de recobrimento CT: a) Aplicação da Pasta; b) Deslocação da faca; c) Formação do filme; d) Introdução na estufa; e) Remoção da amostra do papel; f) Amostra final. Figura retirada de [59].

Antecedendo a aplicação da pasta, ocorre a regulação da gramagem da pasta, isto é, a quantidade que se pretende aplicar regulando a altura da faca em relação ao suporte pelo controlo da espessura. De seguida, coloca-se uma quantidade de pasta no suporte junto da faca, que se encontra junto à porta de entrada da estufa e em seguida, move-se a faca lentamente ao longo do substrato, com o auxílio de um cilindro que faz pressão por baixo do papel, para possibilitar a formação do filme. Concluída esta etapa, é então possível a colocação do filme no interior da estufa que é responsável pela

gelificação e cura do material. De referir que a primeira aplicação se destina à obtenção da primeira camada superficial, a segunda aplicação à segunda camada do produto, a terceira aplicação ao adesivo e, por fim, a última e quarta aplicação destina-se à colocação da malha.

Após a aplicação e cura da primeira camada, pode-se aplicar uma nova camada, tendo em conta a espessura pretendida para essa nova camada, regulando a altura da faca e prestando especial atenção às temperaturas envolvidas. De referir que a aplicação de mais de uma camada de espuma não é recomendável devido ao tempo prolongado de temperaturas a que a primeira camada de espuma estará sujeita, levando à degradação da primeira camada, inviabilizando o produto.

Com o processo de revestimento concluído, o processo seguinte será o de Lacagem em CT, caso se pretenda. A gravação, tal como referido, pode ser realizada no processo de revestimento ao utilizar um papel gravado.

3.1.1.2. RECOBRIMENTO EM ESCALA PILOTO

De modo semelhante ao processo de recobrimento *Werner*, o recobrimento Piloto, Figura 14, segue os mesmos passos que o processo anterior, apenas com a diferença na dimensão, mais próxima de um artigo de produção. O processo inicia-se pela regulação da altura da faca em relação ao suporte, permitindo o controlo da espessura da primeira camada. De seguida, ocorre a deposição de uma quantidade de pasta previamente preparada, no papel, o suporte, junto da faca. Todo este processo ocorre em movimento, com a pasta depositada no suporte a atravessar por um conjunto de estufas responsáveis pela gelificação e cura do material, sendo armazenada num cilindro num extremo da máquina. Caso se pretenda recobrir de novo, o cilindro onde a amostra se encontrava, irá girar no sentido horário para que a zona do artigo onde se iniciou o recobrimento fique exposta e se dê início a uma nova aplicação de pasta.

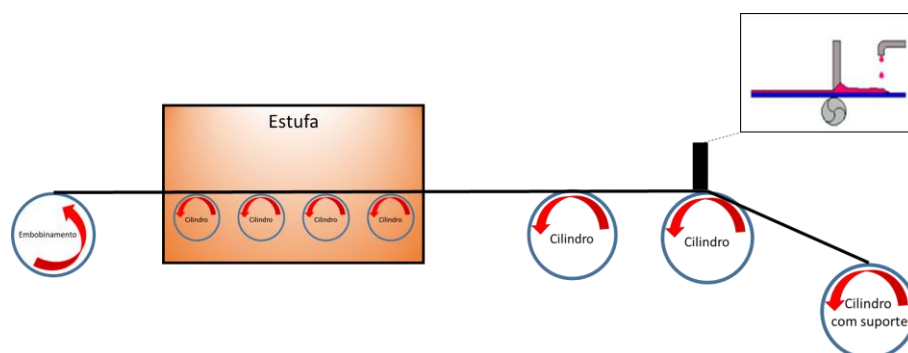


Figura 14 - Ilustração do processo de recobrimento em escala piloto.

3.1.1.3. RECOBRIMENTO TRIPLA EM PRODUÇÃO

O recobrimento em tripla é a etapa de recobrimento de produção, apresentando as dimensões de entrega ao cliente. Um exemplar da máquina tripla encontra-se representada na Figura 15.

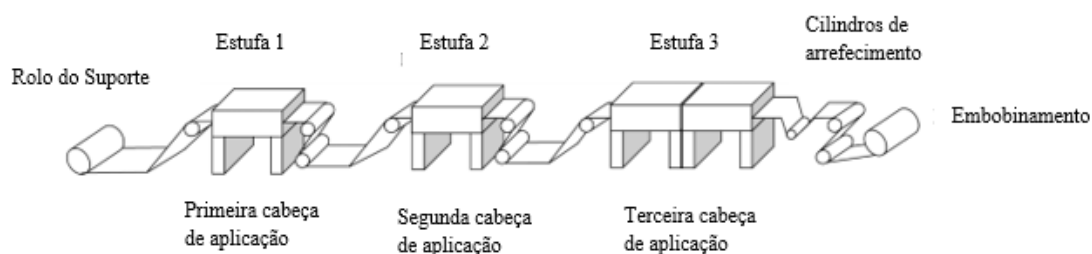


Figura 15 - Representação do processo de recobrimento em produção. Adaptado de [2]

De igual modo, um suporte, que pode ser papel ou papel gravado, é bombeado com material de revestimento antes de uma faca, sendo que a função desta faca é a de regulação e uniformização da espessura do material. Para um suporte simples, a primeira camada é revestida sem qualquer tipo de gravação, enquanto num papel gravado a amostra possui uma gravação, com origem no papel. De seguida e com o auxílio de rolos de puxo, o produto percorre a linha atravessando um conjunto de cabeças de aplicação e estufas. Em cada cabeça de aplicação ocorre a deposição de uma nova pasta, sobre o suporte, no caso de ser a primeira camada, ou sobre uma outra camada, no caso das camadas seguintes. Após aplicada cada camada, numa zona posterior à cabeça de aplicação, encontra-se a estufa, responsável pelos processos de gelificação e cura do material. Na cura física dá-se a secagem, ocorrendo a evaporação do solvente, enquanto na cura química ocorrem processos de reticulação.

3.1.2. LACAGEM

3.1.2.1. LACAGEM EM CENTRO TÉCNICO

Uma laca pode-se assumir como uma tinta, cujo componente principal é um polímero [12], podendo ser à base de solvente, dispersão aquosa, à base de nitrocelulose ou de base acrílica. [60]

O processo de lacagem consiste na deposição de uma solução, a laca, que possui propriedades termoplásticas [11], num substrato, neste caso a primeira camada do artigo. Durante a sua secagem, ocorre evaporação de um componente volátil orgânico, ou água, ocorrendo assim a formação de uma película de filme sobre o substrato.

As lacas apresentam funções decorativas, de proteção ou aplicações funcionais [61], como impedir a migração de plastificante para a superfície, aumentar a resistência à abrasão do artigo, controlar adequadamente o brilho, possibilitar a sensação ao toque e fornecer um acabamento resistente e durável. [11]

Relativamente a questões ambientais, a opção por lacas mais amigas do ambiente tem sido cada vez mais uma solução, optando por lacas aquosas ou lacas com baixo conteúdo de solvente, em vez de lacas de base solvente, produzindo assim resultados aceitáveis comparativamente às usadas normalmente, tornando-se numa opção viável, quer em termos ambientais quer em termos físicos e mecânicos. [60]

A lacagem em CT pode acontecer através de um processo mais manual ou um processo auxiliado por um equipamento laboratorial. No primeiro método, recorrendo a um equipamento laboratorial, Figura 16 - a), procede-se à deposição de uma quantidade de laca num balseiro, que estará em contacto com um cilindro com porosidades, responsável por dosear a quantidade adequada de laca, sendo colocado o artigo entre este cilindro e um outro cilindro de pressão, que giram em sentidos opostos de forma a que atravesse de um lado para o outro. Após lacado, o artigo é introduzido numa estufa *Werner* de forma a que a formação do filme de laca ocorra em condições semelhantes às de produção. O segundo método, Figura 16- b), inicia-se com o auxílio de uma pipeta, depositando uma quantidade de solução de laca no topo do artigo em questão. De seguida, com uma barra de *Mayer* ou cilindro calibrado para aplicação de filmes finos, espalha-se a laca ao longo do artigo de forma longitudinal, realizando assim o processo. De notar que ambos os métodos possibilitam várias lacagens, dependendo do estipulado para cada artigo. A diferença entre o primeiro método e o segundo é a eficácia e a qualidade do processo, sendo o segundo método mais eficaz e apresentando uma melhor qualidade no artigo lacado. A desvantagem deste método é a limpeza do equipamento, uma vez que o tempo para o realizar de forma adequada é demorado, sendo necessário limpar o cilindro gravado retirando quantidades de laca armazenadas nas células de gravação e ainda proceder à remoção da laca do balseiro.

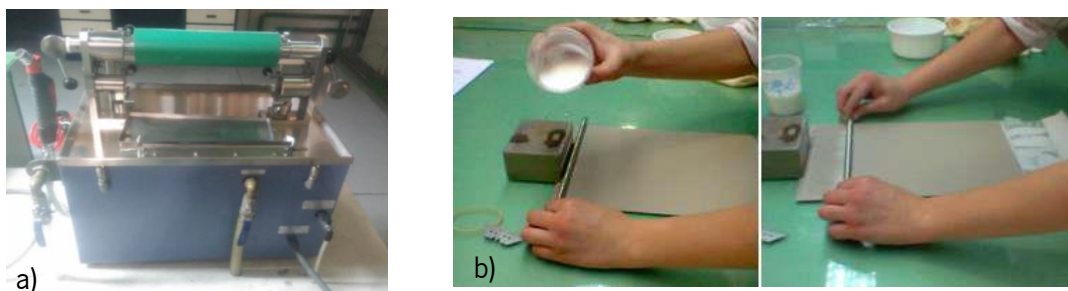


Figura 16 - Técnicas de aplicação da laca em CT. a) Máquina de lacagem em CT; b) Técnica manual em CT. Figura retirada de [59]

3.1.2.2. LACAGEM EM ESCALA PILOTO

O processo de lacagem em escala piloto, tal como em CT, acontece pelo método representado na Figura 17. A aplicação inicia-se com o filme/folha plana a passar por entre dois rolos, um de pressão e outro gravado. O cilindro gravado possui porosidades com a função de recolher a laca depositada num balseiro, que irá transferir para o filme a laca e ajustar a espessura de laca pretendida. O excesso de laca fornecido ao cilindro de gravação será removido com o auxílio de uma faca (raspadeira) localizada próxima do cilindro gravado, passando para o filme apenas a quantidade necessária à formação da película de laca. O rolo de pressão, que possui uma camada superficial de borracha, é responsável por efetuar pressão sob o filme/folha plana, que se situa entre os dois cilindros, possibilitando o melhor contacto cilindro de gravação-filme.

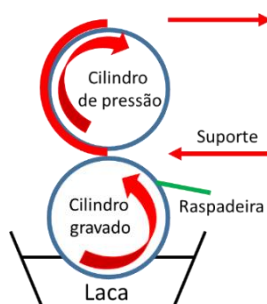


Figura 17 - Ilustração do processo de lacagem.

3.1.2.3. LACAGEM EM PRODUÇÃO

A lacagem em produção pode-se assumir como um processo igual ao ocorrido em lacagem piloto, em que a diferença se encontra na dimensão e em ser um processo automático.

A laca depositada num balseiro, com o auxílio de um cilindro gravado que apresenta a função de recolher essa laca e transferi-la para o artigo com a espessura pretendida, irá ser depositada sobre o artigo, seguindo posteriormente por um conjunto de rolos, atravessando estufas de arrefecimento, até atingir a segunda zona de aplicação, e assim sucessivamente.

A razão da aplicação de mais de duas lacas resume-se à quantidade que um cilindro gravado consegue transferir para o artigo, ou seja, um cilindro transfere uma quantidade de laca insuficiente para o que é pretendido, sendo realizadas posteriormente as aplicações necessárias à transferência da quantidade de laca pretendida, ocorrendo assim mais de duas aplicações.

3.1.3. GRAVAÇÃO

3.1.3.1. GRAVAÇÃO EM CENTRO TÉCNICO

O processo de gravação é responsável pela atribuição de relevo ao filme/folha plana. Este processo pode ser evitado caso o suporte onde é aplicada a pasta possuir já o relevo pretendido, denominando-se assim de gravado de papel, o que acontece em CT.

O processo de gravação ocorre com o aquecimento prévio do filme/folha plana, de modo a que este ganhe a elasticidade e amolecimento adequado para que seja possível a gravação do relevo pretendido. Posteriormente, o artigo atravessa por entre dois rolos, um de pressão e um de gravação, ocorrendo assim a gravação e a formação do filme/folha plana gravado. De seguida, o filme atravessa um conjunto de rolos onde, no seu interior, circula água que permite o arrefecimento, por contacto, do filme gravado, enquanto noutros rolos a função passa pela uniformidade da espessura do filme, de modo a que esta não sofra variações – gravado de cilindro.

Um gravado de papel incorpora no artigo um relevo mais firme e consistente, enquanto que um gravado de cilindro apresenta um relevo mais ténue ou até impercetível. Esta diferença no gravado deve-se ao processo realizado, isto é, num gravado de papel, quando se sujeita a amostra a $T > 180^{\circ}\text{C}$, por exemplo, esta cura com a forma do gravado do papel, enquanto que num gravado de cilindro, visto que a amostra cura num papel liso, esta irá sofrer processos de cura com a forma do papel liso, sendo submetida posteriormente a uma temperatura superior a 180°C , por exemplo, de modo a que o processo de gravação se realize. Após gravação, o artigo irá apresentar um gravado mais leve, podendo até desaparecer devido a propriedades viscoelásticas do material de que é constituído o artigo. Com isto podemos concluir que o gravado de papel apresenta gravações mais duráveis do que o gravado de cilindro, contudo, o processo de gravação por cilindro é mais adequado para longas metragens, devido ao seu custo ser menor e a sua personalização mais rápida, para estes artigos de grande comprimento.

3.1.3.2. GRAVAÇÃO EM ESCALA PILOTO

O processo de gravação piloto, inicia-se pelo pré-aquecimento do filme, através de processos de transferência de calor por radiação com o auxílio de um painel aquecedor, a fim de ganhar a elasticidade adequada para que, quando submetido ao cilindro gravado, adquira a forma do gravado do cilindro.

De referir que caso o recobrimento se realize sobre um suporte de papel gravado, o processo de gravação será dispensável, uma vez que o artigo já se encontra com o gravado.

3.1.3.3. GRAVAÇÃO EM PRODUÇÃO

À semelhança do processo de gravação em piloto, o processo de gravação em produção apresenta os mesmos procedimentos, apenas com a diferença de se tratar de artigos e de equipamentos de maior dimensão, Figura 18. Mais uma vez se refere que, caso o artigo possua gravado de papel, este processo será evitado. Na figura seguinte encontra-se ilustrado como o processo de gravação ocorre.

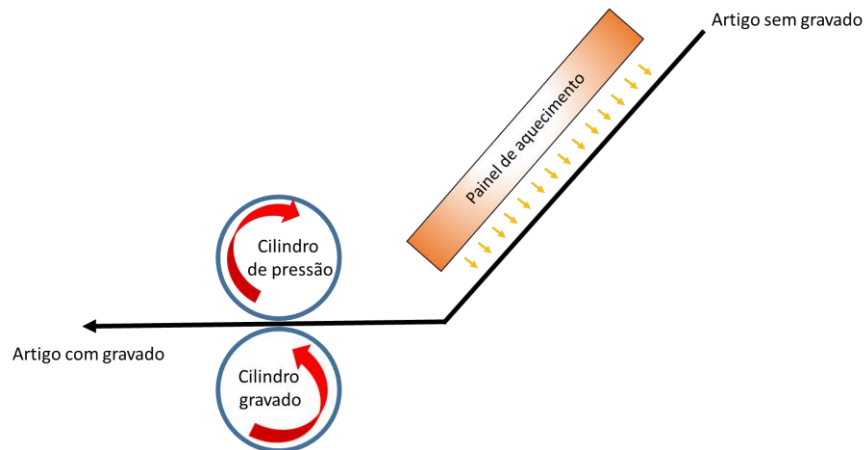


Figura 18 - Processo de gravação por cilindro.

CAPÍTULO 4. COMPONENTE EXPERIMENTAL

A componente experimental da presente Dissertação é descrita de seguida, mencionando todos os passos adotados para a sua concretização.

Com base nos resultados obtidos no PI, onde a amostra 5, agora artigo A, apresentou os melhores resultados e possibilitou processos de lacagem e gravação, foi dada continuidade ao estudo de PUR-HS, estudando a relação química que se estabelece entre estes e o PVC quando misturados e ainda a resolução dos problemas de delaminação verificados no PI. Pelos resultados do Projeto Individual determina-se que o PUR-HS utilizado (natureza alifática com uma componente aromática), de base poliéter, não tinha adesão com camadas inferiores onde a proporção de PVC é superior numa mistura ou mesmo quando é o único componente. A solução encontrada para resolver o problema da adesão entre camadas híbridas, trata-se da incorporação de um novo PUR-HS, este de natureza alifática de base poliéter/poliéster.

Inicialmente, é necessário efetuar a distinção entre matérias-primas (MP), pastas, filmes das pastas e artigos. As matérias-primas são os componentes constituintes das pastas e estas constituem-se como uma mistura das matérias-primas. Os filmes das pastas são as pastas após recobrimento *Werner*, ou seja, após processos de cura/gelificação pela influência da temperatura, que permite a formação de um filme de espessura estipulada previamente. Os artigos são constituídos pela deposição de pasta recorrendo a processos de recobrimento, resultando no artigo em questão após a deposição das pastas.

Os três novos artigos abordados são o artigo C, artigo D e artigo E, de diferentes proporções poliméricas nas suas camadas (ver estrutura dos artigos na Figura 19), baseando-se na estrutura utilizada na construção do artigo A (amostra 5 do PI).

Um dos objetivos desta dissertação passa pela correção da delaminação verificada nos artigos estudados no PI. Como tal, o ensaio determinante para verificar se este problema foi corrigido através das novas formulações desenvolvidas para os novos artigos, é o ensaio de imersão em acetona. Os resultados a este ensaio serão apresentados na fase inicial do Capítulo 5.

Assim sendo, caracterizaram-se, de forma rigorosa, as matérias-primas, pastas, filmes das pastas e artigos, sendo os resultados analisados no Capítulo 5.

4.1. MATÉRIAS-PRIMAS, PASTAS E ARTIGOS UTILIZADOS

As matérias-primas utilizadas ao longo desta componente experimental, assim como a sua denominação são as representadas na Tabela 4, totalizando vinte matérias-primas. Destas foram utilizados dois PVC, três pigmentos PVC, três plastificantes PVC, 4 estabilizantes PVC, dois PUR-HS, um de natureza alifática de base poliéster/poliéter (MP13) e outro de natureza alifática de base poliéter (MP14), respetivamente, um retardante à chama, um agente de expansão do PVC, um reticulante do PUR, dois aditivos reológicos e um aditivo PUR, isto é, um agente de expansão de PUR. Refere-se ainda que o isocianato presente nos dois PUR-HS se trata de um HDI e um IPDI, respetivamente.

Tabela 4 - Matérias-primas utilizadas e suas abreviaturas.

Matéria-prima	Abreviatura	Matéria-prima	Abreviatura
PVC	MP1	Estabilizantes PVC	MP9
	MP2		MP10
Pigmentos PVC	MP3		MP11
	MP4		MP12
	MP5	PUR-HS	MP13
Plastificantes PVC	MP6		MP14
	MP7	Retardante à chama	MP15
	MP8	Agente expansão PVC	MP16
		Reticulante PUR-HS	MP17
		Aditivos reológicos	MP18
			MP19
		Aditivos PUR	MP20

Não será possível revelar a quantidade aplicada de cada matéria-prima em cada pasta por questões de confidencialidade, contudo serão referidas as MP presentes em cada pasta, sendo apresentadas na seguinte tabela, onde as células que contenham um “X” indicam a presença dessa MP na pasta, e as células com um “-”, não estão presentes nessa pasta. As quantidades de cada matéria-prima foram estipuladas a partir de trabalhos passados e/ou ajustadas para a formulação das pastas em questão.

As pastas estudadas desde o projeto individual foram as pastas PVC1, PVC2, PVC3, PUR1, PUR2, PUR3, PUR4, PUR5 e PUR6; nestas pastas, além das MP principais, são ainda adicionados os aditivos necessários à formulação pretendida. Nas pastas PUR1, PUR2 e PUR3 é utilizado apenas um PUR-HS (alifático com uma componente aromática, de base poliéter), enquanto que nas pastas PUR4,

PUR5 e PUR6 são utilizados dois PUR-HS, um alifático com uma componente aromática, de base poliéter, e um alifático de base poliéter/poliéster. Entre a pasta PUR4 e PUR5 é visível uma formulação idêntica, contudo a diferença encontra-se na quantidade de PVC e PUR utilizados, sendo utilizada uma maior quantidade de PVC na PUR4, enquanto que na PUR5 são utilizadas quantidade semelhantes das duas MP. Mais se refere que a pasta PUR3, que forma a camada compacta dos artigos em foco, apresenta apenas um PUR-HS, este de natureza alifática de base poliéter.

Tabela 5 - Matérias-primas presentes em cada pasta.

	PVC1	PVC2	PVC3	PUR1	PUR2	PUR3	PUR4	PUR5	PUR6
MP1	X	X	X	X	X	X	X	X	X
MP2	X	X	X	X	X	X	X	X	X
MP3	-	-	X	-	X	-	X	X	-
MP4	X	-	-	X	-	X	-	-	-
MP5	X	-	-	X	-	X	-	-	-
MP6	X	X	X	X	X	X	X	X	X
MP7	-	X	-	-	-	-	-	-	X
MP8	X	-	X	X	X	X	X	X	-
MP9	X	X	X	X	X	X	X	X	X
MP10	X	X	X	X	X	X	X	X	X
MP11	X	-	-	X	X	X	X	X	-
MP12	X	-	-	X	X	X	X	X	-
MP13	-	-	-	-	-	-	X	X	X
MP14	-	-	-	X	X	X	X	X	X
MP15	-	X	X	-	-	-	-	-	X
MP16	-	X	X	-	-	-	-	-	X
MP17	-	-	-	X	X	X	X	X	X
MP18	X	-	-	X	-	X	-	-	-
MP19	X	-	-	X	X	X	X	X	-
MP20	-	-	-	-	X	-	X	X	-

Na Tabela 6 encontra-se a estrutura dos cinco artigos estudados, inclusive os estudados no PI, o artigo A e o artigo B. De referir que todos estes artigos apresentam uma mistura de PVC com PUR-HS, os denominados híbridos.

Tabela 6 - Pastas aplicadas em cada artigo.

	Projeto Individual		Dissertação		
	Artigo A	Artigo B	Artigo C	Artigo D	Artigo E
Compacta	Pasta PUR1	Pasta PUR1	Pasta PUR3	Pasta PUR3	Pasta PUR3
Espuma	Pasta PUR2	Pasta PVC3	Pasta PUR4	Pasta PUR4	Pasta PUR5
Adesivo	Pasta PVC2	Pasta PVC2	Pasta PVC2	Pasta PVC2	Pasta PUR6

Cada artigo é composto por uma primeira camada, a compacta, uma segunda camada, a espuma, e a terceira camada, o adesivo, que é responsável pela adesão entre a espuma e o substrato, e a malha. O acabamento utilizado em cada artigo contém lacas de base aquosa.

Entre os artigos 1 e 2 e os artigos em foco nesta dissertação, é observável a diferença e os ajustes efetuados na sua estrutura. Foram construídas novas formulações para formar as pastas PUR3, PUR4, PUR5 e PUR6, mantendo apenas a pasta PVC2 do projeto individual.

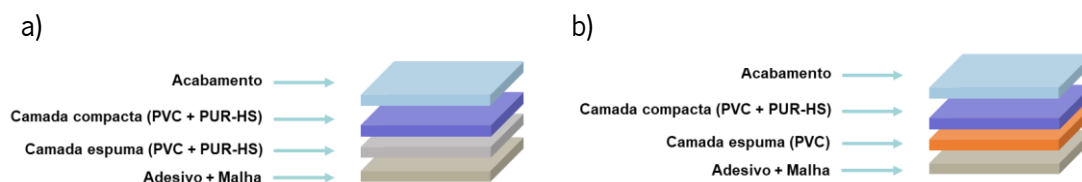


Figura 19 - Esquema representativo dos artigos estudados. a) Artigo A, Artigo C, Artigo D e Artigo E; b) Artigo B

A gama de temperaturas utilizada na obtenção destes artigos e nos processos de fabrico seguintes, lacagem e gravação, respetivamente, encontram-se representadas na tabela que se segue:

Tabela 7 – Gamas de temperaturas utilizadas na produção dos artigos.

Artigos	Temp. Recobrimento / °C	Temp. Lacagem / °C	Temp. Gravação / °C
C, D e E	160-180	100-150	140-160
	160-180		170-200
	160-180		170-200

Na Tabela 8 são referidas as quantidades de pasta na produção das camadas das diferentes amostras. A gramagem, tal como referido anteriormente, efetua-se pela regulação da altura da faca em relação ao suporte pelo controlo da espessura.

Tabela 8 - Gramagem aplicada em cada camada de cada artigo.

Artigo	Camada compacta / g/m ²	Camada espuma / g/m ²	Camada adesiva / g/m ²
C	230	250	120
D	180	300	120
E	230	250	120

4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As técnicas de caracterização utilizadas às vinte matérias-primas, assim como o método ou norma utilizadas, encontram-se representadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Técnicas e métodos utilizados na caracterização das matérias-primas.

Técnicas/Métodos	Normas e Anexo
Viscosidade	DIN 53019. (Anexo II.A.)
Percentagem sólidos	(Anexo II.B.)
Percentagem NCO	Método analítico fornecedor (Anexo II.C.)
Densidade	(Anexo II.D.)
FTIR	(Anexo II.E.)

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS

As técnicas utilizadas na caracterização das pastas tratadas, tal como os métodos e normas empregues, são apresentadas pela Tabela 10.

Tabela 10 - Técnicas e métodos utilizados na caracterização das pastas.

Técnicas/Métodos	Normas e Anexo
Viscosidade	DIN 53019. (Anexo II.A.)
FTIR	(Anexo II.E.)

*Nota: Além do FTIR realizado às pastas, foi também realizado um FTIR ao filme de cada pasta utilizada.

4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO AOS FILMES

Após a obtenção dos filmes das pastas formuladas, através de recobrimento *Werner*, obtiveram-se os filmes das pastas individuais. Foram caracterizados os filmes das pastas PUR3, PUR4, PVC1 e ao filme formado pelo PUR *High-Solid*, MP14, juntamente com o reticulante, MP17.

Tabela 11 - Técnicas e métodos utilizados na caracterização aos filmes.

Técnicas/Métodos	Normas e Anexo
TGA	Sem norma associada (Anexo II.G.)
DMA	Sem norma associada (Anexo II.H.)
FTIR	(Anexo II.E.)

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO AOS ARTIGOS

Do mesmo modo foram estudados os artigos em questão, efetuando as técnicas de caracterização, seguindo os devidos métodos ou normas e que se encontram representadas nas seguintes tabelas:

Tabela 12 - Técnicas e métodos utilizados na caracterização dos artigos

Técnicas/Métodos	Normas e Anexo
Microscopia ótica	(Anexo II.J.)
Massa	ISO 2286-2:2016 (Anexo II.K.)
Brilho	(Anexo II.L.)
Espessura	(Anexo II.I.)
Cor	(Anexo II.M.)
Adesão	DIN 53357:82-Met.A (Anexo II.N.)
Imersão em acetona	(Anexo II.H.)

Técnicas/Métodos	Normas e Anexo
Rasgado	DIN 53356:82 (Anexo II.P.)
<i>Soiling</i>	Norma <i>OEM</i> (Anexo II.Q.)
Solidez à luz 1 ciclo	ISO 105-B06, Cond.3:1998- 11/Amd.1:2002-09 (Anexo II.R.)
Solidez à luz 3 ciclos	
Solidez à fricção	ISSO 105-X12:2016 (Anexo II.O.)
Manchado após fricção	NP EN ISSO/IEC 17025:2005 (Anexo II.O.)

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados das caracterizações mencionadas no capítulo anterior. A descrição de todas as técnicas utilizadas encontra-se em Anexos. Relativamente aos resultados das matérias-primas, apenas são apresentados os dados que se obteve na base de dados da TMG *Automotive* e os que se obteve através de trabalho prático.

O principal destaque será dado aos artigos C, D e E, uma vez que é nestes artigos que se pretende avaliar a correção da adesão verificada nos artigos do PI e estudar as ligações químicas que se estabelecem na mistura entre PUR e PVC. O teste de imersão em acetona aos artigos em destaque será realizado de forma a responder aos problemas de delaminação mencionados, permitindo assim chegar à conclusão quanto à formulação mais adequada para resolver este problema.

Os filmes analisados serão os filmes PUR3, PUR4 e PUR5, o filme PUR-HS, que resulta da combinação da MP14 com a MP17, e o filme PVC1, que se trata da pasta PVC1 após processo cura. Todos estes filmes foram formados após o processo de cura resultante do recobrimento *Werner*.

A apresentação dos resultados da componente experimental seguirá uma sequência própria. Primeiramente serão apresentados os resultados das matérias-primas aos ensaios de percentagem de sólidos, percentagem de NCO, densidade e outros resultados, respetivamente. De seguida, são apresentados todos os resultados do ensaio de viscosidade, quer às matérias-primas quer às pastas. O mesmo procedimento para o ensaio de FTIR, analisando as MP, pastas, filmes e artigos. Numa fase posterior são analisados os resultados dos ensaios de caracterização dos filmes, o TGA e o DMA, respetivamente. Logo depois são exibidos os resultados à caracterização realizada aos artigos C, D e E.

5.1. RESULTADOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1. PERCENTAGEM DE SÓLIDOS E PERCENTAGEM DE NCO

Os valores para a percentagem de sólidos e percentagem de isocianato (NCO) dos PUR-HS estudados encontram-se referidos na Tabela 13, e foram facultados pelo fornecedor destas matérias-primas.

Tabela 13 - Resultados de % de sólidos e % de NCO às matérias-primas.

	MP13	MP14
Percentagem Sólidos (%)	98.08	99.27
Percentagem NCO (%)	3.85	4.61
Viscosidade (Pa.s)	52.24	82.26

Observando os resultados da Tabela 13, a MP14 apresenta os valores mais elevados de conteúdo de sólidos e de NCO e, a partir destes resultados, podemos também relacionar o valor da viscosidade da MP14, igualmente superior à MP13, aos valores referidos na tabela.

A viscosidade encontra-se relacionada, além do peso molecular, com o conteúdo de sólidos envolvidos, sendo tanto maior quanto maior o conteúdo de sólidos do poliuretano, o que se verifica pela viscosidade e pelo conteúdo de sólidos da MP14. Outra conclusão a retirar destes valores refere-se à toxicidade proveniente do NCO, onde a MP14 apresenta uma toxicidade superior à MP13, sendo o componente mais tóxico.

5.1.2. DENSIDADE

De seguida, na Tabela 14, são apresentados os valores de densidade de um plastificante, três estabilizantes, um retardante à chama e dois aditivos reológicos, respetivamente.

Tabela 14 - Resultados da densidade das matérias-primas.

	MP7	MP9	MP10	MP11	MP15	MP18	MP19
Densidade (kgm ⁻³)	0.95	1.22	0.98	0.99	5.6	1.01	1.05

Observando a tabela constata-se que a MP15, das matérias-primas apresentadas na tabela, é a que possui maior densidade, tratando-se de um retardante à chama. Quanto aos estabilizantes, representados por MP9, MP10 e MP11, comprova-se que o estabilizante mais denso é a MP9.

5.1.3. OUTROS RESULTADOS DOS PUR-HS

Na Tabela 15 são apresentadas outras características e os valores dos PUR-HS estudados, retiradas das fichas técnicas das matérias-primas, fornecidas pelos seus fornecedores.

Tabela 15 – Dados relativamente a PUR-HS (MP13 e MP14), fornecidos pelos fornecedores.

	MP13	MP14
Quantidade de NCO livre (%)	3.70	4.50
Densidade (kg·m ⁻³)	1.06	1.06
Alongamento na rutura (%)	750	570
Resistência à tração (MPa)	8	14

As informações apresentadas na tabela anterior fornecem dados importantes na caracterização dos PUR-HS, assim como na conciliação de futuras conclusões.

Como é possível observar pela informação disponibilizada pelos fornecedores das MP13 e MP14, e representada na tabela acima apresentada, a MP13, um PUR *High-Solid* alifático de base poliéter/poliéster, apresenta uma menor quantidade de NCO livre, comparativamente à MP14, um PUR *High-Solid* alifático de base poliéter com anéis aromáticos, o que significa que apresenta uma menor quantidade de NCO disponível aquando da reação dos grupos terminais NCO do pré-polímero com o extensor de cadeia, resultando num aumento do peso molecular pela extensão de cadeia. A MP14 apresenta um maior valor na resistência à tração do que a MP13. Quanto ao valor do alongamento na rutura, conclui-se que a MP13 assume valores superiores que a MP14, isto é, quando sujeito a uma tensão o material irá assumir 750%, no caso da MP13, ou 570%, na MP14, do seu comprimento inicial. O alongamento na rutura encontra-se relacionado com a rigidez de um dado material, sendo este valor resultante da deformação do material à tensão aplicada; quanto maior o alongamento na rutura menor será o seu módulo de elasticidade, logo admite-se que a MP13 possui um menor módulo de elasticidade que a MP14. [62]

5.2. VISCOSIDADE

De forma a avaliar a evolução da viscosidade com o tempo, assim como observar o comportamento reológico do componente em estudo, realizaram-se os ensaios de viscosidade 30 minutos e 48 horas depois de serem reticuladas.

Os parâmetros utilizados para este ensaio, realizado a 25°C, foram os apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros utilizados no ensaio de viscosidade.

Parâmetros utilizados	
Taxa de corte (s ⁻¹)	27.90
Fator de conversão	232.97
Velocidade de medição	5
Cilindro utilizado	MK-DIN 114

*O aparelho apresenta uma escala de velocidade de 1 a 15;

Foram utilizados os valores observáveis na velocidade 5 para obtenção da viscosidade das pastas, enquanto que para as matérias-primas são exibidos os valores fornecidos pelo fornecedor. A razão lógica para utilizar a velocidade 5 reside no seguimento do método TMG, que considera estes como os valores utilizados em produção. A escolha do cilindro relaciona-se com o volume de pasta exigido para este sistema de medição e é o mais adequado. Comparativamente aos restantes, o sistema MK-DIN 145 exige uma elevada quantidade de pasta, levando ao seu desperdício desnecessário e no sistema MK-DIN 108, a exigência de quantidade de pasta não seria suficiente na obtenção de resultados fidedignos.

5.2.1. VISCOSIDADE DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Os valores de viscosidade, obtidos através da ficha técnica da MP, encontram-se indicados na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados da viscosidade das matérias-primas.

	MP1	MP2	MP6	MP7	MP13	MP14	MP17	MP20
Viscosidade (Pa.s)	30.29	32.62	31.25	21.87	52.24	82.26	11.65	6.29

Dando especial destaque aos PUR-HS, mencionadas na Tabela 17 como sendo a MP13 e MP14, destaca-se a MP14 que apresenta uma maior viscosidade comparativamente à MP13. Analisando estes valores, tendo em conta a quantidade de sólidos envolvida na matéria-prima mais viscosa, assim como a sua natureza química, que se trata de um PUR-HS alifático com componente aromático, conclui-se que a MP14 apresenta um peso molecular superior à MP13, que se trata de um material alifático. Componentes de maior peso molecular apresentam maiores valores de viscosidade, logo, componentes de base aromática, visto possuírem para um curto comprimento vários átomos de carbono,

comparativamente para os alifáticos, apresentam um peso molecular superior a componentes de base alifática, daí apresentarem viscosidade superior.

5.2.2. VISCOSIDADE DAS PASTAS

Na Tabela 18 é possível observar-se os valores da viscosidade obtidos após a realização do ensaio, seguindo a norma DIN 53019.

Tabela 18 - Resultados da viscosidade das pastas.

Pasta	Viscosidade (Pa.s)	Viscosidade após 48h (Pa.s)
PVC1	3,50	-
PVC2	9,79	-
PUR3	16,07*	36,34
PUR4	6,52*	9,78
PUR5	26,09*	-
PUR6	10,95*	17,94

*De notar: 1 cP = 10⁻³ Pa.s; *30 minutos após adição reticulante

A partir dos resultados de viscosidade das pastas em estudo, constata-se que os valores da viscosidade após 48 horas de serem reticuladas aumentaram em todos os casos, algo esperado tendo em conta que passado este período, o PUR-HS presente na pasta estaria reticulado. Esta análise apenas se realizou às pastas PUR3, PUR4, PUR5 e PUR6, onde na pasta PUR5 não foi possível realizar o ensaio após 48h depois da formulação, uma vez que a pasta se encontrava num estado praticamente sólido, inviabilizando o ensaio novamente.

De notar que a análise dos gráficos que se seguem é realizada com a particularidade de cada pasta possuir a sua própria cor no gráfico e para a análise da viscosidade, no dia do ensaio, é utilizada uma linha contínua, enquanto para a análise para 48h, após a preparação das pastas, é utilizada uma linha descontínua. Em todos os gráficos presentes encontra-se ainda as coordenadas do ponto referente à velocidade 5, possibilitando assim a identificação do valor correspondente à taxa de corte (eixo das abcissas) e à viscosidade (eixo das ordenadas), em escala logarítmica.

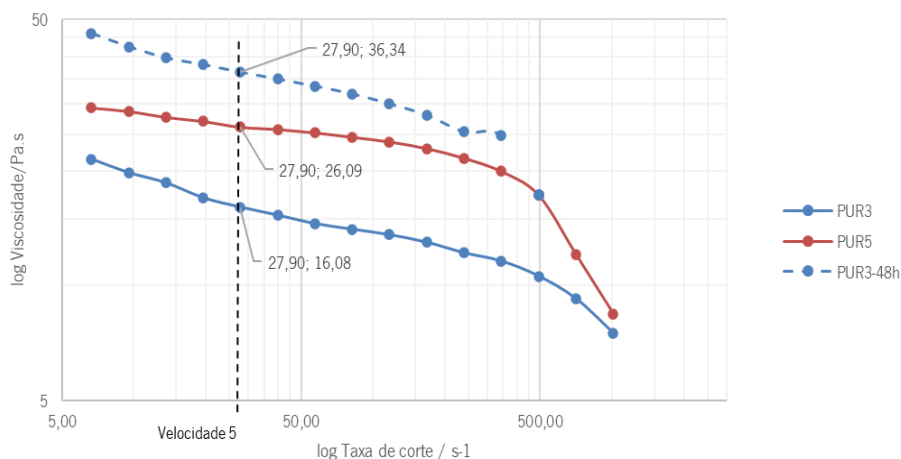


Figura 20 - Curvas de fluxo PUR3 e PUR5.

A utilização de dois PUR-HS na PUR5, Figura 20, promove um aumento da viscosidade comparado com a utilização de apenas um PUR-HS na PUR3. Além da adição deste componente, é ainda utilizado um agente de expansão PUR (MP20) na PUR5, o que influencia também o aumento da viscosidade. O que se verifica após 48 horas de ser reticulada, na pasta PUR3 (linha tracejada a vermelho), é o aumento esperado da viscosidade, por um aumento da densidade de reticulação dado o maior tempo de cura a que esteve sujeita, influenciando a viscosidade. A medição apenas se realizou até à velocidade treze, uma vez que o equipamento deixou de ler os valores quando atingiu valores mais elevados de taxa de corte devido a escorregamento do material no interior do cilindro.

Relativamente ao comportamento reológico, podemos afirmar que as pastas em causa apresentam um comportamento característico de um material pseudoplástico [63], pois apresentam alta viscosidade para baixas taxas de corte e deixam de apresentar alta viscosidade quando submetidas a altas taxas de corte, sendo que para altas taxas de corte estes valores se tornam bastante semelhantes.

Da Figura 21 nota-se que os valores de viscosidade da pasta PUR6 (linha contínua a preto) são superiores aos da pasta PUR4 (linha contínua a verde), sendo a pasta mais viscosa. A pasta PUR4 é uma espuma, ou seja, possui um agente de expansão, o que não se verifica na pasta PUR6, que é um adesivo. Esta última possui um PVC diferente do utilizado na PUR4 e, neste, não se verifica a presença do agente de expansão, enquanto que os restantes componentes das pastas são os mesmos. Logo, pode-se concluir que o principal responsável pelo aumento de viscosidade é o PVC utilizado na PUR6, e que este apresenta uma viscosidade superior ao utilizado na PUR4.

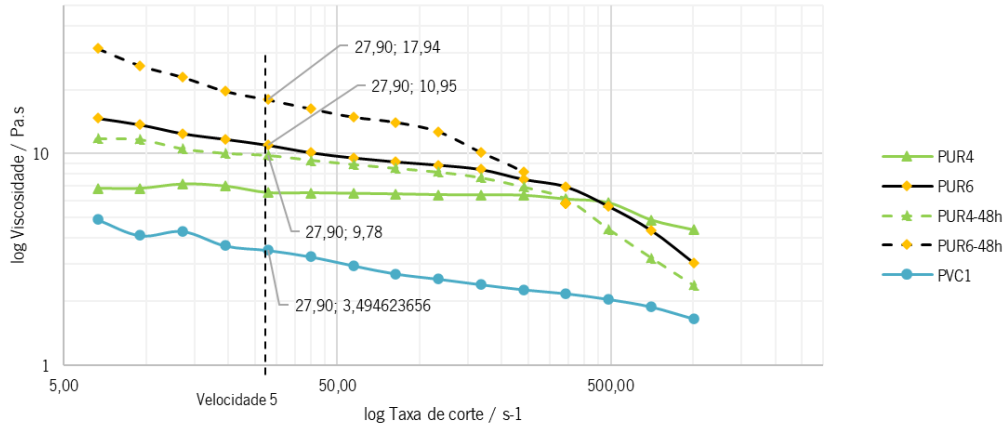


Figura 21 - Curvas de fluxo PUR4, PUR6 e PVC1.

Para baixas taxas de corte, a PUR6 apresenta maiores valores de viscosidade relativamente à pasta PUR4, enquanto que para altas taxas de corte, as viscosidades das pastas tendem a igualar-se. Após 48h da preparação das pastas, os resultados (linha tracejada) são superiores aos verificados no dia do ensaio (linha contínua), o que era espectável devido ao maior tempo de cura das pastas. Observa-se ainda os resultados à pasta PVC1, notando-se, por comparação com as restantes pastas a influência da aplicação de PUR-HS e restantes aditivos, na viscosidade da pasta.

Na Figura 22 encontra-se representado o valor das viscosidades das pastas espumas e verifica-se que, quer para baixas quer para altas taxas de corte, a pasta PUR5 (linha contínua a vermelho) apresenta maior viscosidade. Tal evidência deve-se à maior presença de PUR-HS na pasta PUR5, que promove uma viscosidade superior à pasta PUR4, onde o componente em maior concentração é o PVC e onde é apenas utilizado um PUR-HS.

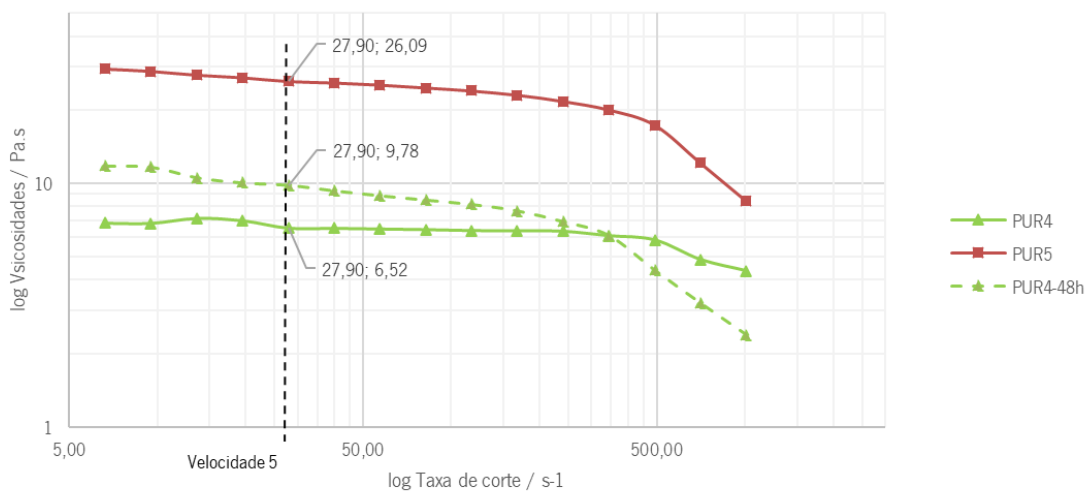


Figura 22 - Curvas de fluxo das pastas espumas.

Quanto à pasta PUR4-48h (linha tracejado a verde), pasta dois dias depois de reticulada, observa-se o resultado esperado: maiores valores de viscosidade, isto para baixas taxas de corte, sendo que para altas taxas de corte não se verifica e a pasta torna-se menos viscosa que a pasta reticulada trinta minutos após ser reticulada.

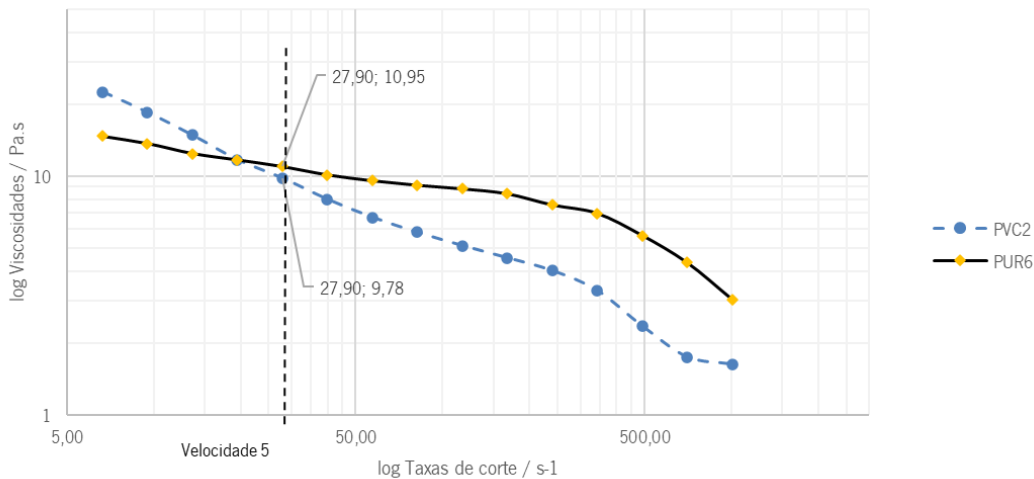


Figura 23 - Curvas de fluxo das pastas adesivas.

As curvas de fluxo resultantes dos ensaios de viscosidade às pastas correspondentes às camadas de adesivo são os representados na Figura 23. Os resultados permitem concluir que para altas taxas de corte, a PUR6 (linha contínua a preto) é mais viscosa que a pasta PVC2 (linha descontinua a azul), enquanto que para baixas taxas de corte, a viscosidade de ambas as pastas tende a igualar-se. A maior viscosidade da pasta PUR6 é perceptível pela presença de dois PUR-HS, o que não se verifica na pasta PVC2.

No que toca ao comportamento reológico das pastas, estas assumem um comportamento característico de um material pseudoplástico; a pasta PVC2 promove um maior aumento da viscosidade em relação à pasta PVC1; a utilização da pasta PVC2 como adesivo não é apropriada, visto apresentar baixos valores de viscosidade para altas taxas de corte, o que torna a pasta PUR6 uma melhor escolha tendo em conta os valores mais elevados registados para altas taxas de corte; a pasta PUR5 apresenta os melhores resultados reológicos das pastas destinadas a camadas de espuma, uma vez que apresenta resultados superiores de viscosidade para altas taxas de corte face às restantes pastas.

5.3. RESULTADOS FTIR

O FTIR de cada matéria-prima é comparado com o FTIR da pasta onde foi utilizada e com o filme desta mesma pasta, assim como o artigo final. Cada espectro analisado será baseado conforme a Figura 60, presente no Anexo II.E, onde se demonstra as ligações químicas presentes, tendo em conta os valores obtidos em cada comprimento de onda.

Foram analisados, pelo método de espectroscopia de infravermelho (FTIR), as diferentes camadas dos três artigos em estudo, antes (pasta PUR3, pasta PUR4 e pasta PUR5) e após programa de temperatura (filme PUR3, filme PUR4 e filme PUR5), sem qualquer processo de Lacagem ou Gravação. A estratégia seguida para a análise dos resultados FTIR baseia-se na análise das matérias-primas, às pastas formadas pela junção das MPs, aos filmes das pastas e aos artigos em estudo. São analisados, primeiramente, espectros no comprimento de onda entre os 4000 cm^{-1} e os 500 cm^{-1} , sendo, caso necessário, realizada uma ampliação de uma dada região do espectro, de forma a facilitar a análise. Após a apresentação de cada espectro apresenta-se a tabela correspondente à identificação dos picos de transmitância, com as ligações químicas principais presentes em cada matéria-prima, pasta, filme e artigo.

5.3.1. RESULTADOS FTIR ÀS MATÉRIAS-PRIMAS

Na Figura 24 são apresentados os espectros resultantes da análise FTIR às MP1 (linha laranja) e MP2 (linha verde), sendo posteriormente apresentada tabela com a identificação das ligações químicas.

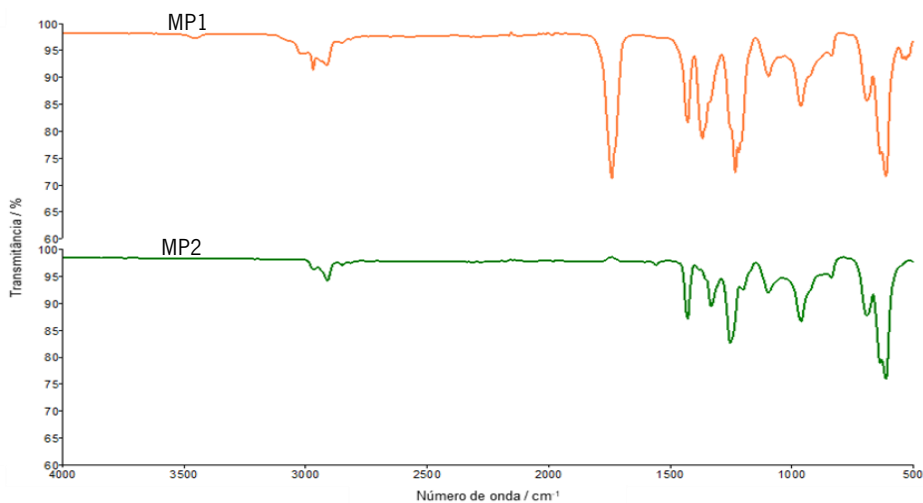


Figura 24 - Espectros FTIR relativo à MP1 (linha laranja) e MP2 (linha verde).

Tabela 19 - Picos de transmitância relativo às matérias-primas MP1 e MP2.

MP1			MP2		
Comprimento de onda / cm^{-1}	Transmitância %	Identificação	Comprimento de onda / cm^{-1}	Transmitância %	Identificação
2970.44	91.49	Aromáticos	-	-	-
-	-	-	2912.02	94.36	C-H
1739.43	71.20	Ésteres alifáticos saturados	-	-	-
1426.96	81.59	C-H/Aromático	1426.75	87.08	C-H/aromático
1366.46	78.59	C-N (Amina)	-	-	-
-	-	-	1330.78	89.51	O-H Def.angular
-	-	-	1252.55	82.55	Éter aromático
1230.82	72.23	C-N / Éster arom.	-	-	-
1095.52	92.10	Amina (C-N)	1095.52	92.10	Amina (C-N)
960.30	84.65	C-H	960.27	86.72	C-H
688.34	85.74	C-Cl	689.35	87.83	C-Cl
610.55	71.54	C-H	610.39	75.89	C-H

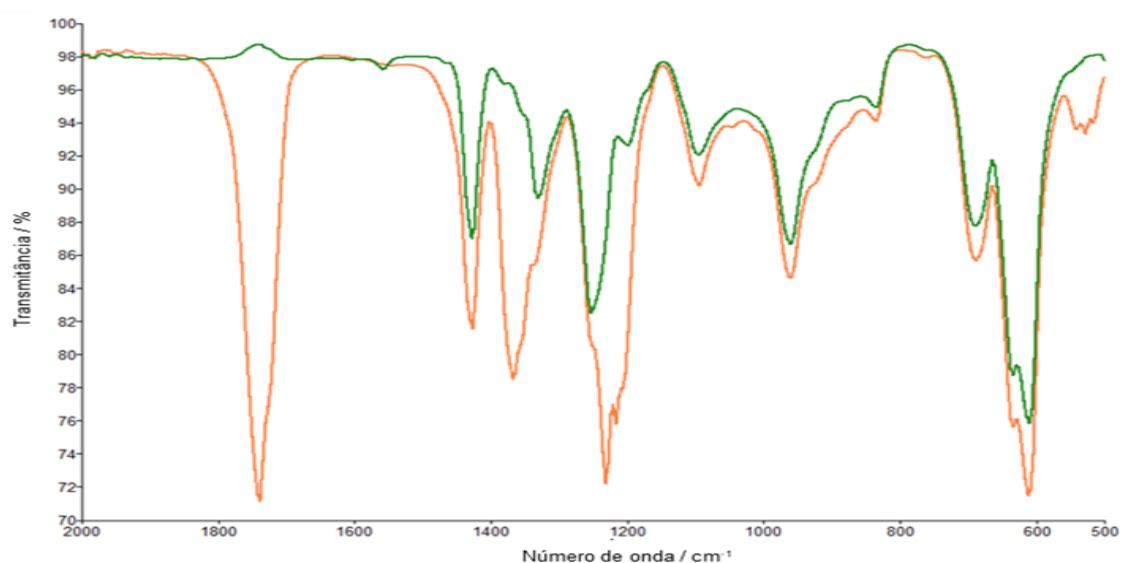


Figura 25 - Ampliação do espectro FTIR da MP1 (linha laranja) e MP2 (linha verde).

Analisando os dois espectros obtidos, assim como a Tabela 19, é visível a semelhança na área de impressão digital dos espectros das duas matérias-primas. A presença de uma ligação química num dado comprimento de onda observável nas duas MP encontra-se na mesma linha da tabela; quando tal não se verifica, observa-se as células da tabela preenchidas a cinza.

Tal como é possível verificar, entre os 610 cm^{-1} e os 1100 cm^{-1} , assim como a 1426 cm^{-1} , ambas as MP apresentam as mesmas ligações químicas de mais ou menos intensidade (C-H e C-Cl), diferindo

assim nas restantes regiões do espectro, concluindo-se que nesta zona do espectro são visíveis as ligações típicas presentes na estrutura de um PVC. [64] Entre os 2000 cm^{-1} e os 500 cm^{-1} é realizada uma ampliação do espectro, Figura 25, de forma a facilitar a análise. A 1230.82 cm^{-1} a MP1 apresenta um pico de alta intensidade, devido à ligação C-N ou proveniente de um éster aromático; próximo a este pico encontra-se um pico da MP2, associado a uma ligação éter aromático. A 1330.78 cm^{-1} a MP2 apresenta um pico de média intensidade de ligações O-H associado a movimentos de deformação angular; a 1366.46 cm^{-1} , mas de maior intensidade é visível um pico associado a ligações C-H ou ligações amina. A 1739.43 cm^{-1} encontra-se a diferença mais significativa entre as matérias-primas em análise, observando-se um pico de transmitância na MP1 não visível no espectro da MP2, que se deve à presença de ésteres alifáticos saturados, o que indicará a MP1 como um PVC funcionalizado ou um copolímero devido à presença deste pico de transmitância. A 2912.02 cm^{-1} a MP2 apresenta um pico de baixa intensidade de ligações C-H (metil), assim como a MP1 a 2970.44 cm^{-1} associado a grupos metileno. [65]

Na Figura 26 é agora analisado os espectros das MP13 e MP4, ambas as matérias-primas PUR-HS, sendo a primeira alifática (isocianato HDI – ver figura 21) e de base poliéter/poliéster e a segunda alifática (isocianato IPDI – ver figura 21) e de base poliéter. É esperável, pela análise, a observação de ligações típicas de um poliuretano, tais como grupos isocianato ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) e grupos hidróxidos (O-H), assim como as ligações associadas à sua natureza química, sendo o caso de ligações éter (C-O), ligações éster (C=O) e/ou componentes aromáticos.

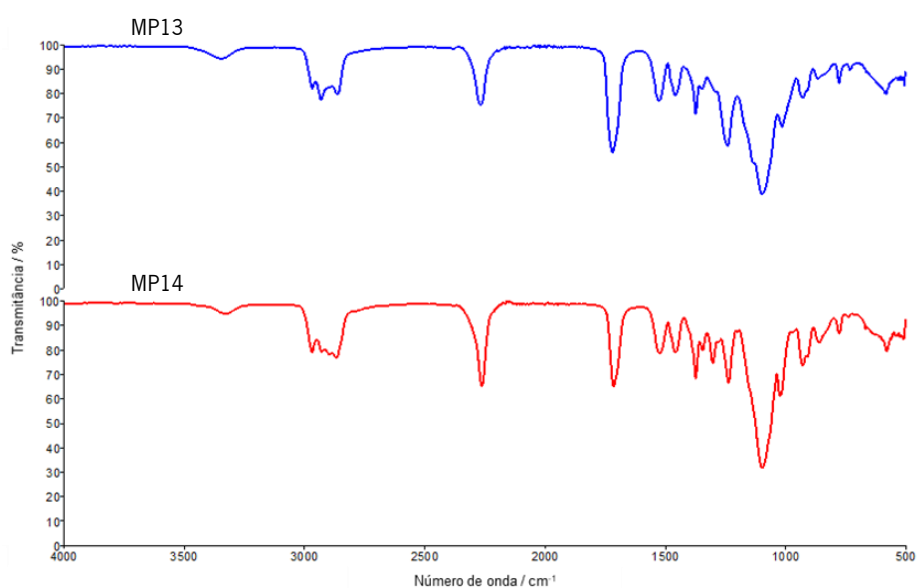


Figura 26 - Espectros FTIR relativo à MP13 (linha azul) e MP14 (linha vermelha).

São apresentados na Tabela 20 os valores do comprimento de onda para os picos de transmitância presentes no espectro. Nesta tabela é feita uma comparação entre a MP13 e MP14, onde, na semelhança entre picos, é apresentada na mesma linha da tabela, a ligação química associada; caso haja alguma diferença entre os espectros, é apresentado o valor de comprimento de onda do pico correspondente e a ligação química apresentada.

Tabela 20 - Picos de transmitância relativo às matérias-primas MP13 e MP14.

MP13			MP14		
Comprimento de onda / cm-1	Transmitância %	Identificação	Comprimento de onda / cm-1	Transmitância %	Identificação
3346.70	94.69	C-H/O-H/N-H	3332.15	95.16	<i>Overtone</i> (O-H; C-H; N-H)
2969.59	82.33	Metil (C-H)	2970.18	79.25	Metil (C-H)
2932.39	77.47	Metil (C-H)	-	-	-
2864.08	79.74	Metil (C-H)	2869.16	76.96	Metil (C-H)
2267.28	75.51	N=C=O	2263.60	65.39	N=C=O
1718.33	55.82	Grupo O-CO-NH	1715.46	65.17	Grupo O-CO-NH
1526.59	77.18	N-H Amida	1524.78	78.80	N-H Amida
1460.64	79.74	Metil (C-H)	1460.44	79.34	Metil (C-H)
1373.05	71.86	Metil (C-H)	1373.01	68.40	Metil (C-H)
-	-	-	1344.34	80.05	C-N Amina
-	-	-	1301.81	74.82	CH ₃
1240.42	58.46	Éter	1236.26	66.69	Éter
1096.03	38.52	C-O	1095.39	31.51	C-O
1013.84	66.60	C-N	1021.89	61.11	C-N
927.80	78.48	N-H/C-H	926.99	73.73	C-H
865.87	86.25	N-H/C-H	858.46	83.33	C-H
776.75	84.70	N-H/C-H	776.26	87.20	N-H/C-H
731.15	89.88	N-H/C-H	-	-	-

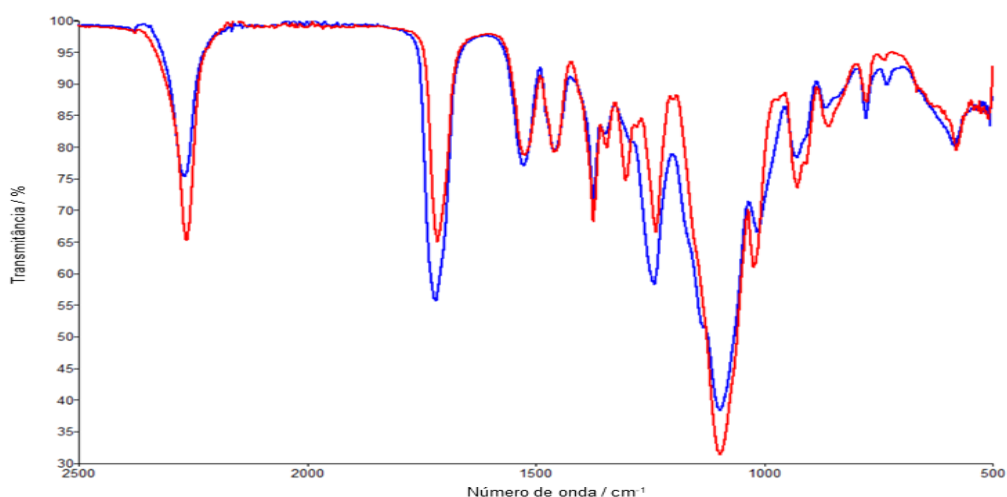


Figura 27 - Ampliação do espectro FTIR da MP13 (linha azul) e MP14 (linha vermelha).

Observando a Tabela 20, assim como a Figura 26, confirma-se que se trata de compostos idênticos, observável através dos comprimentos de onda de cada pico. A presença a 1301.81 cm^{-1} e 1344.34 cm^{-1} de picos de baixa intensidade na MP14 (linha vermelha) apresenta-se como uma diferença para com a MP13 (linha azul), retratando grupos CH_3 e C-N Amina, respetivamente; e da MP13 para com a MP14 nota-se um pico presente a 731.15 cm^{-1} e 2932.39 cm^{-1} , de ligações N-H/C-H e grupos metil (C-H). Nestas MP, é igualmente visível a presença da ligação isocianato ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) no comprimento de onda 2250 cm^{-1} . O pico característico desta ligação é mais intenso na MP14, ver Figura 27, uma vez que esta apresenta uma maior quantidade livre de NCO, 4.5%, comparada com a MP13, com 3.7%.

No caso da MP13, de base poliéter/poliéster, as ligações éster ($\text{C}=\text{O}$) e ligações éter (C-O) encontram-se a 1718.33 cm^{-1} e 1240.42 cm^{-1} , respetivamente, concluindo que esta matéria-prima apresenta mais ligações éster do que ligações éter, de acordo com a intensidade do pico associado à ligação; na MP14, de base poliéter, observa-se a ligação éter a 1236.26 cm^{-1} .

A componente alifática da MP13 é visível a 2932.39 cm^{-1} , enquanto que na MP14, uma vez que não se observa esta região característica no espectro, conclui-se que estamos perante a presença de anéis aromáticos. Quanto à ligação $\text{C}=\text{O}$, grupo carbonilo do uretano, nos dois espectros, é notada pela elevada intensidade do pico a 1718 cm^{-1} . [65]

5.3.2. FTIR DAS PASTAS

O resultado FTIR às pastas envolvidas na componente experimental é apresentado de seguida.

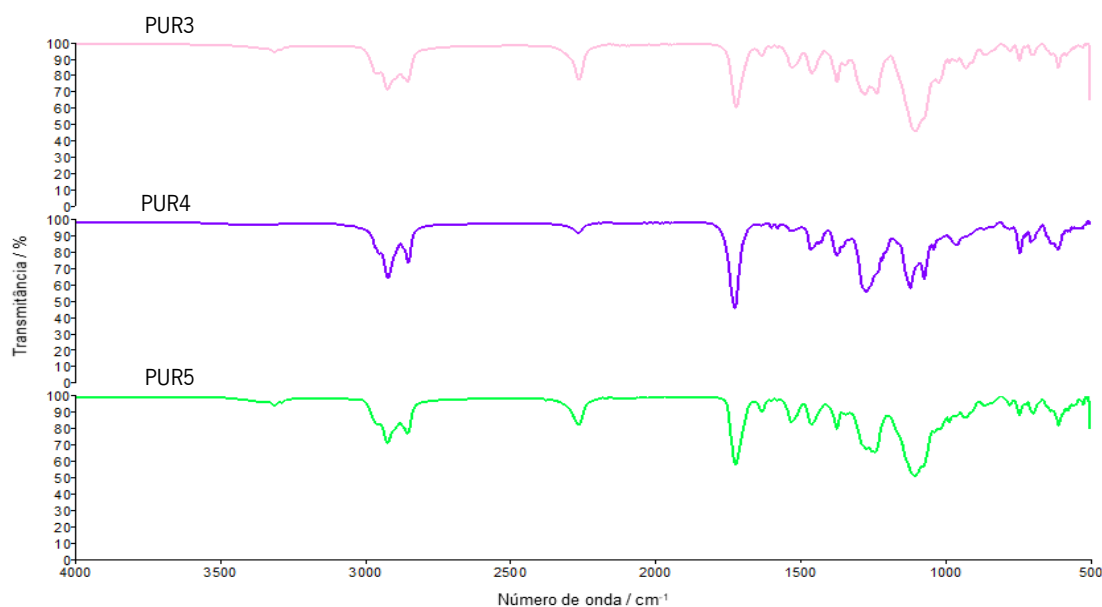


Figura 28 - Espectros FTIR relativo à PUR3 (linha rosa), PUR4 (linha roxa) e PUR5 (linha verde).

Uma diferença visível entre os espetros das pastas apresentadas encontra-se no comprimento de onda característico da banda do grupo de isocianato (2267 cm^{-1}), onde, tal como esperado, na formulação com menor quantidade de poliuretano (pasta PUR4), a intensidade característica desta ligação não se encontra manifestada da mesma maneira que as restantes pastas, apresentando um pico de transmitância de baixa intensidade. Entre os 3000 cm^{-1} e os 2700 cm^{-1} , observa-se uma ligeira diferença da pasta PUR4 para as restantes, concluindo que nesta pasta de maior concentração de PVC, tal se deve a este componente da formulação.

Mais, uma vez, de forma a facilitar a análise dos resultados é realizada uma ampliação de uma dada região do espetro entre os 2500 cm^{-1} e os 500 cm^{-1} , representada na Figura 29. Na Tabela 21 encontra-se os valores do comprimento de onda, transmitância e as ligações químicas associadas a cada comprimento de onda. As células preenchidas a cinza representam os comprimentos de onda que não são iguais em cada pasta. Por exemplo, a pasta PUR3 e PUR5 apresentam picos de transmitância a 3316.20 e 3315.97 cm^{-1} , respetivamente, enquanto que na PUR4 não se verifica isto.

Tabela 21 - Picos de transmitância relativo às pastas PUR3, PUR4 e PUR5.

PUR3		PUR4		PUR5		Identificação
Comprimento de onda / cm^{-1}	Transmitância %	Comprimento de onda / cm^{-1}	Transmitância %	Comprimento de onda / cm^{-1}	Transmitância %	
3316.20	94.00	-	-	3315.97	93.84	<i>Overtone</i> (O-H; C-H; N-H)
2925.52	71.22	2924.07	64.21	2925.98	71.11	C-H (Metil)
2856.75	76.09	2854.56	73.46	2856.70	76.88	C-H (Metil)
2265.52	77.66	2266.28	92.43	2265.97	82.57	N=C=O
1722.33	59.23	1726.20	45.00	1723.24	56.39	Carbonilo
1633.24	89.76	-	-	1632.07	88.67	C=C
-	-	1600.46	93.31	-	-	C=C
-	-	1579.71	92.78	-	-	C=C
1531.42	82.29	1530.72	91.12	1531.97	81.50	N-H
1460.92	78.44	1465.15	79.55	1461.11	79.53	C-H (Metil)
1373.70	72.68	1374.88	75.52	1373.94	76.56	C-N
1276.05	64.80	1272.86	53.29	1242.08	62.04	O-H/C-N/C-O
1216.64	65.31	1217.63	71.75	-	-	C-H/C-O
1103.05	42.63	1120.56	55.17	1104.28	47.63	C-H/éter
-	-	1072.51	60.40	-	-	C-H/éter
1023.72	70.56	1039.92	77.44	-	-	C-N/éter (C-O)
986.04	81.97	960.08	79.90	985.89	78.25	C-H
927.70	78.55	-	-	929.28	80.80	C-H
862.21	85.94	-	-	864.02	87.31	C-H
775.43	87.17	-	-	776.91	86.72	N-H/C-H
743.74	80.64	742.14	73.00	743.85	80.42	C-H / O-H
695.86	82.66	703.58	78.33	695.80	80.94	C-Cl / O-H
609.88	73.60	609.89	72.04	609.37	73.10	C-Cl / Arom

Nas pastas PUR3 e PUR5, de concentração de PVC e poliuretano idêntica, a presença de um pico de baixa intensidade a 3316.20 e 3315.97 cm^{-1} é devido à presença de bandas de *overtone* de grupos OH, CH ou NH; Estas bandas de *overtone* surgem quando ocorrem transições para níveis de energia mais elevados [65]; sendo provenientes da componente poliuretano da formulação, uma vez que nos espectros da MP1 e MP2, que são ambas matérias-primas PVC, não se observa picos na região mencionada. Quando a concentração de PVC aumenta este pico não surge, evidenciado pelo espectro da pasta PUR4.

Tal como referido anteriormente, a presença da ligação NCO é menos intensa na pasta PUR4 devido à maior concentração de PVC na sua formulação, contudo, no caso da pasta PUR3, que possui

uma maior concentração da MP14, esta possui uma maior quantidade de NCO livre, nota-se que apresenta uma maior intensidade do pico de transmitância, característico da ligação N=C=O. Entre os comprimentos de onda 2854 cm^{-1} e 2926 cm^{-1} é visível a presença de ligações comuns nas pastas, de grupos metil; o mesmo sucede-se à ligação éster (grupos carbonilo) a partir de 1722 cm^{-1} , sendo o pico desta mais intenso na pasta PUR4 com maior valor de transmitância, relativamente à pasta PUR5, que se trata também de uma pasta espuma (e tal se relaciona com uma maior presença da MP1 aliada à presença de um PUR-HS de base poliéter/poliéster) cuja estrutura química poderá conter ésteres alifáticos saturados e grupos carbonilo, respetivamente, o que promoverá uma maior intensidade do pico de transmitância da pasta PUR4 face às restantes. A 1600 cm^{-1} , na pasta PUR4, quando o PVC é o componente em maior concentração, a sua mistura com o PUR provoca o surgimento de ligações C=C. A 1072.51 cm^{-1} a ligação C-H ou éter, associada a um pico de média intensidade é verificado no espectro da PUR4. Entre os comprimentos de onda 775 e 930 cm^{-1} verifica-se a existência de picos associado à presença de PUR, uma vez que no PUR4 não se observam picos para estes intervalos de comprimento de onda, enquanto que entre 744 cm^{-1} e 609 cm^{-1} observa-se a presença de PVC nas três pastas, uma vez que todas elas possuem PVC na sua constituição. [65] A comparação mais detalhada entre as pastas é visível na Figura 29.

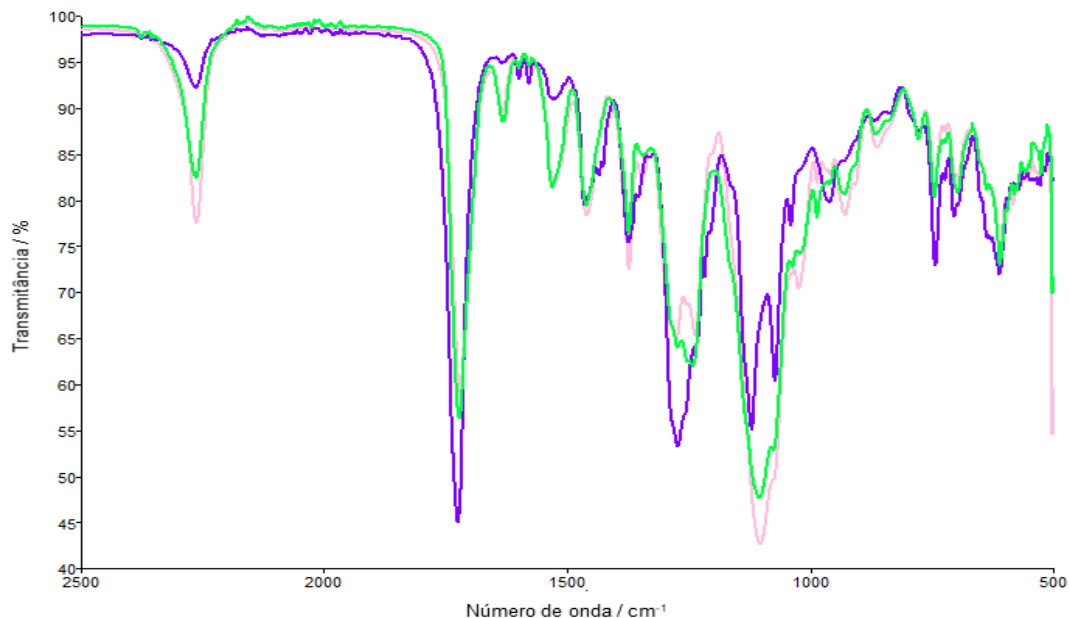


Figura 29 - Ampliação do espectro FTIR relativo à PUR3 (linha rosa), PUR4 (linha roxa) e PUR5 (linha verde).

De seguida realiza-se a comparação entre as matérias-primas que constituem a pasta PUR3 e esta mesma pasta.

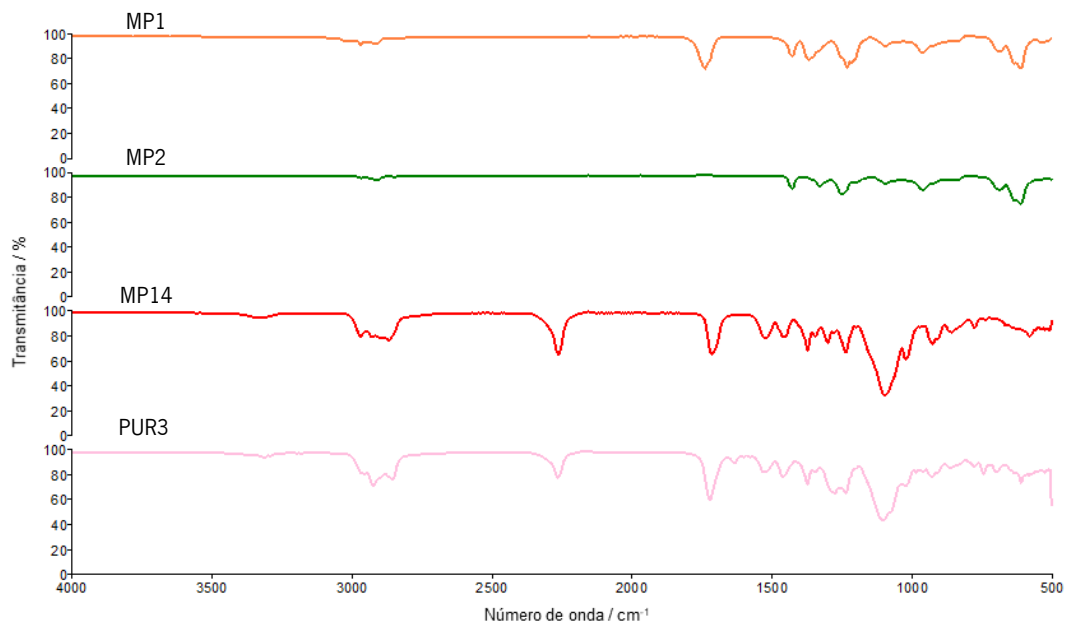


Figura 30 - Espectros FTIR relativo à PUR3 (linha rosa) e respetivas matérias-primas.

O espetro da Figura 30 evidencia a combinação entre as matérias-primas principais envolvidas na pasta PUR3. É evidente a semelhança entre o espetro da pasta e o espetro da MP14, o poliuretano *High-Solid*, determinando-se que este último exerce um domínio relativo sobre o PVC quando misturados.

A 3316 cm^{-1} e 2952 cm^{-1} observa-se que com a mistura, ocorreu a formação de grupos Aminas e grupos metil (C-H) e que, ainda o grupo isocianato, associado ao pico na MP14 a 2250 cm^{-1} , perde intensidade na mistura, indicando uma reação química com grupos OH ou a formação de componentes secundários, como ureias pela reação com aminas. No comprimento de onda a 1633 cm^{-1} ocorre a formação de uma ligação C=C, característica de um composto aromático, assumindo-se assim a presença do composto aromático conhecido na estrutura da MP14. A 1276 cm^{-1} verifica-se a presença da ligação éter (C-O) associada a dois picos de média intensidade. Esta ligação na MP14 perde intensidade comparativamente à pasta PUR3, ou seja, ocorreu a ligação deste componente com outro componente. Por fim, é possível verificar a perda de intensidade das ligações C-Cl desde o espetro da MP1 e MP2, a 700 cm^{-1} , assumindo-se assim que esta ligação reagiu, provavelmente, com grupos carbonilo do poliuretano, representando assim miscibilidade entre o PVC e o PUR. Mais uma vez, na Figura 31, visualiza-se a ampliação da região do espetro entre os comprimentos de onda 2500 cm^{-1} e 500 cm^{-1} . [65]

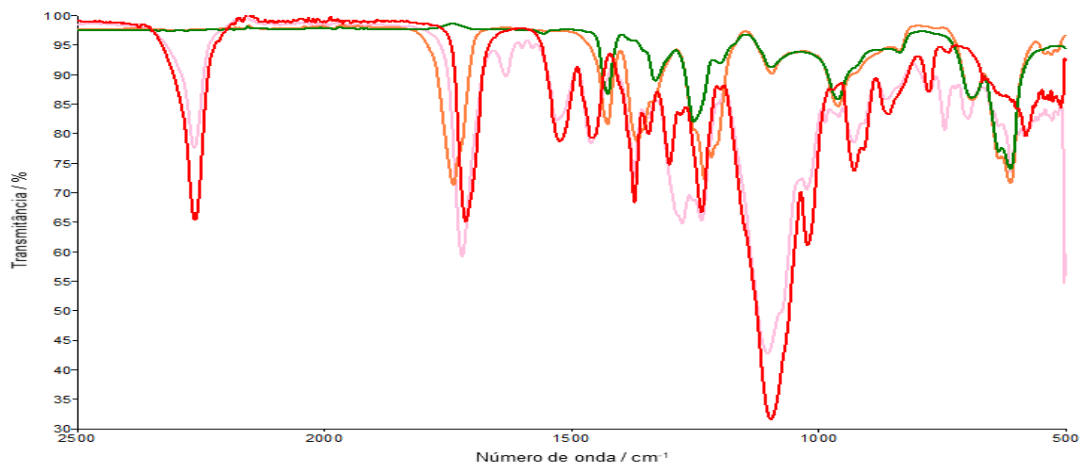


Figura 31 - Ampliação do espectro FTIR à PUR3 (linha rosa) e suas matérias-primas.

De seguida, é realizada de igual modo a mesma análise agora à pasta PUR4 e suas matérias-primas principais, exibidas na Figura 32.

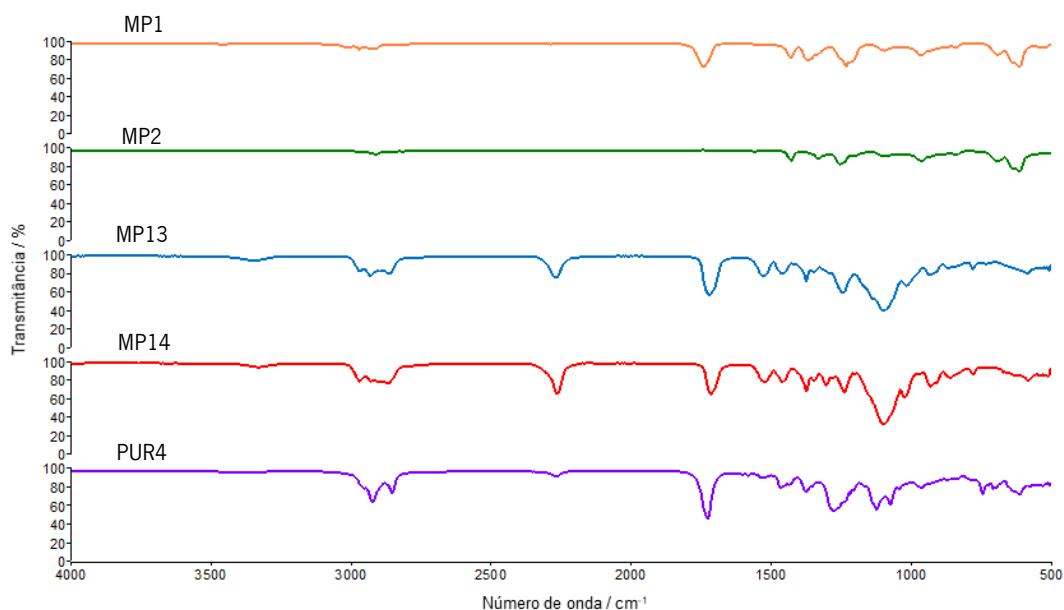


Figura 32 - Espetros FTIR relativos à PUR4 (linha roxa) e suas respetivas matérias-primas.

Recorda-se que a pasta PUR4 apresenta na sua formulação uma maior concentração de PVC comparativamente às restantes, o que torna expectável o domínio do PVC no espectro da pasta, exemplificado pela maior presença de grupos cloro a 610 cm^{-1} . As diferenças entre a pasta PUR4 e os restantes componentes nota-se por um pico a 2924 cm^{-1} , um grupo metil originado pela mistura entre as MP, e ainda a presença, de baixa intensidade, do pico de transmitância relativo ao grupo isocianato a

2854 cm^{-1} . De forma a facilitar a análise, foi ampliado o espectro entre os comprimentos de onda 2500 cm^{-1} e 500 cm^{-1} - Figura 33.

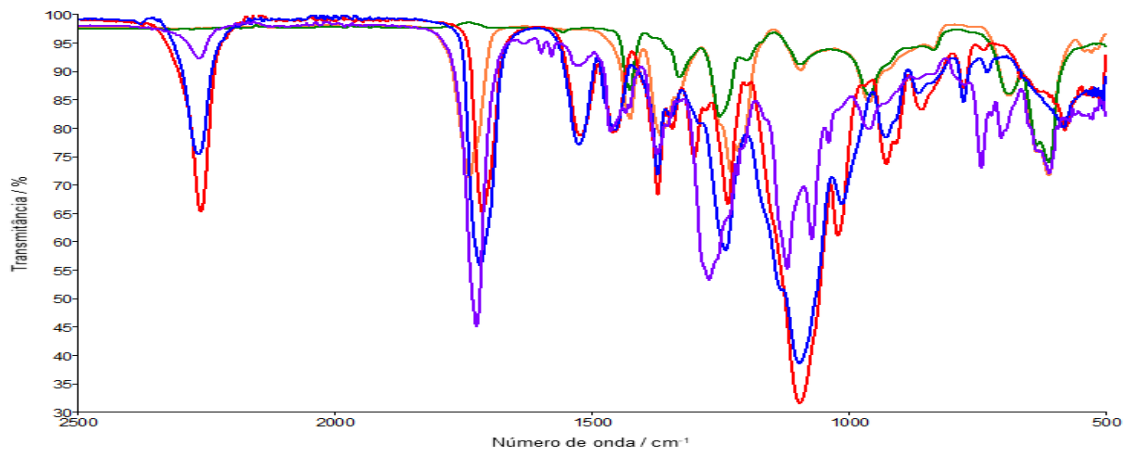


Figura 33 - Ampliação do espectro FTIR à PUR4 (linha roxa) e suas matérias-primas.

No espectro da Figura 33 é notada a presença de grupos éster ($\text{C}=\text{O}$) a 1726 cm^{-1} , possivelmente originados pela MP13 e MP14. A formação de grupos amida e metil, é verificada a 1530 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} . Destaca-se a formação de ligações éter ($\text{C}-\text{O}$) a 1272 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} , devidas à MP14, de natureza poliéter; a 750 cm^{-1} grupos CH_2 associados a vibrações de dobramento, e, ainda a maior presença de ligações provenientes do PVC, $\text{C}-\text{Cl}$, a 700 cm^{-1} . [65]

Na Figura 34 são apresentados os espectros da pasta PUR5, e as suas matérias-primas principais. Recorda-se que esta pasta apresenta igual concentração de PVC e PUR, sendo que neste último temos uma mistura de PUR-HS, a MP13 e MP14. Neste espectro, visto tratar-se de uma pasta com formulação idêntica à pasta PUR3, com a distinção da presença da MP13, é expectável observar-se diferenças quando às restantes pastas.

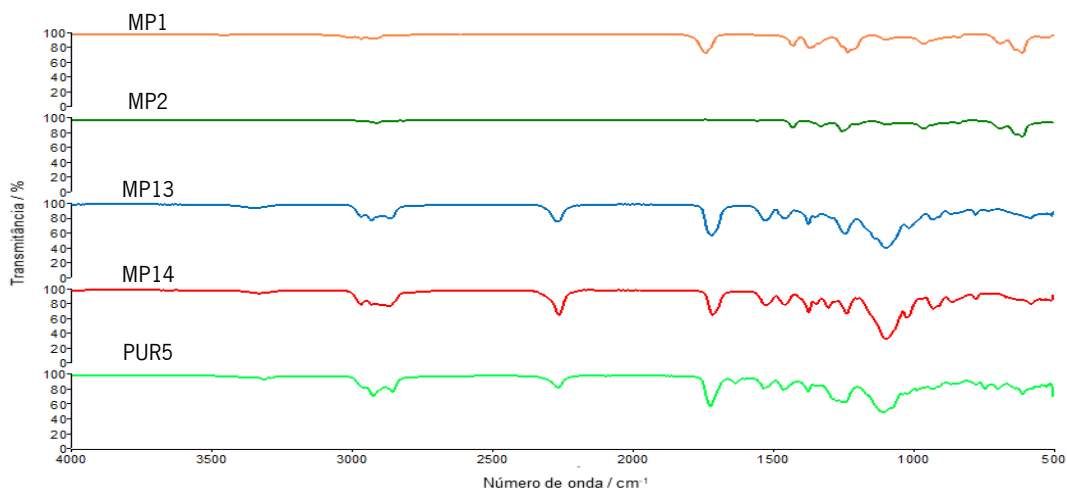


Figura 34 - Espectros FTIR relativos à PUR5 (linha verde f.) e suas respectivas matérias-primas

Tal como no espectro resultante à pasta PUR3, a 3315 cm^{-1} observa-se a presença de amins, a 2925 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} grupos metil (N-H). O grupo NCO, representado por um pico de maior intensidade devido à maior presença de PUR, observa-se a 2265 cm^{-1} . A componente éster da MP13 apresenta-se na forma de pico de transmitância a 1723 cm^{-1} , e a componente éter a 1104 cm^{-1} . A presença de PVC na formulação é notada pelos picos de média intensidade a 610 e 700 cm^{-1} , pelas ligações C-Cl.

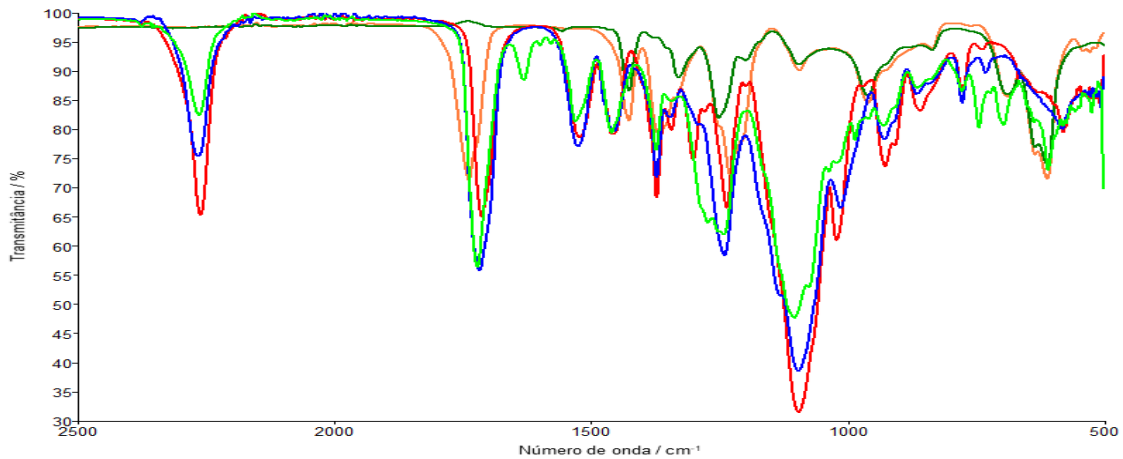


Figura 35 - Ampliação do espectro FTIR à PUR5 (linha verde.f) e suas matérias-primas.

Na Figura 35 apresenta-se o mesmo espectro da PUR5 a um comprimento de onda entre os 2500 cm^{-1} e os 500 cm^{-1} , de modo a facilitar a análise do espectro. Verifica-se de novo a maior quantidade de NCO proporcionada pela MP14, com uma maior quantidade livre de NCO, a 1723 cm^{-1} a presença de grupos carbonilo (C=O), associados a grupos uretano; um pico de forte intensidade a 1104 cm^{-1} , provavelmente devido a ligação C-O (éter). [65]

5.3.3. FTIR DOS FILMES

Neste subcapítulo pretende-se avaliar, de novo, os espectros FTIR das pastas em estudo após programa de temperaturas, sendo, neste caso, os filmes das pastas - Figura 36. É expectável aqui observar a influência da temperatura na formação, ou não, de ligações químicas, como por exemplo a ausência nestes espectros do grupo NCO.

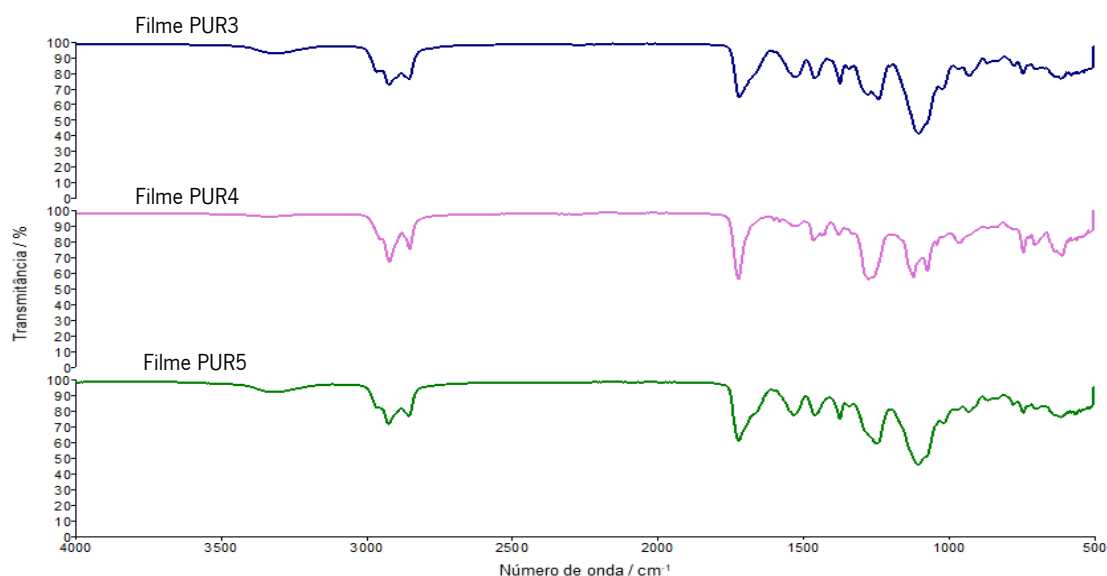


Figura 36 - Espectros FTIR relativos os filmes das pastas estudadas.

Numa primeira análise é visível a diferença dos filmes PUR3 e PUR5 para o filme PUR4 uma vez que estes possuem as mesmas proporções de PVC e poliuretano utilizado, enquanto que a o filme PUR4 apresenta uma maior quantidade de PVC.

De forma a facilitar a análise dos dados dos filmes, foi construída uma tabela que pretende comparar o antes e depois de cada pasta após programa de temperatura; esta tabela, apresentada de seguida permite a melhor observação das ligações presentes neste caso. De seguida será realizada a análise individual dos espectros quer das pastas quer dos filmes. Primeiramente será analisada a pasta PUR3 e filme PUR3, que apresenta na sua constituição concentrações idênticas de PVC e PUR, seguida da pasta PUR4 e filme PUR4 e, por fim, pasta PUR5 e filme PUR5.

Tabela 22 - Picos de transmitância relativo dos filmes PUR3, PUR4 e PUR5.

FPUR3		FPUR4		FPUR5		Identificação
Comprimento de onda / cm^{-1}	% Transmitância	Comprimento de onda / cm^{-1}	% Transmitância	Comprimento de onda / cm^{-1}	% Transmitância	
3318.27	93.27	-	-	3330.94	92.69	Overtone (O-H; C-H; N-H)
2925.41	72.73	2923.88	67.26	2926.34	71.93	C-H (Metil)
2857.12	76.51	2854.36	75.29	2856.85	76.87	C-H (Metil)
1720.94	64.87	1722.79	55.96	1722.17	60.78	Êster
1528.24	77.75	1530.54	90.36	1532.72	77.58	Arom
1462.08	77.15	1464.93	80.95	1461.17	77.64	C-H (Metil)
1373.54	73.34	1376.80	84.54	1373.82	75.05	Alifático
1342.03	83.38	-	-	-	-	C-H / O-H
1326.48	85.17	-	-	-	-	Amina/O-H
1275.88	66.23	1274.03	55.66	-	-	O-H
1239.70	63.38	-	-	1243.15	59.41	O-H
-	-	1121.13	57.23	-	-	C-H/éter
1102.81	41.02	-	-	1103.29	45.50	C-H/éter
-	-	1072.98	61.26	-	-	C-H/éter
-	-	1040.03	78.09	-	-	C-H/éter
1020.19	70.11	-	-	1016.30	72.50	C-H/éter
-	-	960.36	79.34	-	-	C-H trans
928.43	78.80	-	-	930.01	79.97	C-H
865.82	86.64	-	-	865.52	87.37	C-H / Arom
773.39	85.06	-	-	775.72	84.34	C-Cl / Arom
742.84	79.83	742.02	73.30	742.62	79.28	C-H / Arom
-	-	703.69	78.16	-	-	C-H / Arom
612.27	76.91	610.20	70.95	612.47	76.15	C-Cl / Arom

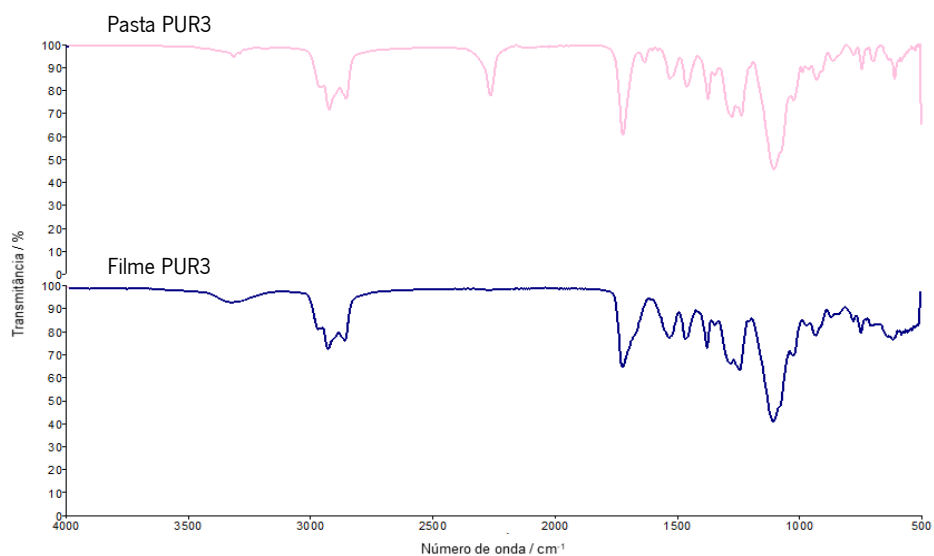


Figura 37 - Espectros FTIR relativos à pasta PUR3 e ao filme PUR3.

Na Figura 37 verifica-se a influência da temperatura na pasta PUR3 entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} . Os efeitos mais notados pela influência da temperatura na pasta são a reação total dos grupos NCO, a 2265 cm^{-1} , dado pela sua ausência no espectro do filme PUR3 (linha azul). Analisando mais detalhadamente uma dada região do espectro na Figura 38 observa-se ao pormenor a diferença entre as amostras em estudo.

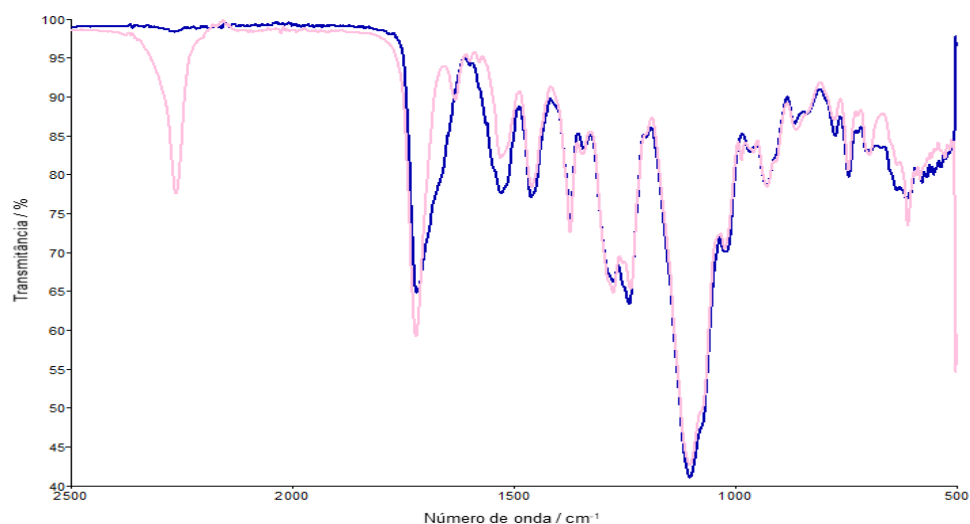


Figura 38 - Ampliação do espectro FTIR relativos à pasta PUR3 (linha rosa) e ao filme PUR3 (linha azul).

Analisando o espectro ampliado na região entre os 2500 cm^{-1} e os 500 cm^{-1} verifica-se detalhadamente a reação do grupo NCO a 2265 cm^{-1} , denota-se também a perda de intensidade do pico relativo a grupos carbonilo (C=O), contudo, este pico aumentou a sua área, uma vez que a ligação química presente a 1633 cm^{-1} na PUR3 não se faz sentir na FPUR3, estando abrangida pelo pico notado a 1720 cm^{-1} no espectro da FPUR3; esta maior intensidade deve-se à ligação C=C, indicando o estiramento destas ligações ou a presença de anéis aromáticos provenientes do PUR *High-Solid* utilizado (MP14). Entre os 700 cm^{-1} e os 600 cm^{-1} , é visível um pico na pasta PUR3, sendo que após programa de temperaturas esse pico não é visível, provavelmente devido a reação de grupos C-Cl com grupos carbonilo, uma vez que ocorreu também uma diminuição de intensidade destes picos de transmitância. Na tabela que se segue é possível verificar todas as ligações para todos os comprimentos de onda associados a picos de transmitância visíveis no espectro, na pasta PUR3 e no filme PUR3. As células preenchidas a cinza indicam que a essa ligação não existe um pico associado à pasta ou filme associado, mas que na outra é possível encontrar.

Tabela 23 - Comparação entre os espectros da pasta PUR3 e o filme PUR3.

PUR3		FPUR3		Identificação
Comprimento de onda / cm^{-1}	% Transmitância	Comprimento de onda / cm^{-1}	% Transmitância	
3316.20	94.00	3318.27	93.27	C-H/N-H
2925.52	71.22	2925.41	72.73	C-H (Metil)
2856.75	76.09	2857.12	76.51	C-H (Metil)
2265.52	77.66	-	-	N=CO
1722.33	59.23	1720.94	64.87	Éster
1633.24	89.76	-	-	C=O
1531.42	82.29	1528.24	77.75	Arom
1460.92	78.44	1462.08	77.15	C-H (Metil)
1373.70	72.68	1373.54	73.34	Alifático
-	-	1342.03	83.38	C-H / O-H
-	-	1326.48	85.17	Amina/O-H
1276.05	64.80	1275.88	66.23	O-H
-	-	1239.70	63.38	O-H
1216.64	65.31	-	-	C-H
1103.05	42.63	1102.81	41.02	C-H/éter
1023.72	70.56	1020.19	70.11	C-H/éter
986.04	81.97	-	-	C-H trans
927.70	78.55	928.43	78.80	C-H
862.21	85.94	865.82	86.64	C-H / Arom
775.43	87.17	773.39	85.06	C-Cl / Arom
743.74	80.64	742.84	79.83	C-H / Arom
695.86	82.66	-	-	C-Cl / Arom
609.88	73.60	612.27	76.91	C-Cl / Arom

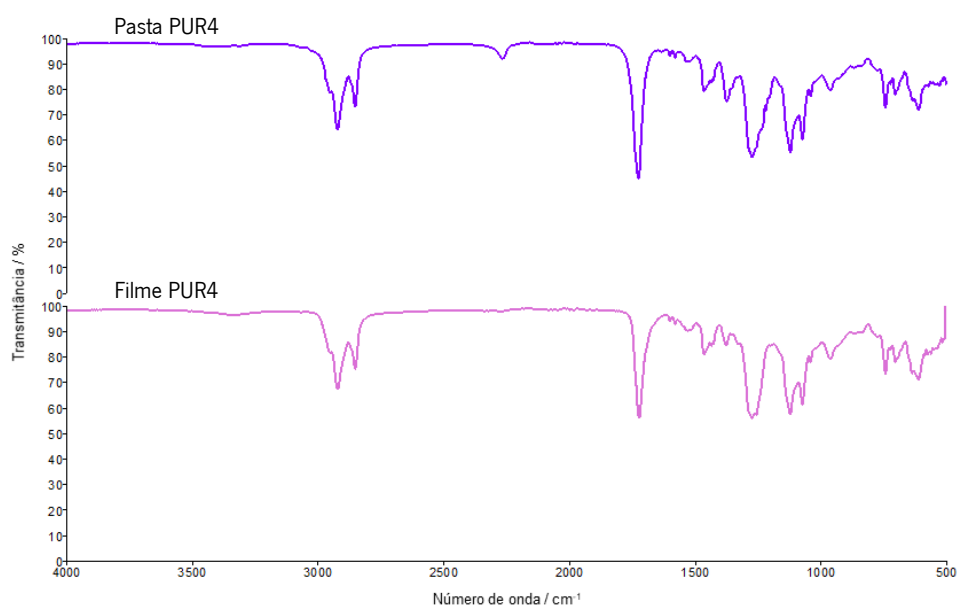


Figura 39 - Espectros FTIR relativos à pasta PUR4 e ao filme PUR4.

Na Figura 39 analisa-se agora os espectros relativos à pasta PUR4 e ao filme formado por esta. Visto ser a pasta com menor concentração de PUR-HS, é notada a pouca intensidade associada ao pico do grupo isocianato.

A ausência do grupo NCO é visível a 2266 cm^{-1} , assumindo a concretização da sua reação na totalidade. Semelhante aos resultados do filme PUR3, verifica-se também a perda de intensidade do pico de transmitância associado ao grupo carbonilo (C=O) a 1726 cm^{-1} . No comprimento de onda de 1376 cm^{-1} , no FPUR4, observa-se a diminuição de intensidade do mesmo pico verificado a este comprimento de onda na PUR4, determinando-se uma possível reação envolvendo grupos OH ou CH.

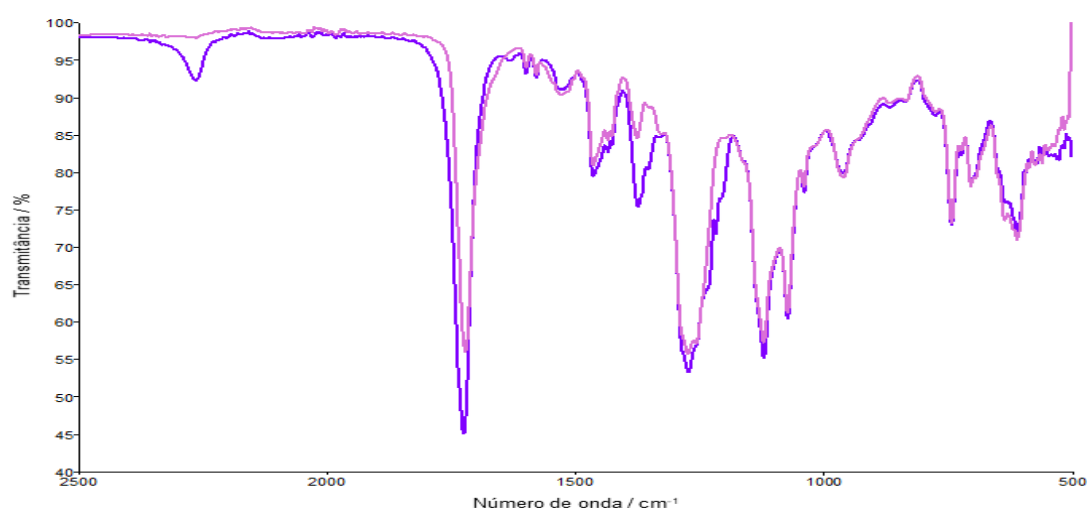


Figura 40 - Ampliação do espectro FTIR relativos à pasta PUR4 (linha vermelha) e ao filme PUR4 (linha azul).

Tabela 24 - Comparações entre os espectros da pasta PUR4 e filme PUR4.

PUR4		FPUR4		Identificação
Comprimento de onda / cm^{-1}	% Transmitância	Comprimento de onda / cm^{-1}	% Transmitância	
2924.07	64.21	2923.88	67.26	C-H (Metil)
2854.56	73.46	2854.36	75.29	C-H (Metil)
2266.28	92.43	-	-	N=C=O
1726.20	45.00	1722.79	55.96	Êster
1600.46	93.31	-	-	C=C
1579.71	92.78	-	-	C=C
1530.72	91.12	1530.54	90.36	Arom
1465.15	79.55	1464.93	80.95	C-H (Metil)
1374.88	75.52	1376.80	84.54	Alifático
1272.86	53.29	1274.03	55.66	O-H

1217.63	71.75	-	-	O-H
1120.56	55.17	1121.13	57.23	C-H/éter
1072.51	60.40	1072.98	61.26	C-H/éter
1039.92	77.44	1040.03	78.09	C-H/éter
960.08	79.90	960.36	79.34	C-H trans
742.14	73.00	742.02	73.30	C-H / Arom
703.58	78.33	703.69	78.16	C-H / Arom
609.89	72.04	610.20	70.95	C-Cl / Arom

De seguida observa-se a influencia da temperatura na pasta PUR5, apresentada na Figura 41.

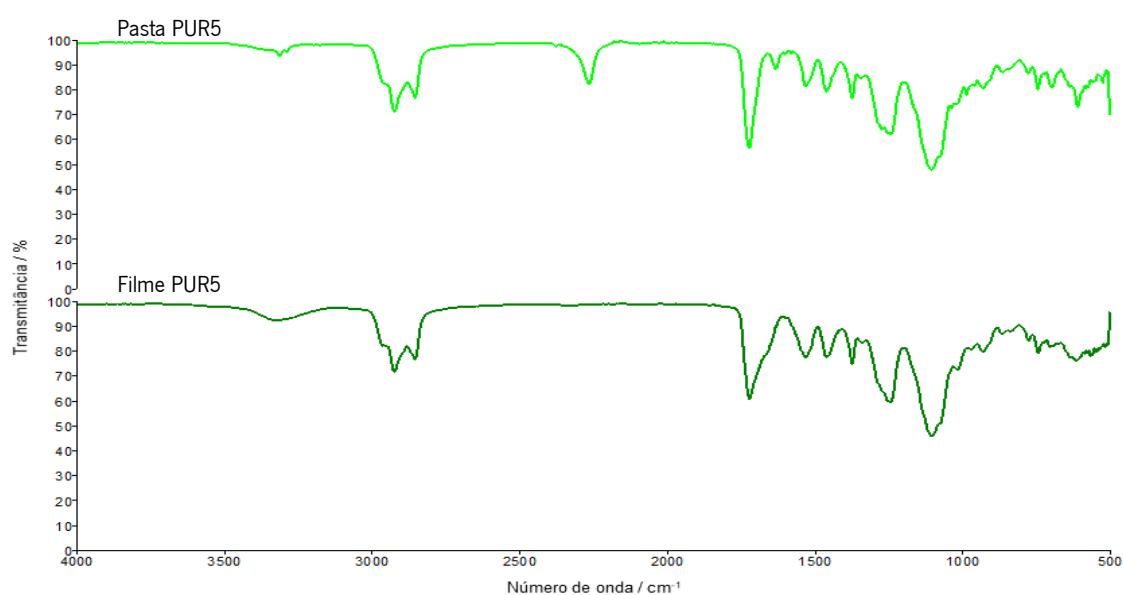


Figura 41 - Espectros FTIR relativos à pasta PUR5 e ao filme PUR5.

Tal como os restantes espectros dos filmes das pastas PUR3 e PUR4, após temperatura, o pico associado ao grupo NCO desaparece, determinando a ocorrência da polimerização do macromonómero durante a formação do filme, assim como a diminuição do pico associado a grupos carbonilo (C=O) e ainda a diminuição da intensidade dos picos de transmitância devido ao grupo C-Cl, o que poderá indiciar a deformação do grupo H-C-Cl do PVC. Observa-se também entre 3500 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} um ligeiro pico, demonstrativo de ligações O-H, não observável no espectro da pasta PUR5.

Pela Figura 42 constata-se que, tal como no espectro da Figura 37, na região entre os 2000 cm^{-1} e os 1632 cm^{-1} , o pico presente a 1632 cm^{-1} na pasta PUR5 se une a um outro pico à sua esquerda, formando, no espectro do filme PUR5, um pico de alta intensidade e de largura superior ao mesmo pico do espectro da pasta PUR5 a 1722 cm^{-1} , representativo na Tabela 25, assim como todos os comprimentos de onda dos picos de transmitância presentes no espectro analisado.

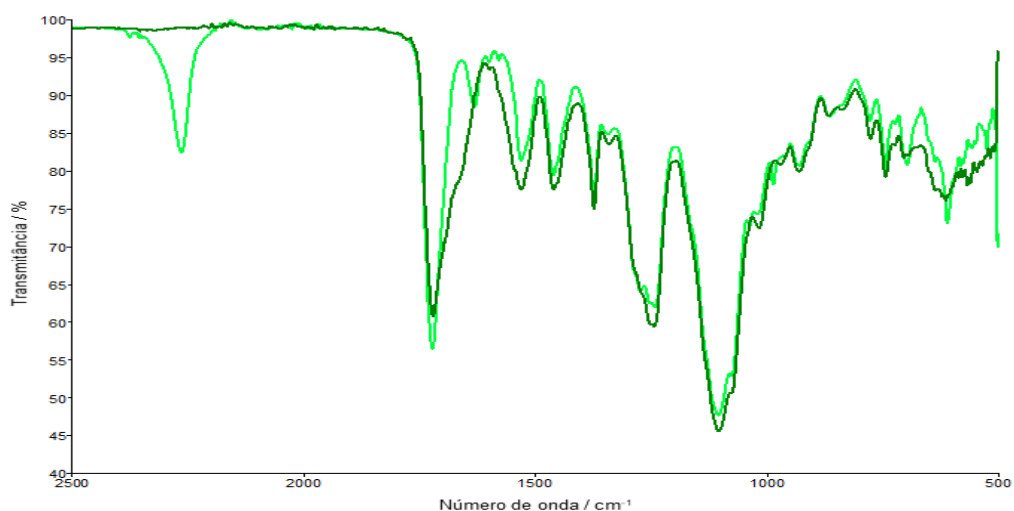


Figura 42 - Ampliação do espectro FTIR relativos à pasta PUR5 (linha verde fl.) e ao filme PUR5 (linha verde).

Na seguinte tabela é apresentada a informação relativa aos picos de transmitância presentes na pasta PUR5, antes e após programa de temperaturas, sendo possível observar a influência da temperatura nos resultados do espectro FTIR, assim como comparar os dois espectros anteriormente apresentados, onde, tal como mencionado anteriormente, se destaca primeiramente a total reação dos grupos N=C=O.

Tabela 25 - Comparação entre os espectros da pasta PUR5 e filme PUR5.

PUR5		FPUR5		Identificação
Comprimento de onda / cm ⁻¹	% Transmitância	Comprimento de onda / cm ⁻¹	% Transmitância	
3315.97	93.84	-	-	O-H
2925.98	71.11	2923.88	67.26	C-H (Metil)
2856.70	76.88	2854.36	75.29	C-H (Metil)
2265.97	82.57	-	-	N=C=O
1723.24	56.39	1722.79	55.96	Éster
1632.07	88.67	-	-	C=C
1531.97	81.50	1530.54	90.36	Arom
1461.11	79.53	1464.93	80.95	C-H (Metil)
1373.94	76.56	1376.80	84.54	Alifático
-	-	1274.03	55.66	O-H
1242.08	62.04	-	-	O-H
-	-	1121.13	57.23	C-H/éter
-	-	1072.98	61.26	C-H/éter
1104.28	47.63	1040.03	78.09	C-H/éter
985.89	78.25	-	-	C-H

-	-	960.36	79.34	C-H trans
929.28	80.80	-	-	C-H
864.02	87.31	-	-	C-H
776.91	86.72	-	-	C-H
743.85	80.42	742.02	73.30	C-H / Arom
695.80	80.94	703.69	78.16	C-Cl / Arom
609.37	73.10	610.20	70.95	C-Cl / Arom

5.3.4. FTIR DOS ARTIGOS

Os resultados da análise FTIR aos artigos estudados é agora apresentada nas figuras que se seguem. Visto que em todos os artigos a camada superficial se trata da pasta PUR3 após programa de temperatura, ou seja, o filme PUR3, determina-se então que os resultados entre os espectros desta e os dos artigos será idêntico.

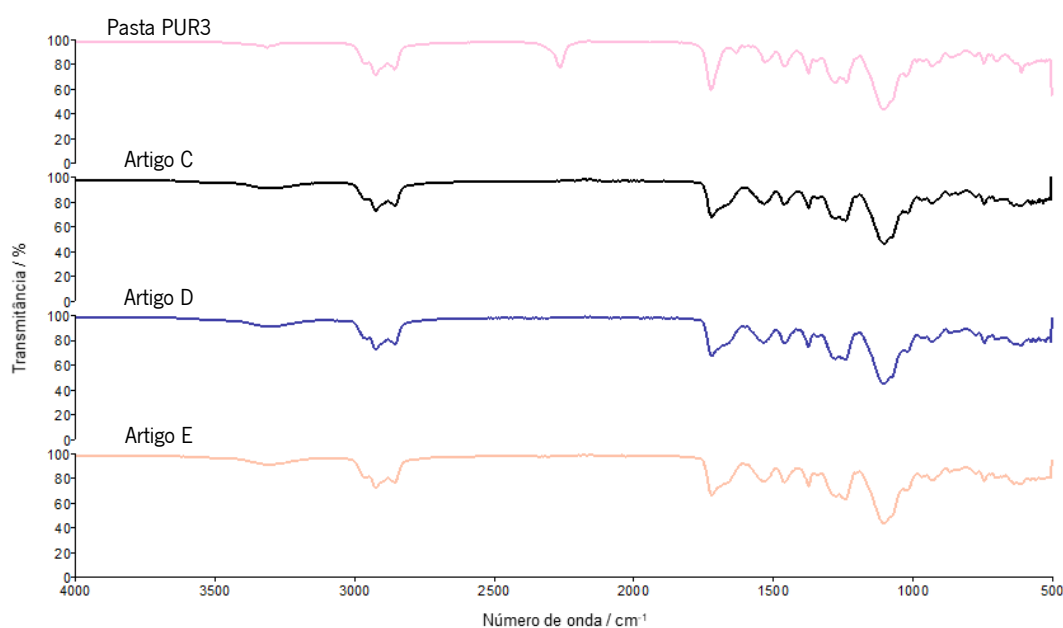


Figura 43 - Espectros FTIR relativos à pasta PUR3, Artigos C, D e E.

A semelhança entre o filme PUR3 (linha rosa) e os artigos em estudo (artigo C, D e E) é notória, devendo-se ao motivo de a primeira camada de cada artigo se tratar do referido filme, o que se aplica igualmente ao comparar os dados da Tabela 21 com os dados da Tabela 26, com valores de comprimento de onda e transmitância idênticos, assim como a Figura 44.

Tabela 26 - Picos de transmitância relativo aos artigos C, D e E.

Artigo C		Artigo D		Artigo E		Identificação
Comprimento de onda / cm ⁻¹	Transmitância %	Comprimento de onda / cm ⁻¹	Transmitância %	Comprimento de onda / cm ⁻¹	Transmitância %	
3303.57	91.75	3312.52	91.73	3317.77	91.85	C-H/N-H
2924.99	73.51	2925.10	72.54	2925.30	72.37	C-H (Metil)
2856.06	77.37	2856.25	77.00	2856.58	76.80	C-H (Metil)
1721.59	69.81	1721.33	67.03	1721.08	66.22	Ester
1532.22	81.95	1532.46	78.34	1532.74	77.67	Arom
1461.93	81.79	1461.59	77.67	1461.10	77.12	C-H (Metil)
1373.59	79.26	1373.73	74.58	1373.66	73.66	Alifático
1275.56	70.42	1275.49	64.97	1275.73	65.21	O-H
1240.88	69.21	1241.02	64.03	1240.21	62.86	O-H éter
1102.85	49.70	1103.21	44.37	1102.70	42.83	C-H/éter
1017.60	71.13	1018.0	71.15	1018.80	70.23	C-H (Metil)
927.72	86.54	928.09	79.14	928.78	78.35	C-H
864.51	85.60	864.88	86.04	865.30	85.61	C-H/Arom
773.03	84.06	773.18	84.26	773.41	83.99	C-H/Arom
742.49	78.21	742.56	77.81	742.70	78.14	C-H/Arom
617.28	76.62	616.17	76.34	611.93	75.34	C-H/Arom

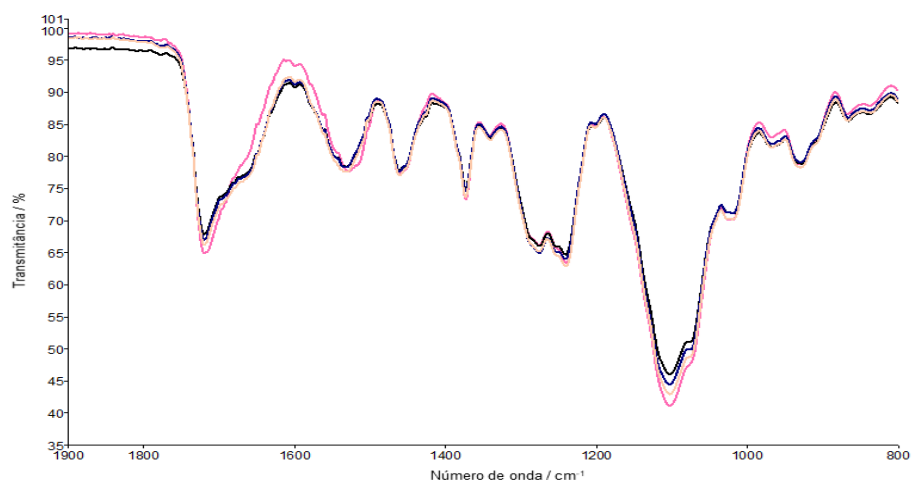


Figura 44 - Ampliação do espectro FTIR relativos à pasta PUR3 e aos artigos em estudo.

5.4. RESULTADOS CARACTERIZAÇÃO AOS FILMES

5.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA -TGA

Este ensaio segue o método TMG, e o programa de temperaturas utilizado foi o mesmo para todos os provetes em estudo, de forma circular. Mencionado no Anexo II.G. encontra-se o procedimento seguido para o ensaio de TGA realizado aos filmes estudados, assim como um exemplo dos cálculos realizados, pelo que não serão aqui descritos e demonstrados. O programa de temperaturas consistiu numa taxa de aquecimento de 10°C/minuto, numa primeira fase, entre os 30°C e 300°C, e numa segunda fase, uma taxa de aquecimento de 50°C/minuto, entre os 300°C e 850°C.

O aparecimento de picos no gráfico é indicativo do início da degradação do material à temperatura verificada no eixo das abcissas, correspondendo ao começo da etapa de perda de massa por parte da amostra por influência da temperatura. A perda de massa é possível de se conhecer realizando um conjunto de cálculos, observando assim a variação de massa registada com o aumento da temperatura. Em cada gráfico analisado, a linha preenchida a azul representa o ensaio TGA a cada filme e a linha tracejada a vermelho o ensaio DTGA.

Apresentam-se de seguida os gráficos do ensaio de TGA realizado aos filmes da pasta PVC1, PUR-HS (MP14+MP17), PUR3, PUR4 e PUR5, respetivamente.

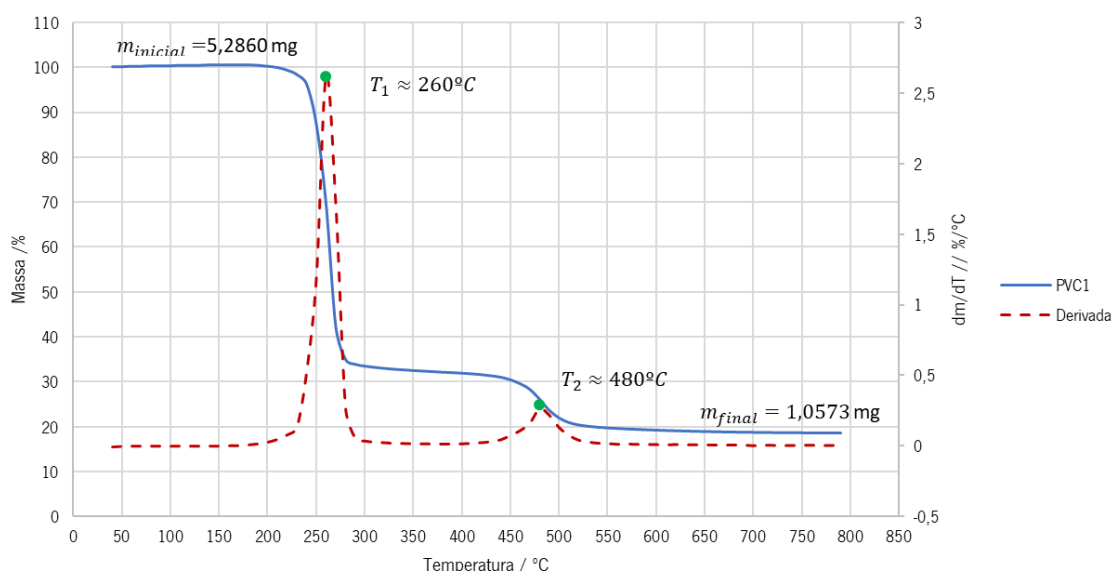


Figura 45 - Resultado TGA - PVC1

Na Figura 45, referente aos resultados do filme da pasta PVC1, observa-se que o material inicia a sua decomposição térmica por volta da temperatura de 200°C, atingindo o seu máximo a 260°C, onde

na qual se assume que a esta temperatura ocorrem processos de desidrocloração no PVC. De novo, a 440°C inicia-se a segunda etapa de decomposição do material e a 480°C atinge o seu máximo. O pico de maior intensidade encontra-se relacionado com processos de degradação típicos do PVC, nomeadamente processos de desidrocloração, com a perda do grupo lateral de cloro da cadeia por ação das altas temperaturas, que se inicia a temperaturas a partir de 100°C [18], provocando numa perda considerável da massa da amostra.

Tal como é percetível, o primeiro patamar (linha azul) regista-se entre os valores de 100% e 32% de perda de massa, ocorrendo uma perda de 68% da massa da amostra. Realizando um cálculo de três simples, e pela diferença entre a massa inicial da amostra e a perda de massa registada, determina-se que a massa da amostra no final deste patamar era 1.6916 mg. O mesmo raciocínio foi seguido para o segundo patamar observado entre os 32% e os 20%, onde pela diferença entre a massa final do primeiro patamar e a quantidade de massa perdida neste mesmo, a massa final foi de 1.0573 mg. No Anexo II.G. é possível observar o raciocínio dos cálculos realizados à determinação da massa final da amostra após o ensaio de TGA.

Relativamente ao filme de PUR-HS, formado pela MP14 e MP17, alifático com componentes aromáticos de base poliéter, observa-se que na Figura 46 o primeiro pico, de baixa intensidade, ocorre a 260°C, decorrendo ou da degradação da quantidade de NCO que não reagiu durante a cura ou do momento em que a quantidade de solvente presente no material se evapora na totalidade, registando-se uma pequena diminuição da massa da amostra. Quanto ao pico mais intenso, a 370°C é onde a variação da massa em função da temperatura é máxima, ou seja, nesta temperatura ocorre a degradação das

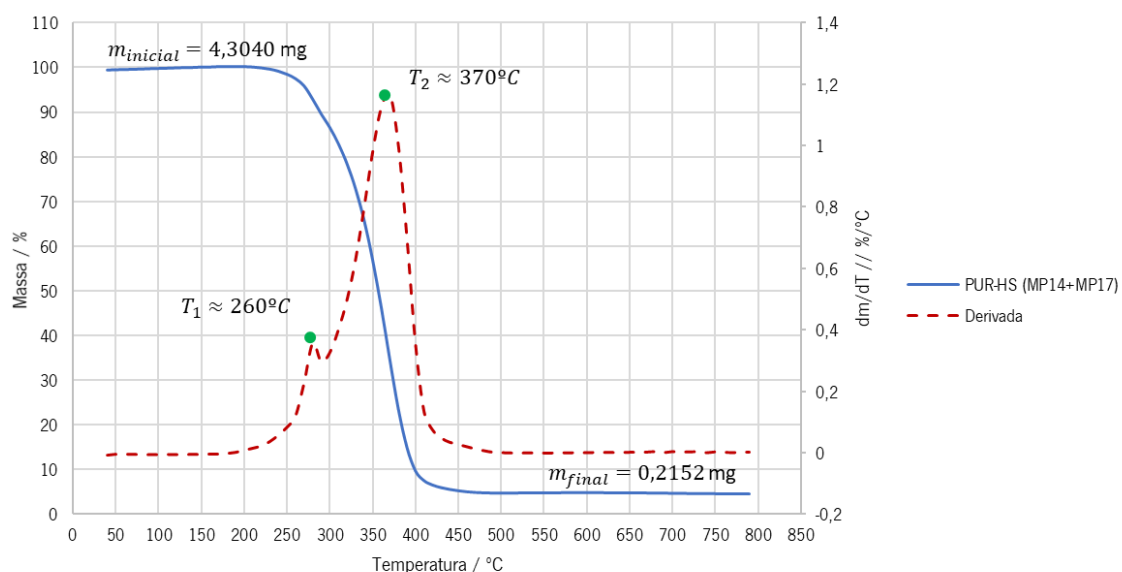


Figura 46 - Resultados TGA - PUR-HS.

cadeias poliéter do material [66], e neste ponto decompõe-se quase na sua totalidade, uma vez que de seguida não existem outros picos possíveis de analisar.

Os resultados de TGA do filme de PUR-HS, formado pela MP14 juntamente com a MP17, demonstra apenas um patamar assinalável, entre os 100% e 5%, uma perda de massa de 95%. Utilizando o exato raciocínio que o anterior para o filme PVC1, determinou-se que a massa final da amostra do filme em análise foi de 0.2152 mg.

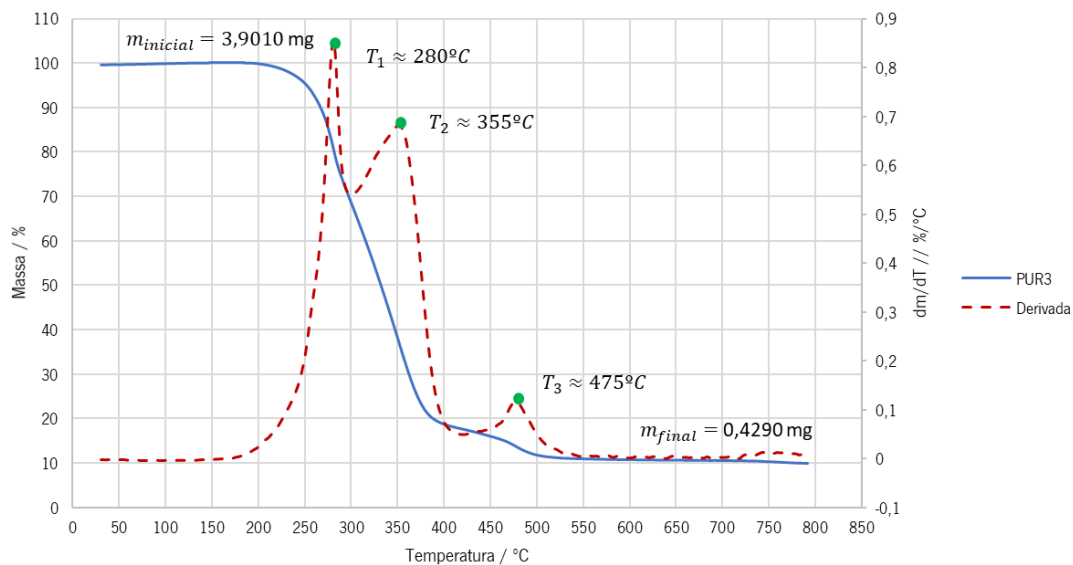


Figura 47 - Resultados TGA - Filme PUR3.

Nos resultados ilustrados na Figura 47, para o filme PUR3, observa-se que o pico mais intenso se encontra a 280°C aproximadamente e os restantes a 355°C e 475°C. Este filme é constituído por uma mistura polimérica, possuindo igual concentração da pasta PVC1 e da pasta PUR-HS, e, observando de novo os resultados dos filmes PVC1 e PUR-HS, é possível estabelecer uma correspondência entre estes dois materiais e os apresentados pelo filme PUR3. O primeiro pico a 280°C pode ser considerado proveniente da degradação térmica do PVC, pela quebra das ligações que o constituem, uma vez que apresenta um pico aproximadamente na mesma temperatura. O segundo pico é semelhante ao segundo pico registado no PUR-HS, proveniente da sua degradação térmica pela quebra da ligação poliéter, enquanto que o terceiro pico do PUR3 é determinado pelo PVC.

Após o primeiro patamar, entre 100% e 18%, o material apresenta uma massa final de 0.7021 mg, perdendo 82% da sua massa. No segundo patamar, entre os 18% e 11%, regista-se uma perda de 7% da massa e a massa final da amostra foi de 0.4290 mg.

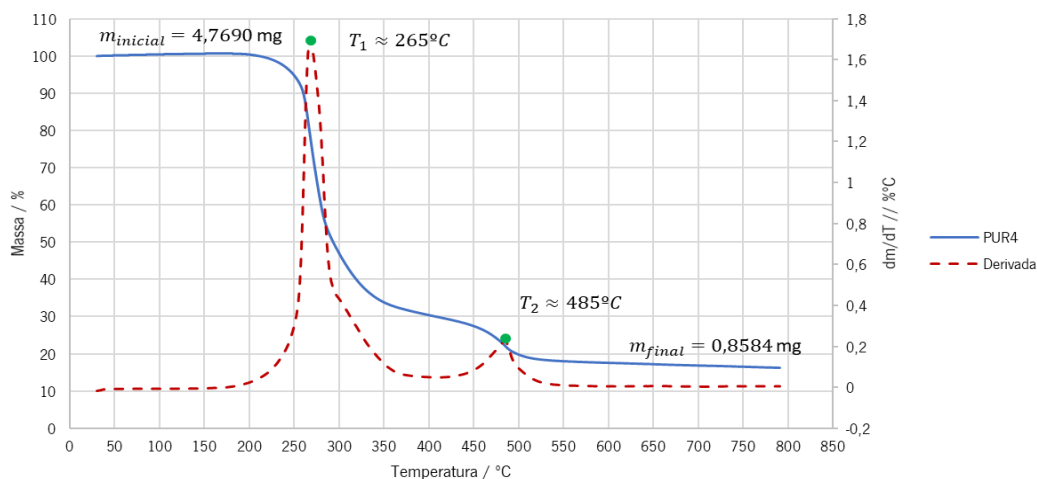


Figura 48 - Resultados TGA - Filme PUR4.

Os resultados de análise térmica ao PUR4, Figura 48, mostram dois picos: um mais intenso a 265°C e outro menos intenso a 485°C . Tal como no resultado do filme anterior, neste encontramos igualmente uma mistura polimérica das pastas PVC1 e PUR HS, em que o PVC1 é o componente em maior concentração e onde foi adicionada à formulação mais um PUR-HS, a MP13. Tendo em conta este fator, facilmente se percebe que este filme apresenta um comportamento térmico praticamente idêntico ao filme de PVC já analisado devido à sua maior concentração, diferindo minimamente nos valores de temperatura resultantes. Mais se conclui que o PVC1, quando é o componente em maior concentração, assume um papel dominante numa formulação onde se encontra o poliuretano, em menor concentração.

Quanto aos resultados deste filme, verifica-se uma perda de 70% da massa inicial do material no primeiro patamar, ou seja, 1.4307 mg e, no segundo patamar, uma perda de 12% face ao último valor da massa do material, terminando o ensaio com um peso de 0.8584 mg.

A Figura 49 corresponde ao PUR5; na formulação deste filme foi utilizada, da mesma forma, uma mistura polimérica de PVC e PUR HS. Este filme é semelhante ao PUR3 em termos de concentração dos componentes, diferindo apenas na presença de mais um PUR-HS, a MP13, de natureza alifática de base poliéter/poliéster, e, por isso, é expectável observar a influência de outro PUR-HS no comportamento térmico deste filme comparativamente ao filme de PUR3.

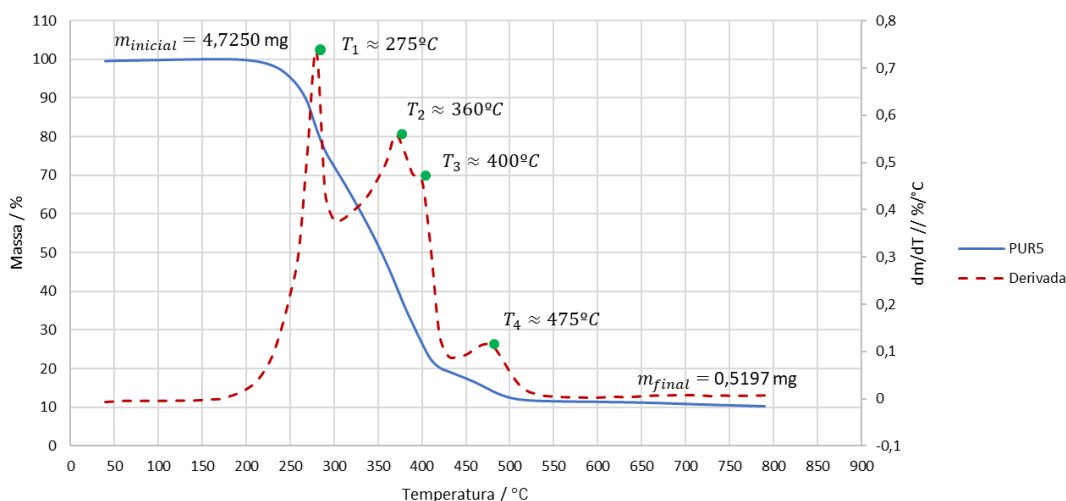


Figura 49 - Resultados TGA - Filmes PUR5.

Estes resultados permitem igualmente estabelecer uma correspondência entre os registados no filme PVC, filme PUR-HS e este filme, PUR5. Comparando os resultados do gráfico em análise, Figura 49, aos filmes analisados de PUR-HS e PVC1, determina-se que o primeiro pico a 275°C é proveniente da degradação térmica das ligações do PVC; o segundo e terceiro pico, a 360°C e 400°C deve-se à quebra das ligações poliéter e das ligações poliéter/poliéster dos PUR-HS envolvidos nesta formulação, respetivamente; e o ultimo pico, a 475°C deve-se à degradação total do PVC.

A partir dos cálculos realizados ao ensaio do filme PUR5, observa-se uma perda de 80% da massa inicial do material, registando-se um peso de 0.9450 mg. Após uma diminuição de 9% da massa calculada anteriormente, o peso do material é de 0.5197 mg.

Pela realização deste ensaio é perceptível a influência da concentração de cada componente na formulação seguida. Para formulações onde o PVC é o componente de maior concentração, isto é, de concentração superior a 50%, ensaios térmicos demonstram que a degradação de um composto se deve principalmente ao carácter do PVC, como é o caso do filme PUR4, em que se observa picos idênticos aos presentes igualmente no filme PVC1. Quando a concentração de PVC é a mesma que os outros componentes, neste caso, PUR-HS, nota-se a existência de picos característicos dos dois componentes, ou seja, do PVC e do PUR-HS. Conclui-se também que a degradação das cadeias poliéter do filme PUR-HS, formado pela MP14 e MP17, se situam aproximadamente entre 350°C e 370°C. Quando adicionado outro PUR-HS, a MP13, de base poliéter/poliéster, a degradação térmica desta ligação no filme PUR5, apresenta picos característicos a 360°C e 400°C.

5.4.2. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA - DMA

Os parâmetros deste ensaio, como a dimensão de cada provete de cada filme, temperatura inicial e final do ensaio, taxa de aquecimento, frequência, força e força inicial, são descritos na Tabela 27. De forma a manterem-se as condições de ensaio para todas as amostras, foi utilizado o mesmo valor de cada parâmetro em todos os ensaios, encontrando-se a única diferença na espessura de cada provete. Refere-se ainda a existência de diferenças mínimas no corte dos provetes, sendo o valor mencionada na tabela que se segue o valor aproximado.

Tabela 27 - Parâmetros do ensaio DMA.

	PVC1	PUR-HS	PUR3	PUR4	PUR5
Dimensão* / mm	C=10 L=6 E=0.22	C=10 L=6 E=0.22	C=10 L=6 E=0.23	C=10 L=6 E=0.43	C=10 L=6 E=0.37
Temperatura inicial / °C	30				
Temperatura final / °C	85				
Taxa de aquecimento / °C/min	2				
Frequência / Hz	1				
Força / N	1				
Força inicial** / N	0.5				

*Dimensões- C-Comprimento; L-Largura; E-Espessura; **Nota: Força inicial é a força aplicada no provete para que este, no início do ensaio, adquira a elasticidade necessária para que o ensaio se inicie.

Na Figura 50 encontram-se representados os filmes estudados nesta componente experimental, assim como as amostras dos filmes utilizados na técnica de DMA.



Figura 50 – a) Filmes analisados e b) respectivas amostras.

A componente real do módulo, a componente imaginária do módulo, a $\tan \delta$ e, por fim, a comparação entre os valores das componentes de cada filme, encontram-se representadas de seguida.

Apresentada na Figura 51 encontra-se a componente real do módulo, ou componente elástica do módulo. Esta corresponde à energia armazenada pelo material quando submetido a uma tensão, relacionando-se assim com a elasticidade do material.

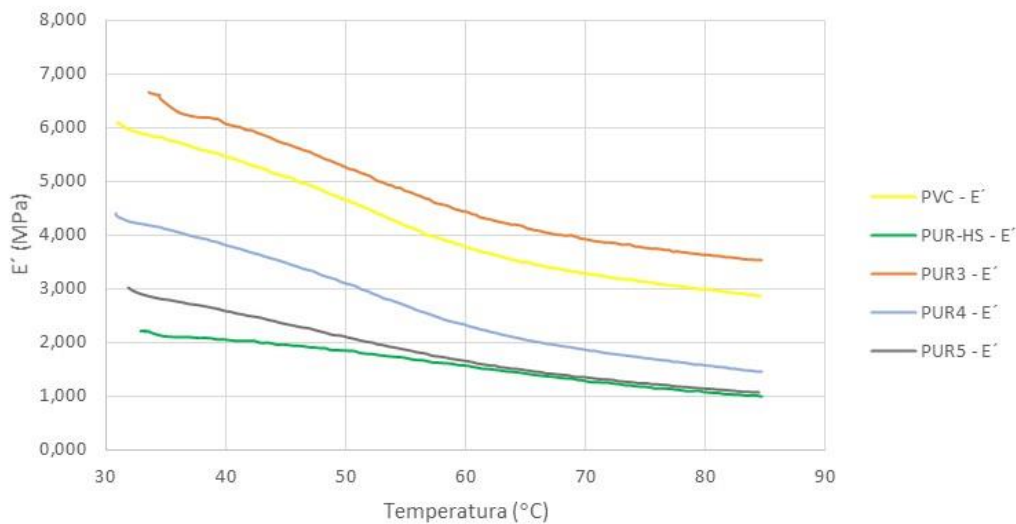


Figura 51 - Componente real do Módulo.

Observando os resultados da componente real do módulo dos filmes analisados, conclui-se primeiramente que o módulo diminui com o aumento da temperatura em todos os casos. Destacam-se os resultados apresentados pelo filme PUR3, que apresenta um comportamento mais elástico comparativamente aos restantes filmes, uma vez que este possui a mesma quantidade de PVC e PUR, e a sua elasticidade será proveniente do carácter flexível possibilitado pelo plastificante do PVC assim como da natureza química do PUR, visto tratar-se de um PUR alifático na sua maioria, com componentes aromáticos. A aromaticidade influencia a rigidez dos polímeros, sendo que polímeros aromáticos são menos flexíveis do que os polímeros alifáticos [67], e tendo em consideração este fator, percebe-se assim os resultados apresentados pelo filme PUR-HS, que possui um valor da componente elástica baixo. Analisando agora os filmes de espuma, PUR4 e PUR5, com agente de expansão na sua formulação, verifica-se que quanto maior a concentração de PVC, maior será o módulo.

Mais se conclui, quanto aos filmes PVC1 e PUR-HS, que o primeiro referido apresenta um comportamento elástico superior ao filme PUR-HS. De notar que o PVC1 apresenta um declive acentuado no valor de E' com o aumento da temperatura, enquanto que o filme de PUR-HS apresenta um comportamento relativamente constante com o aumento da temperatura, contudo um valor do módulo

inferior, logo um baixo comportamento elástico, possuindo assim um comportamento mais rígido proveniente dos segmentos macios que o constituem. Assume-se assim que o carácter elástico do PUR3, com concentrações aproximadamente iguais de PVC1 e PUR-HS (MP14), provém do PVC1, uma vez que o filme PUR-HS apresenta os valores mais baixos no módulo, devendo-se à presença de plastificante na formulação.

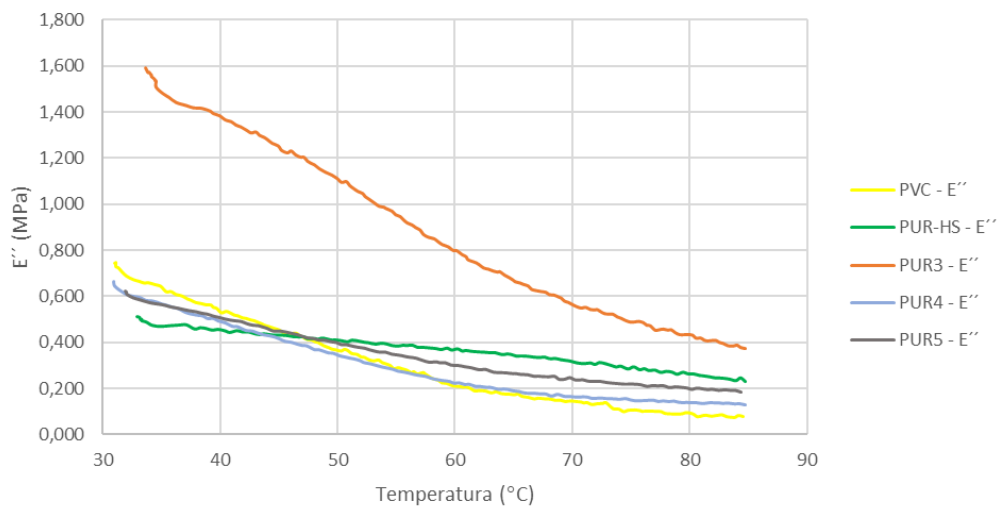


Figura 52 - Componente imaginária do Módulo.

A componente imaginária do módulo, ou componente viscosa do módulo, encontra-se associada a processos dissipativos de energia, assumindo-se como uma medida da resposta viscosa do material quando sujeito a uma tensão. [18]

Tal como verificado no gráfico da componente real do módulo, o valor do módulo complexo diminui com o aumento da temperatura. O filme PUR3 apresenta-se como o filme de comportamento viscoso superior aos restantes filmes, de mistura polimérica.

Relativamente aos filmes PUR-HS e PVC1, o PUR-HS possui os valores mais baixos no módulo e, com o prosseguir do ensaio, este valor diminui tal como no PVC, mas de forma menos acentuada, sendo dos filmes com melhor comportamento viscoso, ou seja, possui assim boa capacidade dissipativa. Quanto ao PVC1, com o aumento da temperatura, tende a aproximar-se de um comportamento mais elástico pois o valor da componente viscosa do módulo tende a aproximar-se de zero, promovendo assim um comportamento elástico.

Uma vez que o filme PUR3 se trata de uma mistura polimérica de igual concentração de PVC1 e PUR-HS, nota-se a influência deste último componente quando combinado com PVC, que possibilita o aumento do valor do módulo; contudo, o filme PUR3 apresenta um decréscimo do módulo com a

temperatura semelhante ao filme PVC, devendo-se este decréscimo acentuado ao PVC1. Analisando as pastas PUR4 e PUR5, verifica-se que esta componente do Módulo é determinada pelo PUR-HS, onde se verifica que quanto maior a concentração deste, melhor será o comportamento viscoso do filme, facto ilustrado pelos valores apresentados do PUR5 sobre o PUR4.

Dos cinco filmes analisados verifica-se que o PUR3 apresenta a maior variação com a temperatura do módulo, o que indicia que o módulo complexo se aproxima da componente real, isto é, quanto menor o valor de E'' , menor o valor de δ e mais próximo o módulo complexo se encontra de E' , de um comportamento típico de um sólido elástico. Assume-se também que a capacidade dissipativa do material melhora com a diminuição da concentração de PVC1.

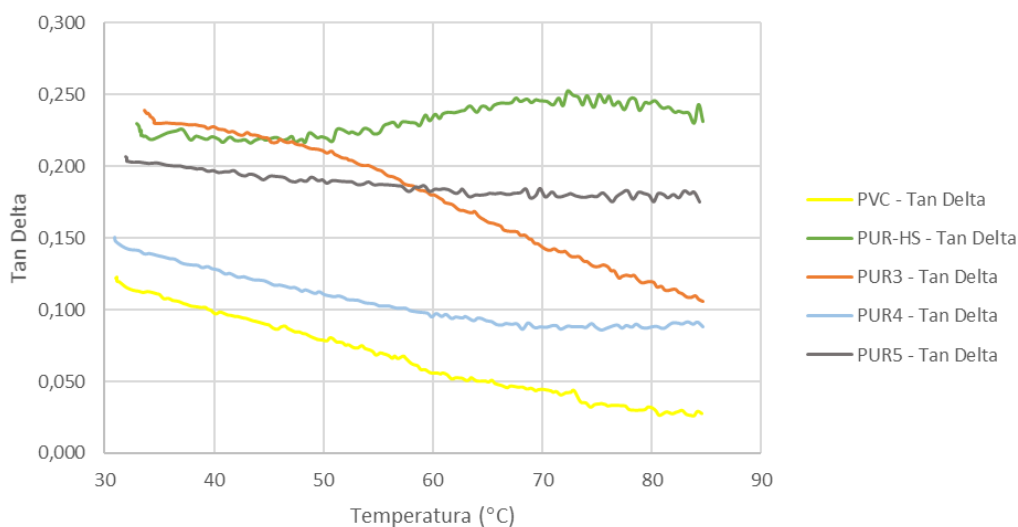


Figura 53 - Fator de perda (Tan delta).

Na Figura 53 observa-se o fator de amortecimento dos filmes estudados. Assume-se que todos os filmes analisados possuem um comportamento típico de um sólido viscoelástico, uma vez que apresentam baixas diferenças de fase (δ). Destaca-se o filme PUR-HS, que apresenta um maior fator de amortecimento relativamente aos restantes e cujo valor aumenta até aos 75°C, aproximadamente, e diminui ligeiramente numa fase posterior, apresentando assim uma maior capacidade de dissipação de energia durante o ciclo, possuindo boa capacidade de absorção de energia.

Pela análise dos resultados do fator de amortecimento verifica-se que o filme PUR-HS apresenta os melhores resultados no diz respeito ao fator de amortecimento, e o PVC1 os piores resultados. Através destes resultados é possível relacionar com os restantes filmes o comportamento demonstrado por estes mesmos. Relativamente ao PUR3 assume-se que o decréscimo observável se deve à componente PVC1 da sua formulação devido à diminuição brusca também verificável no filme PVC1. Com a introdução de

um novo PUR-HS, caso da PUR5, este comportamento melhora, não apresentando uma variação notória nos valores do fator de amortecimento com a temperatura, justificando assim que quanto maior a concentração de PUR-HS na formulação, o material assumirá um melhor comportamento na dissipação de energia do material. Do filme PUR4 para o filme PUR5 verifica-se a diferença quando há maior presença de PUR-HS na formulação e uma diminuição da quantidade de PVC1, onde o PUR5 apresenta valores superiores ao PUR4. Conclui-se assim que quanto maior a concentração de PUR-HS melhor será o comportamento do material na relação dissipação/absorção de energia, e pior será esta relação quanto maior a concentração de PVC1.

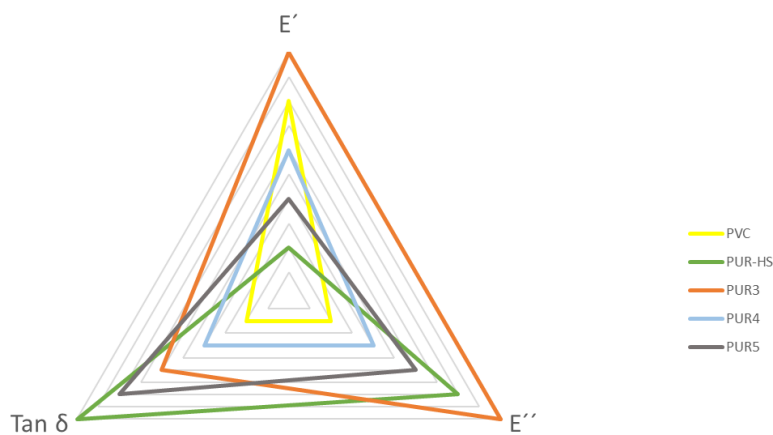


Figura 54 - Comparação entre as componentes do Módulo.

Na Figura 54 verifica-se a comparação entre as componentes do módulo e o fator de amortecimento dos filmes. Quanto mais próxima a linha correspondente a cada filme estiver do vértice do triângulo cinzento externo, melhor será o comportamento desse material no que diz respeito aos módulos representantes em cada um dos três vértices. Por exemplo, o PUR3, linha laranja, apresenta um comportamento mais elástico, isto é, maior E' , que o PVC1 (linha amarela).

Relativamente ao filme PUR3, visto tratar-se de uma camada compacta e a única analisada, apresenta os melhores resultados nas componentes do módulo complexo. Quanto aos filmes representativos de camadas de espuma, o filme PUR4 e filme PUR5, nota-se que o filme PUR5 apenas é inferior quanto à componente elástica, onde o PUR4 apresenta ligeiramente os melhores resultados, justificados pela elevada concentração de PVC1 na sua formulação. Determina-se também que o PUR-HS possui um comportamento mais viscoso do que elástico e alta capacidade de amortecimento, ao contrário do PVC1, com componente elástica superior e as restantes duas características de valor inferior.

Os resultados do módulo complexo E^* , dado pela soma das componentes do módulo, a componente real e a componente imaginária, são apresentados na figura a seguir representado.

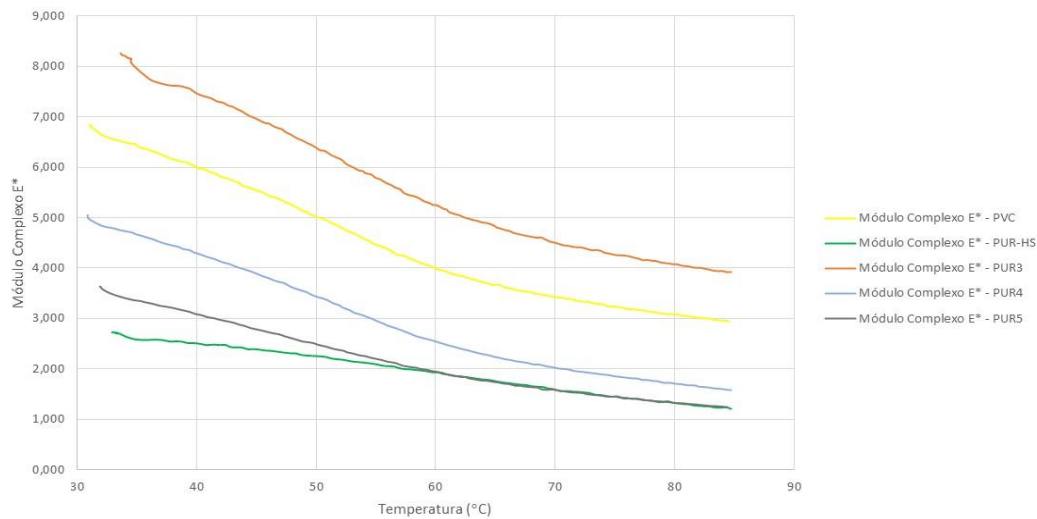


Figura 55 - Módulo complexo.

O módulo complexo assume-se como o Módulo de *Young*, E^* para ensaios de tensão em análises dinâmico-mecânicas [18], tratando-se de uma medida da rigidez do material, em que quanto maior o seu valor maior será o valor de E^* . Na Figura 55 verifica-se a variação do módulo complexo, ou módulo de *Young*, com a temperatura. Baseando este parâmetro na relação dada por $E = \sigma/\epsilon$, mostra-se que quanto menor o valor do módulo, maior a deformação e quanto maior o valor do módulo, menor será a deformação. Relacionando os resultados do módulo complexo com esta condição, verifica-se que com a diminuição do módulo com a temperatura, a deformação aumenta quando sujeita à tensão aplicada. Provocando uma deformação a qualquer um dos filmes, esta ação será mais simplificada no filme PUR-HS, seguido do PUR5, PUR4, PVC e, por fim, PUR3, que é o filme com maior valor de módulo, logo menor será a deformação provocada pela tensão aplicada. Nos filmes PUR4 e PUR5, filmes de camadas espuma, verifica-se que o filme PUR4 apresenta os maiores valores de rigidez, ou seja, é o filme que após submetido a uma tensão apresentará uma menor deformação, comparativamente ao filme PUR5, que com um menor módulo apresenta uma maior deformação. Assume-se assim que os artigos C e D apresentam as menores deformações quando sujeitas a uma tensão, uma vez que possuem na camada espuma o filme PUR4. Deste modo, quanto maior a quantidade de PVC1 na estrutura do artigo, melhor será a resposta do artigo a uma tensão, deformando menos comparativamente aos restantes artigos, logo, conclui-se que o artigo C, com uma maior quantidade de PVC, apresenta uma menor deformação quando sujeito a uma tensão.

5.5. RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO AOS ARTIGOS

5.5.1. RESULTADOS DO TESTE DE IMERSÃO EM ACETONA

Na Figura 56, encontra-se o resultado do teste de imersão em acetona dos artigos estudados. Neste teste pretende-se avaliar se todas as camadas possuem a adesão adequada e se tal se verificar não será visível nenhuma camada delaminada. Caso o contrário se verifique, assume-se que ocorre delaminação.



Figura 56 - Provetes após teste de imersão em acetona.

Os resultados obtidos, tal como é possível observar-se pela figura, permitem deduzir que no artigo E não existe uma correta adesão entre a camada de espuma e a camada adesiva; no artigo C não existe adesão entre a camada compacta e a camada espuma e no artigo D existe uma correta adesão entre todas as camadas.

O que difere o artigo C do artigo D é a camada adesiva e era esperado ocorrer delaminação nestas camadas; contudo verificou-se este fenómeno entre a camada compacta e a camada espuma, tratando-se de um resultado inesperado tendo em conta os resultados do artigo D. Contudo, tal é explicado pela quantidade de pasta aplicada: no artigo C temos uma gramagem de 230 e 250 g/m², na camada compacta e camada espuma, respetivamente, enquanto que no artigo D temos valores de 180 e 300 g/m² na camada compacta e camada espuma, respetivamente. Podemos concluir então que a quantidade de pasta aplicada, isto é, as proporções utilizadas no artigo C não possibilitam a correta adesão entre as duas camadas, sendo as melhores proporções as apresentadas no artigo D.

Quanto ao artigo E, diminuindo a concentração de PVC e aumentando a concentração de PUR-HS na camada espuma relativamente ao artigo D, verifica-se que não existe adesão entre camada adesiva e camada espuma.

Utilizando o artigo D como comparação, uma vez ter sido o artigo com melhores resultados, conclui-se que o PVC, quando se encontra em maior concentração, apresenta melhor aderência com camadas adjacentes onde o PVC é também o componente em maior concentração e que a quantidade de pasta aplicada apresenta igualmente influência nos resultados de adesão. A formulação ideal, segundo este teste, passa então pela utilizada no artigo D, ilustrada na Tabela 6.

5.5.2. RESULTADOS ESPESSURA, PESO, GRAMAGEM, BRILHO E COR

Foram realizadas medições quanto à espessura, peso e gramagem dos artigos em estudo, apresentando-se os resultados na tabela abaixo representada. De referir que foram feitas medições em três posição distintas, Lado Esquerdo, Centro, Lado Direito, sendo apresentada igualmente a média, a negrito.

Tabela 28 - Resultados da espessura, peso e gramagem obtidos.

Artigos/Posição	Espessura / mm F034				Peso / g F060				Gramagem / g/m ²			
	LE	C	LD	M	LE	C	LD	M	LE	C	LD	M
Artigo C - Compacta	0.230	0.240	-	0.235	2.530	2.710	-	2.620	253.0	271.0	-	262.0
Artigo D - Compacta	-	0.210	-	0.210	-	2.300	-	2.300	-	230.0	-	230.0
Artigo E - Compacta	0.230	0.240	-	0.235	2.530	2.710	-	2.620	253.0	271.0	-	262.0
Artigo C – Compacta/Espuma	0.490	0.480	0.480	0.483	4.333	4.334	4.201	4.289	433.3	433.4	420.1	428.9
Artigo D - Compacta/Espuma	0.460	0.480	0.470	0.470	4.315	4.406	4.351	4.357	431.5	440.6	435.1	435.7
Artigo E – Compacta/Espuma	0.550	0.550	0.550	0.550	4.570	4.560	4.530	4.553	457.0	456.0	453.0	455.3
Artigo C – Compacta/Espuma/Adesiva	1.030	0.990	1.000	1.006	6.427	6.331	6.331	6.363	642.7	633.1	633.1	636.3
Artigo D – Compacta/Espuma/Adesiva	0.990	0.960	0.910	0.953	6.289	6.293	6.217	6.266	628.9	629.3	621.7	626.6
Artigo E – Compacta/Espuma/Adesiva	1.010	0.990	0.980	0.983	6.260	6.250	6.250	6.253	626.0	625.0	625.0	625.3
Artigo C	1.330	1.330	1.320	1.326	7.749	7.680	7.681	7.703	774.9	768.0	768.1	770.3
Artigo D	1.290	1.310	1.310	1.303	7.741	7.765	7.842	7.782	774.1	776.5	784.2	778.2
Artigo E	1.380	1.380	1.380	1.380	7.965	7.900	7.906	7.923	796.5	790.0	790.6	792.3

*LE-Lado Esquerdo; LD-Lado Direito; C-Centro; M-Média

Nas camadas compactas do artigo C e E não foi possível efetuar as medições do lado direito e, do mesmo modo, não se realizou medição no lado esquerdo e lado direito do artigo D, realizando-se apenas ao centro do artigo.

Tomando como referência o valor da média que se encontra a negrito, dos artigos em questão, o artigo E apresenta a maior espessura, peso e gramagem. Esta conclusão é confirmada pela formulação utilizada na sua conceção, devendo-se à maior presença de PUR-HS na sua constituição, o que leva ao

aumento do seu peso e conseqüentemente da gramagem. Um resultado contraditório da superioridade do artigo E resulta das medições dos artigos com a camada compacta juntamente com a camada espuma e camada adesiva; o artigo C apresentou resultados superiores aos artigos 4 e 5, em que a diferença se encontra na constituição da camada adesiva. Pode-se assumir, baseando-se na formulação utilizada neste artigo, que a presença da pasta PVC2 na camada adesiva tem efeito na espessura total do artigo em si, uma vez que a gramagem aplicada foi exatamente a mesma que nos restantes artigos e a presença de apenas PVC nesta pasta influencia a espessura do artigo, não sofrendo qualquer restrição em termos de crescimento como o que sucede nos demais artigos.

De seguida, na Tabela 29, são apresentados os resultados aos ensaios de brilho e cor realizados aos artigos em estudos.

No ensaio de caracterização do brilho adotou-se o método B, dos métodos possíveis de adotar, uma vez que se refere apenas ao valor da leitura do brilho. Quanto aos resultados da cor, obtiveram-se com o auxílio de um espectrofotómetro, apresentando uma cor “OK” quando o espectro se encontra de acordo com o espectro de referência/padrão, e quando apresenta uma cor “NOK”, o espectro resultante não se encontra de acordo com o espectro de referência/padrão. Este ensaio seguiu o método adotado pelo laboratório da TMG.

Tabela 29 - Resultados do brilho e cor aos artigos estudados.

	Brilho	Cor
Artigo C	0.9	OK
Artigo D	0.9	OK
Artigo E	0.9	OK

5.5.3. RESULTADOS MICROSCÓPIO ÓTICO

Utilizando uma ampliação de 4x, observou-se, ao microscópio ótico, uma parte de uma secção de corte transversal da estrutura dos artigos em estudo, bem como a espessura das camadas individuais de cada amostra.

Nas figuras que se seguem é possível notar a distinção entre as camadas que constituem ambos os artigos através da observação ao microscópio ótico de uma secção transversal do artigo em questão. Nestas figuras nota-se primeiramente a camada de espuma, que se trata da camada de maior espessura e, de seguida, na camada superficial observa-se a camada compacta. A camada adesiva assume a ligação com o substrato, sendo ligeiramente visível junto à malha. Como é ainda possível observar, os valores das espessuras de cada camada diferem ligeiramente dos verificados nos resultados das

medições de espessura efetuadas no subcapítulo anterior, uma vez que o artigo é atravessado por processos de lacagem e gravação, que promovem a diminuição da espessura do artigo em si.

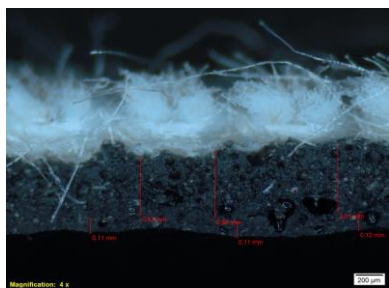


Figura 59 - Secção transversal do artigo C.

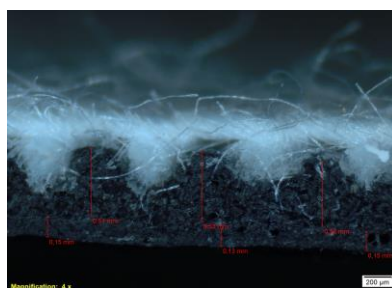


Figura 57 - Secção transversal do artigo D.



Figura 58 - Secção transversal do artigo E.

5.5.4. RESULTADOS ADESÃO TRAMA E ADESÃO TEIA, SOLIDEZ À FRICÇÃO E MANCHADO À FRICÇÃO

Os resultados para a caracterização dos artigos em estudo encontram-se apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Resultados da caracterização aos artigos. Parte 1

		Artigo C	Artigo D	Artigo E
Manchado à fricção		4.5	4.5	4.5
Solidez à fricção		4.5	4.5	4.5
Adesão	Trama (N/50 mm)	35.5	32.6	41.5
	Teia (N/50 mm)	50.5	40	40

Quanto aos resultados do ensaio de manchado à fricção, é utilizada uma escala (a escala de cinzentos), de forma a avaliar as alterações ocorridas nos provetes após o ensaio. A avaliação conforme a escala de cinzento segue a norma ISO 105-A02 e o valor registado foi 4.5. O mesmo procedimento de avaliação dos resultados sucede-se para o ensaio da solidez à fricção, seguindo igualmente a norma referida anteriormente. Determina-se assim que os artigos possuem o mesmo resultado quanto a manchado à fricção e solidez à fricção.

Os ensaios de adesão são realizados no sentido Trama e Teia e os resultados são avaliados com base nos parâmetros do ensaio em que, 40 se refere ao limite mínimo de qualidade exigido para as medições em Teia e 30 o limite mínimo para as medições em Trama. Analisando os resultados da Tabela 30 é possível verificar que os três artigos em estudo se encontram conforme os limites mencionados.

Mais se conclui que, comparativamente aos resultados restantes, o artigo D apresenta os valores mais próximos do limite mínimo, quer da Trama, quer da Teia.

5.5.5. RESULTADOS DA RESISTÊNCIA AO RASGADO, *SOILING* E SOLIDEZ DA COR À LUZ

De seguida, na Tabela 31, são apresentados os resultados dos ensaios ao Rasgado, *Soiling* e Solidez à luz. Estes ensaios pretendem caracterizar cada artigo, dando continuidade às caracterizações realizadas nos subcapítulos anteriores.

Tabela 31 - Resultados da caracterização aos artigos. Parte 2

		Artigo C	Artigo D	Artigo E
Resistência ao rasgado (N)		27.3	25.6	40
<i>Soiling</i>		3.4	3.4	3.4
Solidez da cor à luz	1 ciclo	6.7	6	5
	3 ciclos	-	3	1

Relativamente ao ensaio de rasgado, é seguida a norma DIN 53356:82 e pretende avaliar a resistência ao rasgado de um artigo quando este sofre um pequeno corte. Quanto maior o valor da resistência ao rasgado melhor será o comportamento do material nesta característica, logo, o artigo E é o artigo que apresenta os melhores resultados, considerando os restantes resultados do artigo C e artigo D. Tal conclusão se deve ao facto do artigo E se tratar do artigo de maior espessura, uma vez que é admissível associar a espessura do material à capacidade de este sofrer uma ação para o rasgar. Por outro lado, este resultado pode ser parcialmente explicado pelo facto de o artigo E possuir na camada compacta o filme PUR3; esta apresenta as componentes real e imaginária mais elevadas, podendo estar assim associado o maior valor de rasgado neste artigo.

O ensaio de *Soiling* pretende avaliar o manchado da superfície do artigo após a abrasão por fricção de um tecido com sujidade. Tal como nos ensaios de solidez à fricção e manchado à fricção, os resultados são registados em conformidade com a escala de cinzento da norma EN 20 105-A03. Após a realização deste ensaio determina-se que os três artigos possuem o mesmo resultado.

Em ensaios de solidez da cor à luz foram realizadas medições em 1 ciclo e 3 ciclos; pretende-se simular as condições de luz e calor no interior de um automóvel, avaliando ainda propriedades de

envelhecimento do material sob ação de uma fonte de luz artificial que pretende simular luz natural. Os resultados foram comparados com uma amostra padrão, o artigo em estudo sem exposição à luz e, mais uma vez, utiliza-se a escala de cinzentos, seguindo a norma ISO 105-A02. O número de ciclos refere-se ao número de ensaios levados a cabo para a avaliação do comportamento de cada artigo a este ensaio, ou seja, quantos mais ciclos, mais duro será o ensaio para o artigo, e quando menor o valor registado em cada ciclo, pior será o comportamento do artigo a esta propriedade. Em termos de resultados, após os 3 ciclos, o artigo D apresenta a menor variação registada comparando com os restantes artigos, apresentando assim uma melhor resistência à radiação UV.

6. CONCLUSÕES

Analisando todos os resultados obtidos, desde os ensaios realizados às matérias-primas até aos realizados aos artigos, foi possível esclarecer os processos químicos envolvidos numa mistura PUR/PVC, assim como perceber qual a melhor formulação e concentração de matérias-primas para se conseguir artigos com melhores propriedades.

As pastas tratadas ao longo desta dissertação assumem um comportamento reológico característico de um pseudoplástico, pois a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte em todos os casos estudados. Observa-se ainda que numa pasta formada pela mistura polimérica entre o PUR e o PVC a viscosidade depende grandemente das proporções utilizadas de cada componente e das suas características, e que, quando adicionado um PUR-HS os valores de viscosidade aumentam na generalidade. No caso da viscosidade das pastas espuma, PUR4 e PUR5, observa-se que quanto menor a quantidade de PVC, assim como quanto maior a quantidade de PUR-HS, mais viscosa será a pasta, apresentando um decréscimo da viscosidade para um aumento da taxa de corte; o mesmo se aplica ao caso das pastas adesivas, em que no caso da PVC2, de base PVC na sua totalidade, apresenta para altas taxas de corte viscosidade inferior à pasta PUR6, uma vez que nesta última já se encontra presente uma mistura de PUR/PVC.

A importância da formulação é mais uma vez evidente no comportamento térmico dos filmes obtidos após realização da técnica de Termogravimetria (TGA). Quando o PVC se encontra em maior concentração, o comportamento térmico do material será predominantemente proveniente do PVC, contudo, quando a sua proporção é igual à proporção do PUR-HS, o comportamento térmico será a combinação dos dois. Mais se refere que a cisão das cadeias poliéter e poliéster ocorrem entre os 350°C e 400°C, respetivamente, sendo perceptível pela análise dos resultados TGA ao filme PUR5.

Para ensaios dinâmico-mecânicos (DMA), o comportamento dos materiais difere conforme o tipo de módulo analisado. Neste ensaio, utilizando o módulo destinado a ensaios de tensão, observa-se que o filme de PUR-HS apresenta um baixo comportamento elástico, contudo, quando adicionado e misturado com PVC1, caso da PUR3, o valor do módulo aumenta, e tal se deve ao carácter do PVC1, responsável pelo comportamento elástico do filme. Este domínio do PVC é contrariado pelo seu comportamento dissipativo, onde, com o aumento da temperatura, este valor se aproxima de zero, ou seja, de um comportamento elástico. Por outro lado, conclui-se que o filme PUR-HS, para altas temperaturas, comparativamente com o PVC1, assume um melhor comportamento viscoso, possuindo melhor capacidade dissipativa durante ciclos. Na relação dissipação/absorção de energia, isto é, fator de amortecimento, o material que apresenta um melhor comportamento trata-se do PUR-HS, verificando-se

um aumento do fator de amortecimento com a temperatura, devendo-se principalmente à elevada componente viscosa evidenciada pelo PUR-HS, que quanto maior está componente, melhor será o comportamento em processos de amortecimento. Determina-se também que a adição de um PUR-HS (MP13) melhora o comportamento viscoso da pasta (PUR5), isto é, melhora o desempenho a este módulo do que quando utilizado apenas um PUR-HS (PUR3). Conclui-se também que, nas pastas de espuma PUR4 e PU5, o valor do módulo de *Young* (E^*) é superior na PUR4, uma vez que, devido à maior concentração de PVC1, este valor será superior, pois a rigidez do material encontra-se dependente da componente elástica do material. Como esperado, nenhum filme assume um comportamento totalmente elástico nem um comportamento totalmente viscoso, característica inerente aos materiais poliméricos, que assumem um comportamento viscoelástico.

Relativamente aos ensaios FTIR, técnica de essencial valor na identificação dos grupos funcionais presentes em cada matéria-prima e pasta, permitiu a melhor perceção sobre quais reações químicas acontecem numa mistura PUR/PVC, objetivo principal da presente dissertação. Conhecendo a elevada polaridade da ligação C-Cl e todas as unidades repetitiva do PVC, assim como a capacidade de grupos carbonilo serem miscíveis com uma certa quantidade de componentes, determina-se que a interação entre os dois polímeros em foco, ocorre entre o grupos C-Cl, do PVC, e grupos carbonilo, do PUR.

Através da informação fornecida pelos fornecedores dos PUR-HS, foi possível retirar que existe compatibilidade superior dos grupos poliéster face aos grupos poliéter quando misturados com outro componente. Considerando estes dados, assim como os resultados obtidos via FTIR, uma possível interação entre o grupo carbonilo (grupo dador de eletrões) do poliéster do PUR e a ligação Cl-C-H (grupo aceitador de eletrões) do PVC, através de uma ligação por ponte de hidrogénio entre o átomo de hidrogénio do grupo Cl-C-H e o átomo de oxigénio do grupo C=O, promove a miscibilidade destes componentes. Admite-se assim que a compatibilidade da MP13 com o PVC se deve à componente poliéster, isto é, presença de grupos carbonilo, do PUR, enquanto que a presença do poliéter no PUR da MP14 inviabiliza a miscibilidade destes polímeros.

Baseando os resultados FTIR nesta informação, determina-se que a quantidade utilizada de PUR de base poliéter, assim como a quantidade de pasta aplicada, influencia a correta adesão entre camadas do artigo. No caso do Projeto Individual, onde ocorreu delaminação entre as camadas híbridas compactas e camadas híbridas espuma dos dois artigos (artigo A e artigo B), o PUR-HS utilizado foi a MP14, sendo o componente de maior concentração na camada compacta e o de menor concentração na camada espuma, conclui-se agora que a quantidade excessiva de MP14 na camada compacta para uma quantidade superior de PVC na espuma não permite a adesão entre camadas, uma vez que o PUR-HS

apresenta uma componente poliéster, não se relacionando com o PVC. Ao corrigir este problema na componente experimental da Dissertação, introduzindo um PUR-HS poliéster/poliéster, a componente poliéster na proporção adequada e gramagem de camada ideal (ver página 40) irá aderir às camadas inferiores, não revelando problemas de delaminação. Conclui-se assim que a delaminação evidenciada nos artigos do PI foi corrigida pela introdução de um PUR-HS alifático de base poliéster/poliéster, nas gramagens adequadas.

Relativamente aos artigos C, D e E, determina-se que o artigo D não delamina em qualquer das suas camadas, devido essencialmente à gramagem aplicada nestas, assim como a formulação utilizada em cada camada. Do artigo C para o artigo D ocorre delaminação entre a camada compacta e a camada espuma no artigo C, sendo que no artigo D não se verifica o mesmo sendo que é utilizada a mesma formulação. A diferença encontra-se na gramagem aplicada no artigo D, onde se aplicou menor quantidade na compacta e uma maior quantidade na espuma, permitindo assim a adesão entre as duas camadas. A quantidade de PVC apresenta também a sua influência na adesão entre camadas; no artigo E reduziu-se a quantidade de PVC na formulação e aumentou-se a de PUR-HS, e mantendo a formulação na camada adesiva verifica-se que quando se reduz a presença de PVC na camada espuma, assim como a gramagem desta camada, a adesão entre camada espuma e camada adesiva não se verifica.

Os resultados de brilho, cor, adesão, manchado à fricção, solidez à fricção e *Soiling* evidenciam o enquadramento dos artigos nos limites mínimos exigidos. Em ensaios de rasgado conclui-se que quanto maior a espessura maior o valor da resistência ao rasgado do material e quanto maior este valor melhor o comportamento do material em ensaios deste tipo. Logo, determina-se que o artigo E, de maior espessura, apresenta o melhor resultado de rasgado, seguido do artigo C e artigo D. Por fim, o artigo D apresenta os melhores resultados em ensaios de Solidez da cor à luz, verificando-se neste uma menor variação entre ciclos, enquanto que no artigo C não foi possível realizar uma segunda análise e no artigo E, a variação entre ensaios foi superior à do artigo D.

Por fim, conclui-se assim que o artigo D apresenta os melhores resultados gerais, tendo por base o ensaio de imersão em acetona, uma vez que não ocorreu delaminação em qualquer camada, verificando-se a adesão entre todas as camadas. Além de apresentar correta adesão entre camadas, evidencia os melhores resultados em Solidez da cor à luz comparativamente com os restantes artigos, assumindo assim boa estabilidade à radiação UV. Assume-se que este artigo é indicado para aplicações sujeitas a exposição à radiação UV, apresentando elevada resistência ao risco/rasgado, boa estabilidade térmica e resistência à chama, destacando-se a possibilidade de aplicação em zonas de exposição moderada à luz solar e temperatura como painéis de porta, consolas centrais ou painéis de instrumento.

7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Com o decorrer deste trabalho foi possível atingir os objetivos propostos inicialmente, respondendo à questão em foco, a interação entre o poliuretano e o PVC, contudo, ao longo da realização deste trabalho, não foi possível aprofundar melhor esta interação. Sugere-se como trabalhos futuros, a continuidade do estudo da interação físico-química PUR/PVC, nomeadamente a caracterização desta mistura pelo método de RMN (Ressonância Magnética Nuclear), tanto a variante prótonica (^1H) como a variante carbono-13 (^{13}C), uma vez que os componentes em estudo, PVC e PUR, apresentam na sua estrutura química tanto átomos de hidrogénio como átomos de carbono; uma das desvantagens da utilização do método de RMN prótonico reside na possível utilização de um solvente deuterado, constituindo-se assim como um ensaio de custo elevado. Estes métodos de RMN permitirão a identificação dos átomos de hidrogénio e átomos de carbono conhecendo ao pormenor o ambiente químico em que as moléculas se encontram identificando os diferentes grupos químicos sob a forma de um espetro. Outro método sugerido passa pelo método DSC (Calorimetria Diferencial de Varrimento), avaliando se a mistura entre os polímeros decorreu corretamente e ainda a determinação de temperaturas de fusão ou temperatura de transição vítrea; realização de ensaios de sollicitações mecânicas como flexões antes e após envelhecimentos, tendo em vista a aplicação em assentos automóvel. Além das sugestões já mencionadas, aconselha-se a utilização ou combinação de novos poliuretanos *High-Solid* de outros fornecedores, assim como novas pastas, nas formulações mencionadas neste trabalho, caracterizando assim novas matérias-primas e a sua influência num artigo híbrido.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ceresana, “Polyvinyl Chloride (PVC) Market Report,” Polyvinyl Chloride (PVC) Market Report. (20 Outubro 2019). Retirado de: <https://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyvinyl-chloride/>.
- [2] H. Shi, X. Liu, and Y. Zhang, “Fabrication of novel antimicrobial poly(vinyl chloride) plastic for automobile interior applications,” *Iran. Polym. J.* (Edi. Inglesa, vol. 23, no. 4, pp. 297–305, 2014).
- [3] Plástico Virtual, “Polímeros compõem 60% das peças usadas nos carros,” 2016. (10 de Maio de 2020). Retirado de: <https://plasticovirtual.com.br/polimeros-compoem-60-das-pecas-usadas-nos-carros/>.
- [4] J. Maxwell, *Plastics in the Automotive Industry*, primeira ed., Woodhead Publishing Limited Cambridge, 1970, ISBN 1-85573-527-7
- [5] F. Rodriguez, C. K. Ober, C. Cohen, and L. A. Archer, *Principles of Polymer Systems*, sexta ed., CRC Press, Boca Raton, 2015, ISBN 978-1-4822-2379-8.
- [6] A. C. Council, “How polyurethane is Made,” *Polyurethanes*. (6 de Maio de 2020). Retirado de: <https://polyurethane.americanchemistry.com/How-Polyurethane-is-Made/>.
- [7] D. Hyperlast, S. Road, B. Vale, H. Peak, and R. Unido, “Poliuretanos para a indústria automóvel”, *Dow Hyperlast*, no. 628-00099-0708.
- [8] Woodhead Publishing in Textiles, *Textile Advances in the Automotive Industry*, Number 79, R. Shishoo, Cambridge, 2008.
- [9] Nada S., Alen G., Cedimir B., “Polymeric Materials in Automobiles,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 3, pp. 423–448, 2005.
- [10] Katarina Szeteiová, “Automotive Materials, Plastics in Automotive Markets Today” *Adv. Mater. Process.*, vol. 158, no. 2, pp. 1-7, 2010.
- [11] Ron L. Stout, “Solvents in today’s coatings”, *Applied Polymer Science: 21st Century*, p. 527-543, 2000.
- [12] Eloisa Biasotto Mano and Luís Cláudio Mendes, *Introdução a Polímeros*, segunda ed., Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1999, ISBN 85-212-0247-4.
- [13] Sebastião V. Canevarolo Jr., “Ciência dos Polímeros”, segunda ed., Artliber, São Paulo, 2006, ISBN 85-88098-10-5.
- [14] António Rodolfo Jr., Luciano R. Nunes, Wagner Ormanji, “Tecnologia do PVC”, segunda ed., Pro editores, São Paulo, 2006, ISBN 85-7165-014-4.

- [15] A. Goldschmidt, H.J. Streitberger, “Basics of Coating Technology”, segunda ed., Vincentz, Hannover, 2007, ISBN 978-3-86630-903-6.
- [16] O. Olabisi, Loyd. M. Robeson, and Montgomery. T. Shaw, “Polymer-Polymer Miscibility”, primeira ed., Academic press Inc., Londres, 1979, ISBN 0-12-525050-9
- [17] O. Olabisi, “Polymer Compatibility by Gas-Liquid Chromatography,” *Macromolecules*, vol. 8, no. 3, pp. 316–322, 1975.
- [18] A. Rodolfo, L. H. I. Mei, “Mechanisms of PVC thermal degradation and stabilization: A review,” *Polimeros*, vol. 17, no. 3, pp. 263–275, 2007.
- [19] Johannes K. Fink, “A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers”, primeira ed., Wiley, Leoben, 2010, ISBN 978-0-470-60955-2.
- [20] Claudio R. Passatore, “Química dos Polímeros, 3º Módulo-Técnico em Química”, pp. 1–84, Escola Técnica Estadual Tiquatira, São Paulo, 2013.
- [21] Allen D. Godwin, “Plasticizer”, em: C.Craver, C.Carraher (Eds), *Applied Polymer Science: 21st Century*, primeira ed., pp. 157-175, 2000, ISBN 9780080434179.
- [22] J. Baena, “Processing and kinetic studies of the reactive blends of poly(vinyl chloride) and Thermoplastic Polyurethanes,” PhD Dissertation, University of Akron, 2006.
- [23] A. M. Research, “Plasticizers Market,” *Plasticizers Market Overview*, 2020. (10 de Setembro de 2020). Retirado de: <https://www.alliedmarketresearch.com/plasticizers-market>.
- [24] John W.Nicholson, “Chemistry of polymers”, Terceira ed., RSC Publishing, ,Kent, UK, 2006, ISBN 0-85404-684-4.
- [25] M. Schiller, “PVC Additives”, primeira ed., Hanser Publishers, Munique, 2015, ISBN 978-1-56990-543-2.
- [26] N. K. Akafuah, S. Poozesh, A. Salaimh, G. Patrick, K. Lawler, K. Saito, “Evolution of the automotive body coating process-A review,” *Coatings*, vol. 6, no. 2, , 2016.
- [27] Mckeen, “8 Polyolefins”. Em: *Pdl Handbook series* (Eds), *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*. Elsevir Inc., pp 223-237, 2019.
- [28] Mais polímeros, “Tipos de plásticos,” *Poliiolefinas: o que são, características e onde comprar*, 2019. (23 Julho de 2020). Retirado de: <http://www.maispolimeros.com.br/2019/12/10/poliiolefinas/>.
- [29] U. Bruder, “Thermoplastic Elastomers”. Em: Hanser (Eds), *User’s to Guide to Plastic*. Carl Hanser Verlag, Munique, pp.36-45.
- [30] H. Janik, M. Sienkiewicz, and J. Kucinska-Lipka, “Polyurethanes,” in *Handbook of Thermoset Plastics*, Gdansk: Elsevier Inc., 2014, pp. 253–295.

- [31] M. F. Sonnenschein, "Polyurethanes - Science, Technology, Markets, and Trends." Midland, MI, USA: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015.
- [32] M. Ionescu, "Chemistry and technology of polyols for polyurethanes", Segunda Ed., vol. 56. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: Smithers Information Ltd, 2016.
- [33] M. Szycher, "Szycher's Handbook of Polyurethanes", segunda Ed., CRC Press, Boca Raton, 2013. ISBN 978-3-4398-3958-4.
- [34] Hunstman, "A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)" (3 de Abril 2020). Retirado de: <https://fdocuments.net/document/a-guide-to-thermoplastic-polyurethanes-tpu.html>.
- [35] John. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, Suriati. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, A. R. Yuvaraj, "Polyurethane types, synthesis and applications-a review," RSC Adv., vol. 6, no. 115, pp. 114453–114482, 2016.
- [36] J. T. Haponiuk and K. Formela, "PU Polymers, Their Composites, and Nanocomposites: State of the Art and New Challenges," in Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites, Elsevier Inc., 2017, pp. 1–20.
- [37] Fahmina Zafar, Eram Sharmin, "Polyurethane", primeira ed., In Tech, vol. 53, no. 9. Rijeka, Croatia, 2012. ISBN: 978578110796.
- [38] R. Tanaka, S. Hirose, H. Hatakeyama, "Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol," Bioresour. Technol., vol. 99, no. 9, pp. 3810–3816, 2008.
- [39] Gerard Lligadas, Juan C. Ronda, Marina Galiá, Virginia Cádiz, "Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: Current state-of-the-art," Biomacromolecules, vol. 11, no. 11, pp. 2825–2835, 2010.
- [40] Mukesh S. Kathalewar, Padmanabh B. Joshi, Anagha S. Sabnis, Vinod. C. Malshe, "Non-isocyanate polyurethanes: From chemistry to applications," RSC Adv., vol. 3, no. 13, pp. 4110–4129, 2013.
- [41] M. Thébault, A. Pizzi, S. Dumarçay, P. Gerardin, E. Fredon, and L. Delmotte, "Polyurethanes from hydrolysable tannins obtained without using isocyanates," Ind. Crops Prod., vol. 59, pp. 329–336, 2014.
- [42] X. Xi, A. Pizzi, and L. Delmotte, "Isocyanate-free polyurethane coatings and adhesives from mono- and di-saccharides," Polymers (Basel)., vol. 10, no. 4, pp. 1–21, 2018.
- [43] K. Somani, S. Kansara, R. Parmar, and N. Patel, "High solids polyurethane coatings from castor-oil-based polyester-polyols," Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater., vol. 53, no. 3, pp. 283–293, 2004.

- [44] M. Slinckx, N. Henry, A. Krebs, G. Uytterhoeven, “High-solids automotive coatings” vol. 38, no. March, pp. 163–173, 2000.
- [45] Souheng Wu, “Analysis of Sagging and Slumping”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 22, pp. 2769-2782, 1978.
- [46] Corrosionpedia, “<https://www.corrosionpedia.com/definition/2172/high-solids-coating>,” High Solids Coating, 2019. (25 de Setembro de 2019). Retirado de: <https://www.corrosionpedia.com/definition/2172/high-solids-coating>.
- [47] David De Smet, F. Goethals, B. Demedts, W. Uyttendaele, M. Vanneste, “Bio-based textile coatings and composites”, em: Charis M. Galanakis (Eds), *Biobased Products and Industries*, primeira ed., Elsevier, 2020.
- [48] Masao Takahashi, “Recent Advances in High Solids Coatings” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol.15,no.1, pp. 37–41, 1980.
- [49] C. World, “High Solids Coatings,” A Visual Breakdown, 2016. (27 de Setembro 2019). Retirado de: https://www.coatingsworld.com/contents/view_infographics/2016-01-22/high-solids-coatings-a-visual-breakdown/.
- [50] Yasufumi Otsubo, T. Amari, K. Watanabe, T. Nakamichi, “Rheological Behavior of High-solid Coatings during Thermal Curing” *Journal of Rheology*, vol. 31, no. 3, pp. 251–269, 1987.
- [51] Ana Vera Machado, “Reacções de Polimerização”, Universidade do Minho, Departamento de Engenharia de Polímeros, 2005.
- [52] Shane Parnell, K. Min, “Reaction kinetics of thermoplastic polyurethane polymerization in situ with poly(vinyl chloride)” *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 11, pp. 3649–3660, 2005.
- [53] J. J. Ziska, J. W. Barlow, and D. R. Paul, “Miscibility in PVC-polyester blends,” *Polymer (Guildf)*., vol. 22, no. 7, pp. 918–923, 1981.
- [54] Shane Parnell, “Parnell S. PhD Dissertation” University of Akron, 2002.
- [55] V. J. R. R. Pita, E. E. M. Sampaio, E. E. C. Monteiro, “Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing” *Polymer Testing*., vol. 21, no. 5, pp. 545–550, 2002.
- [56] C. H. Shen, Y. Y. Wang, “Compatibility of poly(vinyl chloride) and polyurethane blends”, *Die Angew. Makromol. Chemie*, vol. 121, no. 1, pp. 49–57, 1984.
- [57] Robert E. Prud’Homme, “Miscibility Phenomena in Poliester/Chlorinated Polymer Blends”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.22, no.2, pp.90-95, 1982.

- [58] H. A. Al-Salah and I. A. Al-Raheil, “Transition-metal coordination for complexing poly-(vinyl chloride)–polyurethane blends” *Journal of Applied Polymer Science.*, vol. 45, no. 9, pp. 1661–1666, 1992.
- [59] Liliana Patrícia Fernandes Martinho, “Revestidos de PVC para estofos – Causas da formação de fissuras e identificação do mecanismo de falha”, *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Minho.
- [60] Textiles Commitee, “Course on Lacquering and Painting”, *Paint and lacquers*, India.
- [61] Ł. Wierzbicki, “Disadvantages of applied lacquer coatings on polymer substrate,” vol. 55, no. 2, pp. 291–298, 2012.
- [62] Soneelastic, “Módulos elásticos.” (6 de Setembro de 2020). Retirado de: <https://sonelastic.com/pt/fundamentos/bases/modulos-elasticos.html>.
- [63] J.M.Maia, J.A.Covas, “Fundamentos de processamento e reologia”, *Instituto de Ciências e Tecnologia de Polímeros*, primeira ed., 1999.
- [64] J. Chen, X. A. Nie, J. C. Jiang, and Y. H. Zhou, “Thermal degradation and plasticizing mechanism of poly(vinyl chloride) plasticized with a novel cardanol derived plasticizer” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 292, no. 1, 2018.
- [65] John Coates, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach,” *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pp. 1–23, 2004.
- [66] Feng Zhou et al., “Synthesis of a novel liquid phosphorus-containing flame retardant for flexible polyurethane foam: Combustion behaviors and thermal properties” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 171, pp.1-36, 2019.
- [67] Maria da Conceição Paiva, “Estrutura e Propriedades de Polímeros”, *Universidade do Minho*, Departamento de Engenharia de Polímeros, Guimarães, 2006.
- [68] Massao Ionshiro, “Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial”, primeira ed., Giz editorial, São Paulo, 2004, ISBN 85-8643-413-X.
- [69] Sebastião V. Caneravolo Junior, “Técnicas de caracterização de polímeros”, primeira ed. Artliber, São Carlos, 2003, ISBN 85-88098-19-9.
- [70] Instituto P. Nunes, “Análise Térmica (TG-DSC/DTA),” *Análise Térmica (TG-DSC/DTA)*. (14 de Fevereiro 2020). Retirado de: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>.
- [71] Debra Dunson, “Characterization of Polymers using Dynamic Mechanical Analysis (DMA)”, *EAG Laboratories*, pp. 1-8, 2017.

ANEXO I – DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

I.A. VISCOSIDADE

Para a realização deste ensaio foi utilizado o *Rheomat 115*, um reómetro rotacional de cilindros coaxiais.

Antecedendo a realização do ensaio, encontra-se escolha do sistema de medição. A opção pelo cilindro correto reside no intervalo de viscosidades medidas por cada instrumento, assim como o diâmetro de cada cilindro, isto é, quanto maior o diâmetro do cilindro maior o seu volume, e, conseqüentemente, maior a quantidade de material necessária para realizar este ensaio.

Primeiramente é necessário o acondicionamento da pasta previamente formulada, ou da matéria-prima, colocando-se o material dentro de um copo que irá para um banho de água termo estabilizado durante 30 minutos. De seguida, deposita-se uma quantidade do material no interior de um cilindro, em que no seu interior irá girar uma bobina. O binário exercido nesta bobina que gira dentro do cilindro contendo a substância, é acionado por um motor elétrico, cujo binário varia entre 0 e $50 \times 10^{-3} \text{ N.m}$. A taxa de corte no cilindro é função da velocidade de rotação da bobina, sendo ela tanto maior quanto maior for a velocidade de rotação da bobina. As características do sistema de medição escolhido, como o diâmetro, volume, intervalos de viscosidade e tensão de corte são referidas na Tabela 32.

Tabela 32 - Parâmetros possíveis de utilizar em ensaios de viscosidade.

Sistema de medição	Diâmetro / mm	Volume / cm ³	Intervalos Viscosidade m.Pa.s	Tensão de corte τ mPa
DIN 145	45	94	[3 a 900 000]	195.5
DIN 114	14	3.50	[15 a 30 000 000]	6500
DIN 108	8	0.75	[80 a 150 000 000]	34800

Após a colocação de uma porção da pasta no interior do cilindro e remoção do excesso de pasta, pode-se dar início ao ensaio, efetuando o registo do valor que surge no ecrã de 15 em 15s, e aumentando igualmente a velocidade da bobina. O valor que aparece no ecrã é resultado do binário exercido pelo motor elétrico na bobina, sendo posteriormente necessário converter estes valores por um fator de conversão, de forma a obter os valores da viscosidade. Os valores da taxa de corte, estipulados pelo manual do utilizador, dependem do módulo de velocidades utilizado. O módulo de velocidade utilizado foi o 7/7, que permite o estudo com maiores valores de velocidade, obtendo assim taxas de corte máximas permitidas pelo equipamento.

O valor do fator de conversão (F_c) é dado pelo quociente do valor da tensão de corte (τ) pelo valor da taxa de corte (D) medido em cada valor da velocidade.

$$F_c = \frac{\tau (m.Pa)}{D (s^{-1})} \text{ Equação 2}$$

A obtenção do valor da viscosidade (η) é dado pelo produto do valor de cada fator de conversão (F_c) por cada valor que surge no ecrã do aparelho (Θ).

$$\eta (cP) = F_c \times \Theta \text{ Equação 3}$$

O valor da viscosidade utilizado para cada pasta foi o registado na velocidade 5. A razão lógica para utilizar os valores registados nesta velocidade reside no seguimento do método TMG, que considera estes como os valores utilizados em produção.

I.B. PERCENTAGEM DE SÓLIDOS

O objetivo deste ensaio baseia-se na determinação do teor de sólidos das amostras em causa. Inicialmente pesam-se os pratos de alumínio (P_0) utilizados nesta técnica, e adiciona-se de seguida 1 grama do produto (P_1) em análise. Coloca-se, no interior de uma estufa, o prato com o produto, durante 2 horas, e no final deste período, coloca-se este conjunto dentro de um exsiccador durante 30 minutos, e, no final pesa-se o conjunto (P_2). O conteúdo de sólidos presente na amostra é calculado pela seguinte equação:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0} \times 100 \text{ Equação 4}$$

I.C. PERCENTAGEM DE ISOCIANATO - NCO

Este ensaio permite identificar a quantidade de NCO, isto é, de isocianato, presente numa matéria-prima. O procedimento para o cálculo do conteúdo de NCO (%) segue a seguinte equação:

$$\% \text{ NCO} = \frac{(B-A) \times N \times 4,20}{m} \text{ Equação 5}$$

Onde, B é o volume de HCl utilizado na titulação do branco (média, ml), A o volume de HCl utilizado na titulação da amostra (mL), N a normalidade da solução de HCl, m a massa de amostra utilizada (g) e a constante (4,20) provém da massa molar do grupo NCO (=42,02 g/mol).

I.D. DENSIDADE

O procedimento para a determinação da densidade de um material segue a seguinte fórmula de cálculo, onde a densidade calculada é a densidade aparente, e é dada pela equação que se segue, sendo o resultado expresso em Kg/m³, e onde *m* se trata do peso do material, em gramas.

$$Densidade\ aparente = \frac{m\ (g)}{100\ ml} \times 1000$$

I.E. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

O método de espectroscopia de infravermelho é uma técnica amplamente utilizada na identificação química de materiais, sendo uma potente ferramenta de análise qualitativa que permite a identificação de grupos funcionais orgânicos, fornecendo uma impressão digital para cada composto. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro *FTIR Spectrometer Frontier*, equipado com um acessório de amostragem ATR de cristal de diamante *GladiATR*, com um *software* específico, o *Spectrum v10.6.1* da *Perkin Elmer*.

Inicialmente realiza-se o *Background*, a medição da transmitância sem a amostra, sendo que em todo o espectro deve aparecer um espectro IR com uma transmitância a 100%. Caso não se verifique, o cristal deve ser limpo, e uma nova medição deve ser efetuada, podendo apenas se prosseguir após uma medição correta. No caso da amostra se tratar de um líquido ou de uma pasta, a limpeza após a realização do ensaio é de extrema importância, de modo a eliminar quaisquer impurezas que permaneçam na base do equipamento. No caso dos filmes e artigos tratados nesta dissertação, para a realização adequada do ensaio, baixa-se o braço de pressão, e realiza-se o ensaio. Obtidos os espectros da amostra, são analisados os resultados com base na Figura 60, onde se observa o comprimento de onda registado para as ligações químicas mais importantes, determinando assim a presença de um certo grupo funcional, podendo manifestar-se por dois ou mais picos.

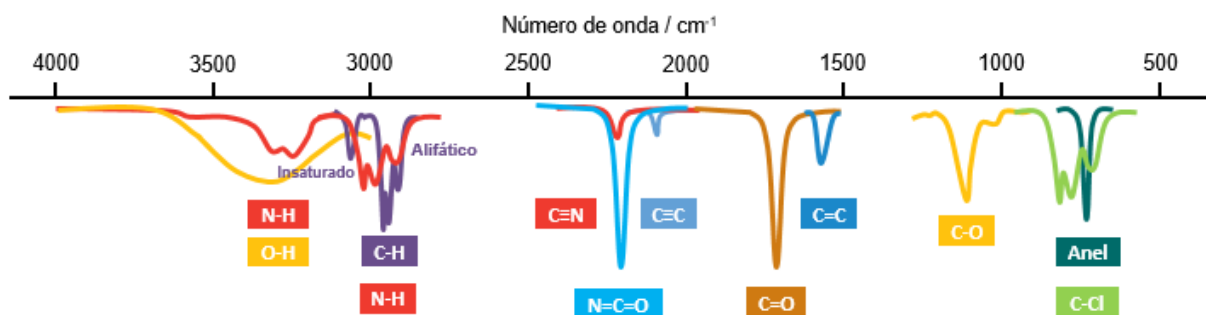


Figura 60 - Ligações químicas presentes num dado comprimento de onda.

I.F. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA -TGA

A análise termogravimétrica (TGA), trata-se de um ensaio de caracterização térmica onde se observa a retenção de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo.

A perda de massa do material ocorre devido à rutura de ligações químicas, i.e., degradação térmica, levando à libertação de produtos voláteis ou formação de ligações químicas novas, o que é observável através da existência de um ou mais patamares, dependendo da degradação térmica do material. [68] De referir que durante o programa de temperaturas estipulado, pode-se observar no gráfico ganhos na massa da amostra, os que se devem à sua interação com a atmosfera presente no interior do forno aquando da realização do ensaio. [69]

Num ensaio de TGA são obtidas duas curvas, uma curva resultante da análise termogravimétrica (TGA) e da análise termogravimétrica derivada (DTGA) dos filmes estudados, linha azul e linha laranja nos gráficos, respetivamente. O primeiro método permite uma avaliação mais simples dos resultados e neste observa-se a variação da massa em função da temperatura, onde esta variação é máxima quando no gráfico surge um ou mais picos, sendo tanto mais intensos quanto maior for a variação da massa em função da temperatura. Nas regiões onde se observa valores constantes é nos indicado que aí a variação da massa em função da temperatura é igual a zero ($dm/dT = 0$). A presença de um pico no gráfico DTGA corresponde à presença de um ponto de inflexão no gráfico TGA, e a área deste pico encontra-se relacionada com a cinética do processo de decomposição térmica. [69]

O equipamento utilizado na caracterização dos filmes das pastas em questão, foi o *TGA Q500 da TA Instruments*. O ensaio inicia-se pela limpeza do cadinho com o auxílio de um maçarico, eliminando possíveis resíduos de outras substâncias. De seguida, seleciona-se os parâmetros a utilizar, introduz-se o cadinho com a amostra no equipamento e o ensaio tem início.

Cada decréscimo da perda de massa observado no eixo das ordenadas é analisado posteriormente e o resultado de perda de massa é obtido através de uma regra de três simples, e o valor da temperatura de degradação registado. Este procedimento é repetido para cada decréscimo observável. O cálculo exemplo seguido para a determinação da perda de massa do filme PVC1 após o programa de temperaturas foi o seguinte:

- 1.º Patamar ocorre em [100% - 32%]

$$\begin{aligned} & [100\% - 5.2860 \text{ mg}] \\ & [68\% - x_1] \\ & x_1 = 3.5944 \text{ mg} \\ m_{inicial} - x_1 &= 5.2860 - 3.5944 = 1.6916 \text{ mg (massa}_{final} \text{ 1}^{\circ}\text{patamar)} \end{aligned}$$

- 2.º Patamar ocorre em [32% - 20%]

$$\begin{aligned} & [100\% - 5.2860 \text{ mg}] \\ & [12\% - x_2] \\ & x_2 = 0.6343 \text{ mg} \\ m_{inicial} - x_2 &= 1.6916 - 0.6341.0573 \text{ mg (massa}_{final} \text{ 2}^{\circ}\text{patamar)} \end{aligned}$$

I.G. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA - DMA

Este método encontra-se inserido nas técnicas de análise térmica de polímeros, permitindo a sua caracterização mecânica pela medição de propriedades viscoelásticas dos polímeros quando sujeito a uma solicitação mecânica. Neste ensaio, uma tensão ou deformação é aplicada a um provete, medindo a resposta deste provete à tensão ou deformação aplicada. Esta técnica, pela determinação da componente real do módulo (E') - módulo elástico, a componente imaginária do módulo (E'') - associada a processos de dissipação viscosa, e do amortecimento mecânico de materiais viscoelásticos, dado pela $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$, propicia a identificação de propriedades importantes do material em estudo, propriedades como a resistência ao impacto, envelhecimento, rigidez, avaliação da miscibilidade de misturas poliméricas, tenacidade ou a concentração de componentes. [70]

Pelo cálculo das componentes referidas anteriormente, é assim possível obter o módulo complexo (E^*).

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Equação 6}$$

A componente real (E') e a componente imaginária do módulo (E''), são calculadas através das seguintes equações, onde a diferença de fase δ é uma medida da tensão aplicada, o estímulo, e a deformação resultante, a resposta do material ao estímulo [69]:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta = E^* \cos\delta \quad \text{Equação 7}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin\delta = E^* \sin\delta \quad \text{Equação 8}$$

Quando, $\delta = 0 \rightarrow E'' = 0$ e $E' = E^*$, o material assume um comportamento totalmente elástico, o de um sólido elástico. Quando $\delta = \pi/2$, o material assume o comportamento de um fluido *Newtoniano*, e quando a diferença de fase se encontra entre $0 < \delta < \pi/2$, o material pode assumir comportamento viscoelástico [69]. A partir deste ensaio é ainda possível, pelos valores obtidos, determinar o valor da temperatura de transição vítrea (T_g). O valor desta temperatura é possível pela intersecção das retas tangentes à curva em gráficos E'/T ou pelo valor registado no pico em gráficos $\tan \delta$. [71]

I.H. IMERSÃO EM ACETONA

O teste de imersão em acetona permite analisar de forma qualitativa a correta aderência entre camadas de um artigo, constituindo-se assim como um método simples na deteção de delaminação decorrente da má adesão entre as diferentes camadas dos artigos, e é também usado para avaliar o grau de gelificação das pastas que contêm PVC. De forma a analisar se existe uma correta aderência entre camadas de um artigo efetua-se o teste de imersão em acetona, retirando um provete com dimensões padronizadas do artigo em estudo, e colocando-o durante 45 minutos imerso em acetona, devendo no fim deste período, secar à temperatura ambiente durante 15 minutos.

I.I. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA

A medição da espessura permite a determinação da espessura total de uma amostra de um artigo. O procedimento utilizado iniciou-se primeiramente pela escolha do Comparador com o calcador adequado, seguindo-se depois a colocação da amostra entre a parte fixa do Comparador e o calcador.

Concluída a medição, observa-se e regista-se a leitura mostrada no mostrador, expressando o resultado em milímetros (mm).

I.J. MICROSCOPIA ÓTICA

A técnica de microscopia ótica consiste na observação da interação da luz com um objeto, representando uma estrutura microscópica deste objeto por ação de processos de difusão da luz, formando uma imagem no microscópio. Além da observação microscópica do objeto, neste caso, do artigo, é possível, por ação do software do equipamento, a medição das espessuras das diferentes camadas dos artigos em questão. O equipamento utilizado trata-se de um microscópio *Nikon* com *software* adequado e o procedimento consiste no corte de provetes com dimensão, de forma a facilitar a sua colocação entre as maxilas e que a zona a observar fique voltada para cima. Utilizando uma ampliação estipulada pelo utilizador, os resultados são representados recorrendo ao *software* do microscópio, efetuando as medidas da espessura das camadas.

I.K. DETERMINAÇÃO DA MASSA POR UNIDADE DE ÁREA

Seguindo a norma ISO 2268-2:2016, efetua-se a determinação da massa por unidade de área, fazendo uso de uma balança com resolução igual ou inferior a 1 mg. Utilizando a equação abaixo apresentada, onde *m* é a massa medida do provete e *A* a área do cunho pedido na ficha técnica em cm², é possível determinar a massa por unidade de área *M*, em g/m².

$$M = \frac{m \times 10^4}{A} \quad \text{Equação 9}$$

I.L. ANÁLISE DE BRILHO

Para a medição do brilho da superfície de um artigo é utilizado um brilhómetro. O resultado do brilho é dado pela razão entre o fluxo de luz refletida e o fluxo de luz incidente, tendo em consideração se o artigo possui gravados ou não, uma vez que a rugosidade da superfície influencia os resultados.

O procedimento inicia-se pela colocação da amostra numa superfície plana, e, seguindo o método para este ensaio, efetua-se a medição do brilho num ângulo de 60°, realizando-se o mesmo procedimento em quatro posições diferentes. Se o brilho for superior a 70, mede-se a 20°, se for inferior a 10, mede-se o brilho a 85°. Os resultados do procedimento são obtidos conforme dois métodos. O

método A, que possui grau 1, onde o brilho não está de acordo com o padrão, ou grau 2, onde o brilho está de acordo com o padrão. O método B refere-se apenas ao valor da leitura do brilho.

I.M. CONTROLO DE COR DE ARTIGOS, COM ESPECTROFOTÓMETRO

O equipamento a utilizar, o espectrofotómetro *Datacolor 650*, tem o objetivo da medição da cor de uma amostra comparativamente com um padrão. O método usado para as medições da cor é dado pelo sistema CIE $L^* a^* b^*$. A diferença de cor entre o provete e o padrão é avaliada através das coordenadas L , a e b , que se traduzem em DL , Da e Db , respetivamente, fornecendo assim a medição da cor da amostra. A coordenada L^* representa a luminosidade numa escala de 0 para preto e 100 para branco, a^* a tonalidade que representa a proporção vermelho/verde, e b^* define a saturação pela proporção amarelo/azul. Os resultados são obtidos conforme a aplicação das equações que expressam a diferença de cor pela diferença de coordenadas. A análise é realizada em função da leitura de cor pelo espectrofotómetro, sendo também efetuada uma avaliação visual da cor.

I.N. ADESÃO TRAMA E TEIA

Este ensaio seguiu o método *DIN 53357:82-Mét.A*, e descreve o procedimento para determinar a força de adesão entre camadas de um artigo, ou ao substrato do artigo, utilizando um *Dinamómetro Instron*. As amostras devem ser devidamente acondicionadas antes de proceder ao ensaio propriamente dito. O procedimento passa pela separação das camadas entre si ou do substrato, e, se necessário, mergulha-se as amostras em acetona, para facilitar a separação. Posteriormente coloca-se a amostra entre as maxilas do dinamómetro e executa-se o ensaio a uma velocidade estipulada. Caso as camadas sejam finas e não fortes o suficiente para ser removidas continuamente, utiliza-se fita adesiva "Tesa 4965.50 mm". Os resultados dos ensaios são expressos em N/50 mm.

I.O. MANCHADO APÓS FRICÇÃO E SOLIDEZ À FRICÇÃO

Nestes métodos, manchado após fricção (NP EN ISO/IEC 17025:2005) e solidez à fricção (ISSO 105-X12:2016), é utilizado o equipamento *Crockmaster*. Cada ensaio é realizado a uma velocidade de 1 ciclo/s, ao longo de um percurso com (104 ± 3) mm, executando um percurso de vai (10 vezes) e vem (10 vezes), e aplicando uma força de $(9 \pm 0,2)$ N, ou de acordo com a ficha técnica da amostra com as amostras sob certas condições de temperatura e umidade. Este ensaio é efetuado a seco e a

molhado, estando a diferença na utilização de água destilada e produtos de limpeza especificados na ficha técnica até que a massa do tecido molhado seja o dobro do estado seco. Os resultados obtidos são expressos de acordo com a escala de cinzentos, seguindo a norma ISO 105-A02.

I.P. RESISTÊNCIA AO RASGADO

O ensaio laboratorial de resistência ao rasgado segue a norma DIN 53 356:82 e determina a resistência de um material ao crescimento do rasgado quando é sujeito a um pequeno corte, utilizando o *Dinamómetro Instron*. A velocidade normalizada do ensaio é de 100 ± 10 mm/minuto, e a distância entre as maxilas do equipamento é de 50 mm. Tendo em conta a norma a seguir, são desprezados os resultados do primeiro e últimos quartos do gráfico obtido. O resultado da resistência ao rasgado é obtido pela mediana entre os restantes pontos do gráfico, sendo o valor expresso em N (*Newton*).

I.Q. SOILING

Este ensaio é baseado numa norma de uma *OEM*, não sendo aqui mencionada. O objetivo deste ensaio passa por determinar o manchado da superfície do material após a fricção de um tecido “sujo”, e a partir do resultado, analisar o grau de manchado no material com a escala de cinzentos de acordo com EN 20 105-A03. As amostras são previamente acondicionadas por 24 horas sob as condições de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de humidade relativa, onde a carga aplicada assume uma pressão de 12 KPa.

I.R. SOLIDEZ DA COR À LUZ

Seguindo a norma ISO 105-B06 (Cond.3: 1998-11/Amd.1:2002-09), este ensaio consiste na avaliação da solidez da cor à luz, assim como as propriedades de envelhecimento sob a ação de uma luz artificial do material em análise, simulando assim as condições existentes no interior automóvel durante a sua utilização.

O ensaio tem início pelo corte de um provete do material em estudo com as dimensões previamente estabelecidas, submetendo a condições de temperatura e humidade relativa estipuladas, durante 16 horas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$. A avaliação do provete após o ensaio é realizada por comparação com o provete original, que não se expôs à luz, numa câmara de luz comparando com a escala de cinzentos, que segue a norma ISO 105-A02. Refere-se ainda que este ensaio se realiza conforme o número de ciclos exigido pela *OEM*, obedecendo às características pretendidas para o produto

ANEXO II. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

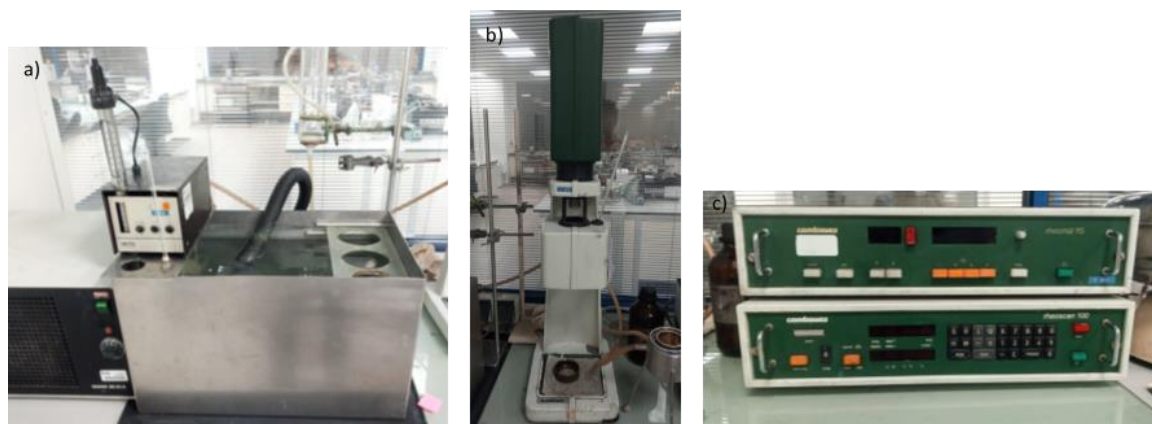


Figura 61 - Equipamento para medição da viscosidade. a) Banho Termoestabilizado; b) *Rheomat* 115; c) Instrumento de controle.

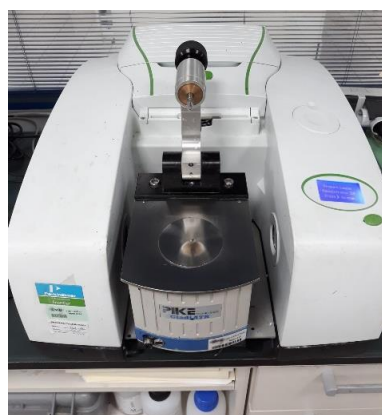


Figura 63 - Equipamento FTIR utilizado.



Figura 62 - Equipamento TGA utilizado.

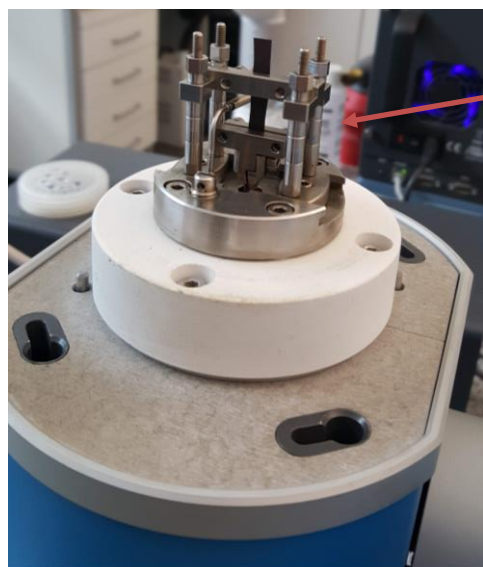


Figura 64 - Equipamento DMA utilizado e módulo utilizado (tensão).