M 2020

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

OPERACIONALIZAÇÃO DE UM REÓMETRO NA INDÚSTRIA DOS ADESIVOS TERMOFUSÍVEIS

JOANA MANUEL POLÓNIA MIRANDA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

OPERACIONALIZAÇÃO DE UM REÓMETRO NA INDÚSTRIA DOS ADESIVOS TERMOFUSÍVEIS

Dissertação de Mestrado

de

Joana Manuel Polónia Miranda

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Colquímica Adhesives



Orientador na FEUP: **Professor Manuel Alves**

Coordenador na Colquímica Adhesives: **Engenheira Ana Coutinho**





Fevereiro de 2021

DOCUMENTO CONFIDENCIAL. UTILIZAR APENAS PARA PROPÓSITOS DE AVALIAÇÃO

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, à Engenheira Ana Coutinho pela orientação que me deu ao longo deste projeto, pelo acompanhamento, amizade e disponibilidade que demonstrou sempre. Agradeço, também, a toda a equipa do departamento de Investigação e Desenvolvimento da Colquímica Adhesives, em particular à engenheira Ana Pimenta e ao Tiago, que me integraram e acompanharam durante o projeto, e apesar dos momentos menos bons, não poderia ter tido uma melhor primeira experiência de trabalho.

Ao Professor Manuel Alves, como orientador na FEUP, agradeço todo o apoio e disponibilidade durante o projeto.

Aos meus amigos do MIEQ tenho a agradecer, não só os bons momentos passados nas escadas do DEQ e no bar de minas, mas também por nunca me fazerem sentir sozinha nos momentos difíceis passados na biblioteca. Aos meus amigos de Baião, que me acompanham desde que tenho memória, e aos meus amigos do MIEM, obrigada por fazerem destes últimos anos uma ótima viagem. Ao João agradeço pelo apoio permanente que sempre me transmitiu, ao longo deste projeto e destes anos.

Aos meus avós um especial agradecimento, por estarem presentes em tudo o que faço, estiveram presentes na minha festa de finalistas do jardim de infância e sei que, em circunstâncias melhores, também iriam estar neste culminar da minha vida académica. Á minha irmã agradeço a paciência, ainda que pouca, e por me ajudar a ultrapassar e perspetivar as contrariedades que foram surgindo.

Por último, agradeço à minha mãe pelo apoio, dedicação e paciência, pela compreensão e encorajamento. Um obrigada nunca irá chegar para mostrar a minha gratidão por tudo o que fizeste por nós.

Resumo

As colas termofusíveis tornam-se cada vez mais o segmento mais volumoso na indústria dos adesivos, devido à fácil aplicabilidade, e ao seu custo não ser elevado, quando comparadas com outros modelos concorrentes. Por outro lado, a nível ambiental, como as colas termofusíveis contêm reduzidas, ou nulas, quantidades de solventes, não ocorre a emissão destes compostos para a atmosfera, nem os gastos adicionais com a sua adição na formulação da cola.

Estes adesivos são materiais viscoelásticos, cujas propriedades mecânicas são fundamentais na avaliação do seu desempenho, tais como a adesão, coesão, pegajosidade e estabilidade térmica e processabilidade. Recorrendo à análise reológica, estes parâmetros podem ser avaliados, quantitativamente ou através de comparações entre amostras de diferentes colas.

Esta dissertação tem como objetivo operacionalizar o reómetro Ares-G2 recentemente adquirido pela Colquímica Adhesives, e estudar quais os testes que são aplicáveis e relevantes à indústria das colas termofusíveis. Deste modo, foram realizados testes em modo oscilatório, em escoamento e de fluência. Os testes oscilatórios permitiram efetuar um estudo mais detalhado da estrutura das amostras, através de varrimentos de amplitude de deformação, de frequência, e de rampas de temperatura; por outro lado, os testes em modo de escoamento permitiram um estudo mais aprofundado da viscosidade de corte da cola, permitindo que esta seja analisada em função da taxa de corte em condições isotérmicas ou não, e em estado estacionário e não-estacionário. Adicionalmente, realizaram-se testes de fluência com vista a criar um teste mais rápido capaz de prever o comportamento das colas nos testes de fluência que a empresa de acolhimento já realiza, criando uma análise de elasticidade para distinguir as amostras numa escala comparativa. Usando transformações reológicas, foi possível prever o comportamento das várias amostras analisadas para dois aplicadores distintos usando o princípio da sobreposição Tempo-Temperatura e a regra de Cox-Merz.

Este estudo mostra que o uso de reómetros, como o Ares-G2, permite monitorizar o comportamento das colas, facilitando a previsão do desempenho destas após a sua aplicação.

Palavras Chave: Reologia, colas termofusíveis, desempenho após aplicação

Abstract

Hot melt adhesives are becoming the largest volume segment of the adhesive industry, partly because of the ease of application, and their relatively low cost, when compared to other types of adhesives. Another benefit arises from the environmental point of view, since hot melt adhesives have little to no organic solvents on their composition, there are little emissions to the atmosphere, and their cost is greatly reduced.

This type of adhesives are viscoelastic materials, and their mechanical properties are key to evaluate their performance, such as the adhesive and cohesive strength, their tackiness and thermal stability. Through rheological testing such parameters can be evaluated, quantitatively, or by means of comparison between different samples.

The main goal of this dissertation is to operationalize the Ares G2 rheometer recently acquired by Colquímica Adhesives, and determine which of the available tests are applicable and relevant to the hot melt industry. Several tests were performed, including oscillatory, flow and step inputs, and their responses were studied. Oscillatory tests were the most useful when studying the inner structure of the sample, and the tests performed ranged from time dependent, to strain and frequency sweeps, and temperature ramps. On the other hand, flow tests allowed a better understanding on how viscosity changes and responds, by studying its shear rate dependency, under isothermal conditions, in stationary and non-stationary states, and its temperature dependency. Additionally, step tests were performed, such as creep tests, in an effort to create a test that is able to predict how a sample responds in a quicker way than the ones already performed by the company, and to evaluate the elasticity of each sample, in order to be able to distinguish in a comparative scale, from more elastic to the less elastic. Through rheological transformations it was possible to create an accurate prediction of how different samples would behave when being extruded from two different applicators. This analysis was made by employing the Time-Temperature Superposition and the Cox-Merz rule.

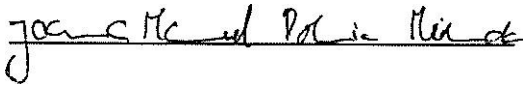
This work shows that rheometers, such as the Ares G-2 model, are suitable to monitor the hot melts' behaviour, facilitating their performance prediction post application.

Key words: Rheology, hot melt adhesives, post application performance

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 8 de Fevereiro de 2021



(Joana Manuel Polónia Miranda)

Índice

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 1

1.2 Apresentação da Empresa 1

1.3 Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho 2

1.4 Organização da Tese 2

2 Contexto e Estado da Arte 3

2.1 Caracterização de fluidos 3

2.2 Adesivos sensíveis à pressão 3

2.3 Caracterização de colas através da reologia 5

2.3.1 Força Axial 6

2.3.2 Análise dinâmica de temperaturas 6

2.3.3 Princípio da Sobreposição Tempo-Temperatura 8

2.3.4 Tempo de presa 9

2.3.5 Tempo aberto 9

3 Materiais e métodos 11

3.1 Ensaios Oscilatórios 13

3.1.1 Varrimento de frequência oscilatório 15

3.1.2 Varrimento de deformação oscilatória 16

3.1.3 Rampa de temperatura oscilatória 16

3.2 Ensaios de escoamento 17

3.3 Ensaios de fluência 18

4 Resultados e Discussão 19

4.1 Rampa oscilatória de temperatura 19

4.1.1 Região Viscoelástica Linear 19

4.1.2 Ajuste da deformação em função da temperatura 22

4.1.3 Frequência angular 24

4.1.4 Taxa de variação de temperatura 25

4.1.5 Análise gráfica 28
4.2 Teste de pegajosidade 32
4.3 Extrusão da cola 35
4.4 Ensaios de fluência 42
5 Conclusões 46
6 Avaliação do trabalho realizado 48
6.1 Objetivos Realizados 48
6.2 Apreciação Final 48
7 Referências 49
Apêndice A – *Software* TRIOS 51
A.1 Teste de pegajosidade 51
A.2 Testes Oscilatórios 51
A.3 Testes de escoamento 53
A.4 Testes de fluência 54
..... 54
A.5 Sobreposição Tempo Temperatura 55
Apêndice B – Validação TTS 58
Apêndice C – Comparação viscosímetro e reómetro 63
Apêndice D – Rampas de Temperatura 66
Apêndice E – Ensaios de fluência 71

Lista de Figuras

Figura 1 - Falha de coesão e adesão entre adesivo e substrato 6

Figura 2 – Representação típica das curvas G', G'' e tg(δ) em função da temperatura 7

Figura 3 – Reómetro ARES-G2 11

Figura 4 – Geometrias utilizadas 12

Figura 5 - Ilustração do ângulo de fase para materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos 14

Figura 6 – Relação entre os módulos de armazenamento e perdas, módulo complexo e o ângulo de fase 15

Figura 7 – Representação gráfica dos varrimentos de amplitude a diferentes temperaturas da amostra A 20

Figura 8 - Varrimentos de amplitude para as colas A, B, C e D efetuados 23 ºC 21

Figura 9 - Representação gráfica de varrimentos de amplitude para as colas A, B, C e D efetuados 180 ºC 21

Figura 10 - Rampa de temperatura de arrefecimento sem ajuste de deformação da cola A, realizada a 6 ºC·min^{-1} e ω = 6,3 rad·s^{-1} 22

Figura 11 - Rampa de temperatura de arrefecimento com ajuste de deformação da cola A, realizada a 6 ºC·min^{-1} e ω = 6,3 rad·s^{-1} 23

Figura 12 – Variação da deformação oscilatória em rampas de temperatura do mesmo ciclo, composto por dois arrefecimentos de temperatura e um aquecimento 23

Figura 13 – Avaliação da influência da frequência angular através da análise dos módulos de armazenamento da cola A, medidos em duas rampas de temperatura de arrefecimento a diferentes frequências angulares 25

Figura 14 – Avaliação da histerese entre os módulos de armazenamento da cola A de uma rampa de arrefecimento e de aquecimento, com uma taxa de arrefecimento de 1 ºC·min^{-1} 26

Figura 15 - Avaliação da histerese entre os módulos de armazenamento da cola A de uma rampa de arrefecimento e de aquecimento, com uma taxa de arrefecimento de 6 ºC·min^{-1} 26

Figura 16 – Análise da influência da taxa de arrefecimento na tg(δ) em duas rampas de arrefecimento da cola A, efetuadas a ω = 6,3 rad·s^{-1} com ajuste de deformação, de T = 110 ºC até T = 0 ºC 27

Figura 17 – Análise da influência da taxa de arrefecimento nos cruzamentos dos módulos de armazenamento e perdas para a cola A, através de duas rampas de arrefecimento efetuadas a ω = 6,3 rad·s^{-1} com ajuste de deformação, de T = 110 ºC a 0 ºC. 27

Figura 18 – Comparação de três rampas de variação de temperatura sucessivas da cola A, um arrefecimento de T = 110 ºC a 0 ºC, seguido de um aquecimento até T = 110 ºC, e um novo arrefecimento até T= 0 ºC 28

Figura 19 – Influência da temperatura módulo de armazenamento numa rampa de arrefecimento para as amostras A, B, C e F, efetuadas a ω = 6,3 rad·s^{-1} com ajuste de deformação, de T = 110 ºC até T = 0 ºC 29

Figura 20 - Influência da temperatura na tg(δ) numa rampa de arrefecimento para as amostras A, B, C e F, efetuadas a ω = 6,3 rad·s^{-1} com ajuste de deformação, de T = 110 ºC até T = 0 ºC..... 29

Figura 21 - Módulos de armazenamento e perdas durante uma rampa de arrefecimento das colas B e D, evidenciando as diferenças entre uma amostra cristalina e uma amorfa 31

Figura 22 – Avaliação da pegajosidade para as colas A, B e D 33

Figura 23 – Exemplo de uma curva de escoamento da cola A a 120 ºC 35

Figura 24 – Módulos de armazenamento e perdas obtidos através dos varrimentos de frequência para várias temperaturas 36

Figura 26 – Curva mestra do módulo de perdas da cola A para a temperatura de referência, T_{ref} = 150 ºC 37

Figura 25 – Curva mestra do módulo de armazenamento da cola A para a temperatura de referência de 150 ºC 37

Figura 27 – Ajuste dos fatores de translação pela lei de Arrhenius 38

Figura 28 – Curva de viscosidade da cola A a 150 ºC obtida através do princípio de sobreposição tempo-temperatura e posterior aplicação da regra de Cox-Merz 39

Figura 29 – Análise da aplicabilidade do princípio de sobreposição tempo-temperatura e regra de Cox-Merz para o aplicador slot 40

Figura 30 - Análise as aplicabilidade do princípio de sobreposição tempo-temperatura e regra de Cox-Merz para o aplicador *spray* 41

Figura 31 – Evolução temporal da suscetibilidade mecânica para duas colas de elásticos 42

Figura 32 – Ensaio de fluência da cola A com uma tensão de 10 Pa durante e respetivo período de relaxação 43

Figura A.1 – Sequência de testes na avaliação da pegajosidade 51

Figura A.2 - Exemplo do teste de varrimento de amplitudes a 23 ºC 51

Figura A.3 – Exemplo do teste de varrimento de frequência a 20 ºC 52

Figura A.4 -Sequência de testes para realizar rampa de arrefecimento com ajuste de deformação 52

Figura A.5 – Exemplo de teste de rampa de escoamento..... 53

Figura A.6 – Exemplo de teste de rampa de temperaturas em escoamento 53

Figura A.7 – Exemplo de teste de varrimento de taxas de corte 53

Figura A.8 – Passo condicionante para realizar testes de fluência 54

Figura A.9 – Exemplo de teste de fluência 54

Figura A.10 - Primeiro passo para realizar a sobreposição tempo-temperatura 55

Figura A. 11 – Software cria uma nova aba TTS 55

Figura A.12 – Configuração da curva mestra 55

Figura A.13 – Curva mestra em função da frequência angular 56

Figura A.14 – Aba das ferramentas com e transformações reológicas 56

Figura A.15 – Curva final de viscosidade em função da taxa de corte 57

Figura B.1 – Análise da aplicabilidade da cola B em *spray* 58

Figura B.2 – Análise da aplicabilidade da cola B em *slot* 59

Figura B.3 – Análise da aplicabilidade da cola C em *spray* 59

Figura B.4 – Análise da aplicabilidade da cola C em *slot* 60

Figura B.5 – Análise da aplicabilidade da cola D em *spray* 60

Figura B.6 – Análise da aplicabilidade da cola D em *slot* 61

Figura B.7 – Análise da aplicabilidade da cola E em *spray* 61

Figura B.8 – Análise da aplicabilidade da cola E em *slot* 62

Figura B.9 – Análise da influência da adição do fator b_T nas colas bloco polímero, sendo que para a curva G' sem ajuste b_T esta toma sempre o valor de 1, e com o ajuste varia conforme a temperatura de cada varrimento 62

Figura C.1 – Análise da influência da temperatura inicial do teste, T = 120 ºC ou T = 180 ºC, na comparação da curva de viscosidade da cola A obtida no reómetro e obtida através do viscosímetro .. 63

Figura C.2 – Análise da influência da taxa de aquecimento na viscosidade da cola A lida do reómetro e comparação com a curva de viscosidade obtida para a mesma cola no viscosímetro 64

Figura C. 5 - Comparação das curvas de viscosidade da cola D obtidas através de uma rampa de aquecimento em modo de escoamento no reómetro com os valores obtidos no viscosímetro 65

Figura C.4 - Comparação das curvas de viscosidade da cola C obtidas através de uma rampa de aquecimento em modo de escoamento no reómetro com os valores obtidos no viscosímetro 65

Figura C. 3 - Comparação das curvas de viscosidade da cola B obtidas através de uma rampa de aquecimento em modo de escoamento no reómetro com os valores obtidos no viscosímetro 65

Figura D.1 – Arrefecimento da cola A com ω = 6,3 rad·s^{-1} com ajuste de temperaturas, no maior intervalo de temperatura estudado, de T = 180 ºC a 0ºC 66

Figura D. 2 – Ciclo de temperaturas da cola A, a iniciar num arrefecimento de T = 110 ºC a 0 ºC, seguido de uma rampa de aquecimento até T = 110 ºC, com ajuste de deformação, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1} 67

Figura D.3 - Ciclo de temperaturas da cola B, a iniciar num arrefecimento de T = 110 ºC até 0 ºC, seguido de uma rampa de aquecimento até T = 110 ºC, com ajuste de deformação, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1} 67

Figura D.4 - Ciclo de temperaturas da cola C, a iniciar num arrefecimento de T = 110 ºC a 0 ºC, seguido de uma rampa de aquecimento até T = 110 ºC, com ajuste de deformação, efetuada a ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1} 68

Figura D.5 - Ciclo de temperaturas da cola D, a iniciar num arrefecimento de T = 110 ºC a 0 ºC, seguido de uma rampa de aquecimento até T = 110 ºC, com ajuste de deformação, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}..... 68

Figura D. 6 – Rampa de arrefecimento da cola A de T = 180 ºC a 110 ºC, com deformação constante de 100 %, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}..... 69

Figura D.7 - Rampa de arrefecimento da cola B de T = 180 ºC a 110 ºC, com deformação constante de 100 %, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}..... 69

Figura D. 8 - Rampa de arrefecimento da cola C de T = 180 ºC a 110 ºC, com deformação constante de 100 %, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}..... 70

Figura D. 9 - Rampa de arrefecimento da cola C de T = 180 ºC a 110 ºC, com deformação constante de 100 %, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}..... 70

Figura E.1 – Avaliação da influência de uma rampa de temperatura como preparação da amostra na deformação durante um teste de fluência 71

Figura E.2 - Análise da deformação resultante de testes de fluência a 40 Pa durante 300 s das colas A, B, C e D 72

Figura E.3 – Análise da deformação recuperável durante o período de relaxação para as colas A, B, C e D, após estarem sob uma tensão de 40 Pa durante 300 s 72

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Valores T_g, T_m, $tg(\delta)_{min}$, $tg(\delta)_{max}$ e G'_{min} para diferentes colas 29

Tabela 2 – Valores ótimos para a realização de rampas de arrefecimento..... 32

Tabela 3 – Valores obtidos para a pegajosidade e energia de rutura para três amostras 34

Tabela 4 - Valores ótimos para a realização da avaliação da pegajosidade 34

Tabela 5 – Comparação dos valores de elasticidade em ensaios de alongamento e teste de fluência ... 44

Notação e Glossário

a_T	Fator de translação	
b_T	Fator de translação	
c_1	Primeira constante de ajuste da correlação WLF	
c_2	Segunda constante de ajuste da correlação WLF	K
G'	Módulo de armazenamento	Pa
G''	Módulo de perdas	Pa
G^*	Módulo complexo	Pa
h	Distância entre pratos	m
J	Suscetibilidade mecânica	Pa^{-1}
J_d	Suscetibilidade atrasada	Pa^{-1}
J_o	Suscetibilidade elástica	Pa^{-1}
K_γ	Coeficiente de deformação	
K_σ	Coeficiente de tensão	m^{-3}
r	Raio da geometria	m
t	Tempo	s
T_g	Temperatura de transição vítrea	ºC
T_m	Temperatura de fusão	ºC
v_x	Velocidade	$m \cdot s^{-1}$

Letras gregas

γ	Deformação	%
$\dot{\gamma}$	Taxa de corte	s^{-1}
γ_c	Deformação crítica	%
γ_0	Deformação inicial	%
γ_r	Deformação recuperável	%
δ	Ângulo de fase	rad
ε	Deformação extensional	%
η	Viscosidade aparente	Pa·s
η^*	Viscosidade complexa	Pa·s
η_0	Viscosidade zero	Pa·s
θ	Defleção angular do motor	rad
μ	Viscosidade	Pa·s
τ	Tensão de corte	Pa
τ_0	Tensão inicial	Pa
σ	Tensão normal	Pa
ψ	Função de fluência	
ω	Frequência angular	$rad \cdot s^{-1}$

Índices

*	variável adimensional

Lista de Siglas

LVEr	Linear Viscoelastic region
PO	Poliolefinas
PSA	Pressure Sensitive Adhesive
SAOS	Small Amplitude Oscillation Shear
SBC	Styrene Block Co-polymer
SBS	Styrene – Butadiene - Styrene
SIS	Styrene – Isoprene - Styrene
TTS	Time Temperature Superposition
WLF	William–Landel-Ferry

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Este trabalho incide na operacionalização de um reómetro Ares-G2, produzido pela TA Instruments, recentemente adquirido pela empresa Colquímica Adhesives, e posterior estudo de colas produzidas na Colquímica Adhesives, com vista a maximizar as potencialidades do reómetro nas atividades da empresa.

As colas termofusíveis surgem cada vez mais como a escolha de eleição. Para além das vantagens que apresentam a nível económico, permitem aliar o seu bom desempenho à diminuição de compostos orgânicos voláteis na sua constituição, e consequente redução das emissões para a atmosfera, criando outro ponto vantajoso a nível ambiental.

A reologia aplicada a colas termofusíveis não é frequentemente utilizada, ainda menos com a precisão que o reómetro utilizado consegue obter. As análises efetuadas permitem a caracterização das colas a um nível mais minucioso do que o conhecimento anterior, e a presente dissertação deve-se à importância desta nova ferramenta para a empresa de acolhimento.

A realização deste projeto visa a avaliação da importância de cada ensaio possível de efetuar no reómetro para a indústria das colas, a caracterização das mesmas, e criar metodologias que permitam ser usadas para todas as bases químicas produzidas na empresa. As análises referidas permitem avaliar características como a coesão, adesão, pegajosidade, fases de transição em função da temperatura, e resistência a deformações e tensões. No entanto, devido às características viscoelásticas das amostras estudadas, aliado ao facto de que as suas formulações incluem uma mistura de vários componentes, algumas das premissas que existem na literatura nem sempre se encontram verificadas o que também é importante avaliar.

1.2 Apresentação da Empresa

O desenvolvimento deste trabalho efetuou-se na empresa Colquímica Adhesives no seguimento da aquisição de um novo equipamento, o reómetro ARES-G2.

A Colquímica Adhesives é uma empresa vocacionada para a produção e desenvolvimento de colas. Fundada em 1953, foi a primeira empresa em Portugal a produzir colas com base aquosa, passando para a produção de colas termofusíveis na década de 1970, nas quais acabou por se especializar.

Atualmente, a empresa é uma das maiores produtoras de colas termofusíveis a nível mundial, e está presente em vários setores, sendo o seu mercado alvo as indústrias relacionadas com produtos de higiene pessoal, embalagem, e montagem de produtos.

Este trabalho desenrolou-se, especificamente, no departamento de Investigação e Desenvolvimento da Colquímica Adhesives.

1.3 Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho

Durante a realização desta dissertação, o trabalho esteve diretamente relacionado com a monotorização do reómetro, a execução dos testes, o estudo da resposta obtida, e a criação de uma ponte entre os testes realizados, e os respetivos resultados, com as respostas de testes análogos, realizados noutros equipamentos da empresa.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos, sendo que no primeiro capítulo encontra-se o enquadramento e os principais objetivos deste trabalho.

O segundo capítulo descreve o estado da arte científico e tecnológico, encontrando-se subdividido em três subcapítulos: a caracterização e diferenciação de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos, nestes último onde se inserem as colas termofusíveis; uma breve caracterização dos materiais estudados; testes reológicos atualmente realizados na indústria.

No terceiro capítulo são descritos os principais testes que se podem realizar no equipamento, encontra-se divido em quatro partes: uma breve explicação dos conceitos bases da reologia; seguido de três secções que caracterizam os testes oscilatórios, em escoamento e em degrau.

De seguida encontram-se os resultados obtidos para os ensaios mais relevantes durante a otimização, onde se encontram discriminados os estudos de cada parâmetro experimental, e a análise de resultados.

Os capítulos cinco e seis correspondem às conclusões gerais de todo o projeto, e à avaliação do trabalho desenvolvido ao longo do mesmo.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Caracterização de fluidos

Um fluido é um material que se deforma continuamente quando submetido a uma tensão de corte. Deste modo, fluidos englobam líquidos, gases, e sólidos plásticos. Os fluidos dividem-se em duas grandes categorias: Newtoniano e não-Newtoniano. Para fluidos Newtonianos a viscosidade é independente da taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, que corresponde ao gradiente de velocidade segundo a direção perpendicular ao escoamento, y:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy} \tag{1}$$

Para fluidos Newtonianos é válida a lei de Newton de viscosidade, que relaciona a tensão de corte, τ, com a taxa de deformação:

$$\tau = \mu\dot{\gamma} = \mu\frac{dv_x}{dy} \tag{2}$$

em que μ representa a viscosidade de corte, dependente da temperatura e da pressão e independente da tensão de corte aplicada.

Por outro lado, nos fluidos não-Newtonianos a viscosidade depende da taxa de deformação aplicada:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{3}$$

designando-se $\eta(\dot{\gamma})$ por viscosidade aparente do fluido. Dentro destes, pode-se fazer uma subdivisão em três grupos conforme o seu comportamento reológico: fluidos com comportamento independente do tempo de aplicação da tensão, com comportamento dependente do tempo da tensão e fluidos viscoelásticos (Campos, 2017). É dentro deste último grupo que se inserem os adesivos sensíveis à pressão, os fluidos que foram estudados ao longo deste trabalho.

2.2 Adesivos sensíveis à pressão

Um adesivo pode ser definido como um material que permite ligar dois substratos e que oferece resistência à separação dos mesmos. Deste modo, é possível observar a utilização de adesivos ao longo da história da humanidade, embora na pré-história os materiais não tivessem a tecnologia de hoje em dia associada à sua produção e aplicação, nem tão pouco a estrutura e componentes da atualidade. O propósito com que esta técnica nasceu, no entanto,

permanece inalterado. O fenómeno da coesão e adesão, é observado na natureza. Por exemplo, pássaros a construírem os seus abrigos com lama e outros materiais da natureza, e da mesma maneira o Homem começou a construir as suas habitações com materiais que permitissem que esta ficasse mais coesa e robusta. Com a evolução do Homem, a ciência evoluiu, e estes materiais aderentes passaram de naturais a sintéticos (Pizzi & Mittal, 2003).

Os adesivos têm como base fenómenos de adesão e de coesão. A adesão é a atração entre duas superfícies, resultante de forças intermoleculares entre elas. Por outro lado, a coesão apenas envolve forças intermoleculares de uma substância. Ou seja, uma falha de coesão resulta numa quebra no interior do adesivo, enquanto que uma falha de adesão ocorre entre o adesivo e o substrato ao qual se encontra ligado (Pizzi & Mittal, 2003).

Dentro dos adesivos existem várias classes de diferentes tipos, que podem ser classificados pela base polimérica, funcionalidade do polímero, forma final que toma, família química caracterizante, e tipo funcional. Este estudo foca-se nos adesivos sensíveis à pressão (PSAs – *Pressure Sensitive Adhesives*), que são produtos que aderem a superfícies imediatamente após a aplicação de pequenas pressões (Pizzi & Mittal, 2003).

Os PSAs podem ser classificados pelos componentes que os constituem (acrílico, silicone, base de borracha) e pelo seu estado (solução de solventes orgânicos, emulsões, sólidos (termofusíveis) e soluções aquosas). Os adesivos estudados foram unicamente os termofusíveis, termoplásticos, não voláteis, que são aquecidos até à sua temperatura de fusão aquando da aplicação ao substrato. O processo de adesão é maioritariamente mecânico, e dá-se após a solidificação do mesmo (Pizzi & Mittal, 2003).

Os adesivos termofusíveis têm grandes vantagens sobre outros tipos de adesivos, principalmente por necessitarem apenas de uma aplicação inicial de pressão para apresentar o efeito permanente de adesão, não usam solventes nocivos à saúde humana, e, dependendo da sua formulação, podem oferecer uma boa resistência química e à água. Os termofusíveis também têm como vantagem um menor custo, pois simplifica o processo de produção e é menos impactante na poluição (Anton Paar, 2003).

A formulação do adesivo deve ter em conta a sua finalidade, uma vez que componentes diferentes conferem propriedades finais diferentes, que podem ser mais indicadas para substratos específicos. As propriedades ótimas de um adesivo resultam de uma compatibilidade total entre todos os seus constituintes, sendo a formulação básica uma base polimérica, uma resina, cera (ou óleo) e antioxidante.

Os polímeros são o corpo dos termofusíveis e, geralmente, os restantes componentes tem como principal função alterar as propriedades deste, de modo a melhorar a afinidade com o substrato. Assim, são responsáveis por propriedades como a coesão e flexibilidade, mas

aumentam a viscosidade da cola. Os polímeros mais utilizados são a borracha natural, co-polímeros em bloco de estireno (SBCs), nomeadamente SBS (estireno-butadieno-estireno) e SIS (estireno-isopreno-estireno), poliolefinas (PO), e acrílicos (Paul, 2011).

As resinas baseiam-se em moléculas amorfas de baixo peso molecular, com temperatura de transição vítrea elevada, de origem natural ou derivadas do petróleo. Frequentemente são o componente maioritário, e são responsáveis pela adesão a altas temperaturas, e facilitam o espalhamento do adesivo (Pizzi & Mittal, 2003).

As ceras e óleos têm como principal função ajustar o tempo aberto (tempo entre a aplicação e a utilização em que a cola ainda adere), reduzem a viscosidade e aumentam a resistência ao calor (Paul, 2011).

Por fim, os antioxidantes são utilizados em pequenas quantidades, e têm como principal função minimizar a degradação do adesivo durante o armazenamento e evitar que este se degrade durante a produção, ou no interior dos tanques necessários à aplicação que se encontram a elevadas temperaturas (Paul, 2011).

Atualmente, os adesivos são vastamente aplicados em produtos de higiene e da área de medicina, como em fraldas e pensos higiénicos, em mobiliário e na área da embalagem, como no fecho de caixas, e até mesmo nas capas de livros.

2.3 Caracterização de colas através da reologia

A reologia é cada vez mais popular na avaliação do desempenho de PSAs e na resolução de problemas relacionados com a formulação dos mesmos. Inicialmente, a reologia foi aplicada na avaliação da viscosidade, e na sua dependência com diversos fatores, como o tempo, temperatura e taxa de corte, visto que a viscosidade é uma propriedade extremamente importante no processo de espalhamento e aplicação.

Como referido anteriormente, a reologia é útil na avaliação do comportamento viscoelástico das colas. Por exemplo, pode ser estudada a janela de temperaturas de aplicação através de um teste de varrimento de temperaturas dinâmico; testes de varrimento de frequência dinâmicos permitem relacionar propriedades como a pegajosidade e a resistência à descolagem, que caracterizam o desempenho do adesivo; testes de fluência podem prever o comportamento de escoamento do adesivo em temperaturas mais baixas, sendo útil para prever o que acontece após a aplicação, e em condições de armazenamento.

Os parâmetros mais importantes para avaliar a performance do PSA incluem a pegajosidade e a resistência ao descolamento. (Chen, 2017).

2.3.1 Força Axial

A medição da pegajosidade pode ser analisada num reómetro de corte, e baseia-se no valor máximo de força que é necessária exercer para descolar as geometrias que detêm a amostra. Essa força é então definida como a pegajosidade da amostra.

Os resultados diferem dependendo das forças que predominam no teste. Se a força na interface é superior às forças de coesão, a quebra irá ocorrer entre as camadas do adesivo; por outro lado, as forças de coesão podem-se sobrepor às da interface, pelo que a descolagem irá ser entre a interface do prato que detém a amostra, e a amostra. No entanto, caso as forças se encontrem bem equilibradas, os resultados podem ser uma mistura dos descritos anteriormente. Os diferentes tipos de falha, adesiva e coesiva, encontram-se ilustrados na figura 1.

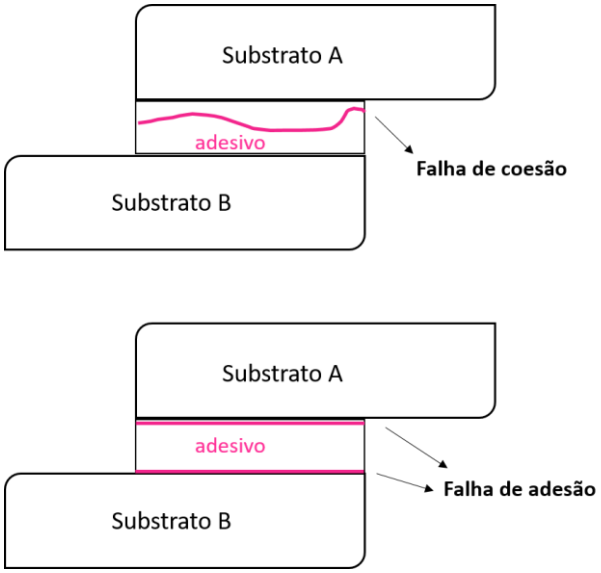


Figura 1 - Falha de coesão e adesão entre adesivo e substrato

No entanto, nestes testes não são apenas as propriedades mecânicas do adesivo que são necessárias equacionar num estudo posterior, pois as forças de adesão são altamente dependentes das propriedades do substrato a que se encontram ligadas (Chen, 2017; Franck, 2005).

2.3.2 Análise dinâmica de temperaturas

Este teste é dos mais amplamente utilizados, pois fornece informação das propriedades mecânicas do adesivo em função da temperatura. Este ensaio é conduzido num intervalo alargado de temperaturas, sendo possível observar as fases de transição físicas da amostra, e avaliar o comportamento do adesivo desde temperaturas altas, como as temperaturas de

aplicação, a temperaturas abaixo da temperatura ambiente, que podem reproduzir possíveis condições de armazenamento.

Tipicamente, representam-se tg(δ), G' e G'' em função da temperatura, e é através da forma destas curvas que é possível determinar certos pontos característicos do comportamento das amostras. Um exemplo dos resultados obtidos durante um teste de oscilatório de temperaturas encontra-se representado na figura 2.

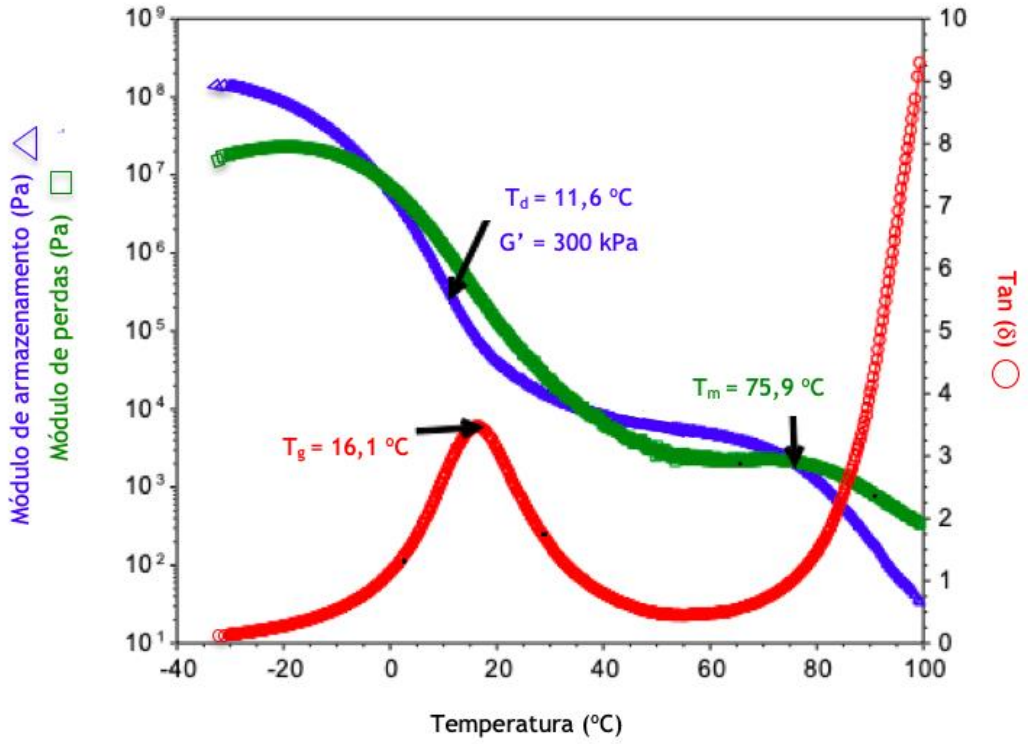


Figura 2 – Representação típica das curvas G', G'' e tg(δ) em função da temperatura

Deste modo, é possível determinar a temperatura de transição vítrea, T_g, abaixo da qual a amostra se torna dura e frágil. Esta temperatura é retirada do pico da curva da tangente do ângulo de fase. A T_m, temperatura de fusão, é também possível determinar graficamente, como sendo o primeiro ponto em que as curvas dos módulos de armazenamento e de perdas se cruzam, em ordem decrescente de temperatura. Para temperaturas acima de T_m considera-se que o adesivo flui, como um líquido, perdendo a sua força de adesão.

As regiões características das colas podem ser categorizadas em três regiões e são delimitadas pelas temperaturas de fusão e de transição vítrea, e denominam-se por região vítrea, patamar borrachoso, e região de fluidez; deste modo, cada região contém informação específica para o desempenho do PSA. A região vítrea é toda a região abaixo de T_g, e apresenta uma pegajosidade baixa devido ao baixo grau de flexibilidade e mobilidade molecular. Entre T_g e T_m encontra-se o patamar borrachoso, cujo declive depende do grau de cristalinidade da

amostra. Por fim, acima de T_m a amostra encontra-se fluída, e considera-se que não apresenta coesão molecular (Luth, 2016).

Estes patamares podem estar bem delimitados, caso ocorra de facto o cruzamento das curvas dos módulos, mas este comportamento depende da estrutura cristalina da amostra analisada. Caso a amostra seja amorfa, não é expectável que os módulos se cruzem, pelo que os patamares são delimitados em função do declive das curvas, tornando-se menos precisos (Menard & Menard, 2015).

2.3.3 Princípio da Sobreposição Tempo-Temperatura

Medições reológicas dinâmicas oferecem uma boa correlação com a força de coesão dos PSAs. Os módulos de armazenamento e perdas, G' e G'' respetivamente, medidos a diferentes frequências encontram-se diretamente relacionados com o desempenho da pegajosidade e com a resistência à descolagem. Como a frequência é o inverso do tempo, essas relações podem ser descritas analogamente no domínio do tempo.

Deste modo, sabe-se que G' medido de baixas a médias frequências, à temperatura de aplicação, pode ser relacionado com a força de coesão da pegajosidade e da resistência ao corte, e que, por outro lado, G' medido a frequências mais altas relaciona-se com a força da resistência à descolagem, pelo que testes efetuados podem permitir obter uma avaliação qualitativa de diferentes adesivos (Chen, 2017).

Outra possível e vantajosa utilização de ensaios oscilatórios cuja variável independente é a frequência, é a existência de uma relação entre o módulo da viscosidade complexa medida em função velocidade angular, $|\eta^*(\omega)|$, com a viscosidade de corte em função da taxa de corte, $\eta(\dot{\gamma})$, de acordo com a regra de Cox e Merz (Menard & Menard, 2015).

No entanto, qualquer reómetro apresenta limitações na frequência máxima que consegue atingir, pelo que pode não ser suficiente para representar certas situações que apresentem taxas de corte mais elevadas e, quanto aos dados das frequências, estes podem demorar horas, ou até mesmo dias, a serem obtidos, o que torna a medição experimental pouco prática, senão impossível. Nestes casos, é aplicada a técnica da sobreposição tempo-temperatura (TTS – *Time-Temperature Superposition*) que torna possível a extensão do intervalo de valores de frequência usando ensaios a diferentes temperaturas. A TTS é uma teoria que se baseia no facto que para materiais simples, reológica e termicamente, as suas propriedades viscoelásticas geradas a diferentes temperaturas são equivalentes às propriedades medidas num período de tempo, ou escala de frequência, mais alargadas. Do mesmo modo, os dados medidos a baixas temperaturas são deslocados para baixas frequências, ou tempos mais longos (Menard & Menard, 2015).

Historicamente, os formuladores de adesivos tiveram que aprender a balançar o tempo de presa destes com a sua capacidade de adesão, uma vez que, tipicamente os adesivos com um tempo de presa mais rápido possuem um fraco poder de adesão. Ao melhorar as propriedades de adesão de adesivos de baixa viscosidade, vai fazer com que o adesivo apresente uma maior tendência ao chamado *cold flow*, isto é, o fluido vai escoar em condições de baixa pressão, e baixas temperaturas. O *cold flow* ao longo do tempo dá origem a características indesejáveis, como a acumulação do adesivo em máquinas e tubagens durante o processamento (Patente Nº EP2694609 B1, 2014).

2.3.4 Tempo de presa

O tempo de presa de uma cola é o tempo necessário para pressionar o substrato e a cola de modo a que colagem seja efetiva. A viscosidade deve ser baixa quando o substrato entra em contacto com a cola, mas deve aumentar substancialmente para minimizar o tempo necessário de adesão entre cola e substrato.

O módulo de armazenamento encontra-se diretamente relacionado com a dureza de um adesivo à temperatura de leitura. Deste modo, ao definir um ponto crítico de G' a partir do qual o adesivo já não adere ao substrato, por estar ou demasiado duro, ou mole, é efetuado um teste, uma rampa de arrefecimento, a iniciar na temperatura de aplicação, que atinja a temperatura ambiente, que permita comparar o tempo que diferentes colas demoram a atingir o valor pré-definido. Submetendo diversas amostras ao mesmo teste, é possível observar qual a que demora mais tempo, sendo que a mais lenta é a que tem um tempo de presa maior (Franck, 1992).

2.3.5 Tempo aberto

Um outro parâmetro caracterizante do desempenho de um adesivo é o tempo aberto, que também pode ser avaliado através da leitura de medições viscoelásticas. Uma cola considera-se “aberta” enquanto é capaz de humedecer e de fluir no substrato. Após o arrefecimento desta, quando uma certa dureza é atingida, em conjunto com a força de coesão, o adesivo deixa de poder ser considerado aberto.

É difícil obter um valor exato do tempo aberto de uma cola, a não ser que que se façam testes experimentais, como por exemplo aplicar cola numa superfície e um substrato no topo, e esperar tempos consecutivamente maiores até que se verifique que a colagem não é eficiente. Estes testes podem tornar-se morosos, e apesar de exatos, gastam uma quantidade elevada de amostras.

De maneira análoga ao feito com o tempo de presa, é possível relacionar o tempo aberto com um valor crítico a partir do qual a cola deixa de ser considerada aberta, correspondendo para as colas termofusíveis ao ponto em que tg(δ) = 1. Ao aplicar as mesmas condições de teste a diferentes colas, a amostra que atingir o ponto crítico a uma temperatura mais elevada, vai ter um tempo aberto mais curto, visto que o teste é um varrimento de temperatura, a começar na temperatura de aplicação, e a diminuir a uma taxa constante (Franck, 1992).

3 Materiais e métodos

O reómetro adquirido pela Colquímica Adhesives, e alvo do presente estudo, é o modelo ARES G2 (TA Instruments), e é considerado como o reómetro rotacional comercial mais avançado na indústria de investigação e desenvolvimento de novos materiais. Este reómetro foi o primeiro equipamento comercializável com um atuador de controlo de deformação, e transdutores de torque, e de força, sendo então capaz de realizar testes independentes de medição das forças de corte e tensão normal (TA Instruments, 2020).



Figura 3 – Reómetro ARES-G2

O reómetro é capaz de realizar diversos tipos de testes, desde ensaios oscilatórios, a testes em degrau, e até ser usado como um extensómetro. No entanto, a possibilidade da realização dos testes é função da geometria que se coloca no equipamento, isto é, da forma da peça em que se coloca a amostra e aplica a tensão. No presente estudo, as geometrias disponíveis eram dois pares de pratos paralelos, com 40 mm e 25 mm de diâmetro. A geometria superior é a geometria estacionária, e é a que aplica tensão, e a inferior, além de ser onde é colocada a amostra, é o prato giratório, que aplica a deformação durante os testes de escoamento e oscilatórios. Na figura 4 encontram-se as geometrias de 40 mm utilizadas no decorrer desta dissertação.

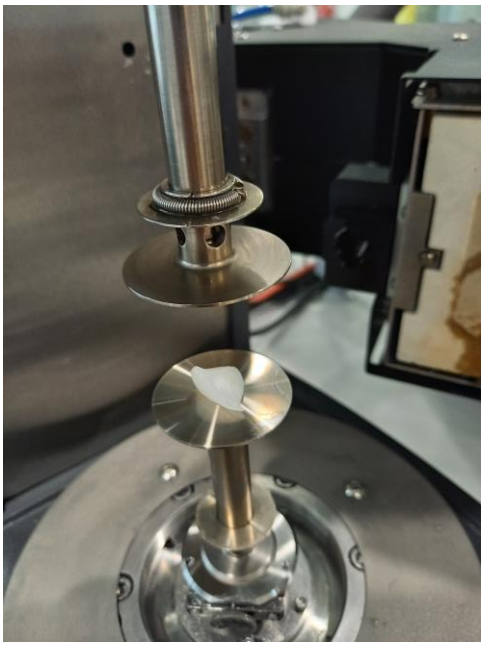


Figura 4 – Geometrias utilizadas

Associado ao reómetro, e utilizado como interface entre o utilizador e o equipamento, existe o *software TRIOS*, também desenvolvido pela TA Instruments. É através do software que são selecionados os testes a efetuar, as condições dos mesmos, e a leitura dos resultados, bem como posteriores análises aos dados obtidos que o *software* permita efetuar, e transformações reológicas adequadas, por exemplo de um teste oscilatório, obter outras funções materiais.

Os materiais viscoelásticos, como referido anteriormente, são fluidos não-Newtonianos, e são caracterizados pela sua dualidade comportamental, pois têm simultaneamente características de fluidos e de sólidos, isto é, viscosas e elásticas.

Os ensaios reológicos permitem medir diretamente as propriedades viscoelásticas de um material, permitindo obter uma correlação entre estas e o seu comportamento na aplicação e uso. A reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria, e é dominada pela análise do comportamento dos escoamentos de fluidos complexos como polímeros, alimentos, sistemas biológicos, emulsões e outros compostos.

A viscoelasticidade tem origem nas interações entre componentes no fluido, como cadeias poliméricas, e é estudada submetendo uma amostra a uma tensão, observando-se a sua resposta. Esta tensão de corte é uma força de corte por unidade de área, e a resposta é geralmente medida através da deformação que a amostra sofre, γ, ou a taxa de deformação. No que toca à deformação, há dois tipos diferentes, dependendo da direção da tensão que a origina. Deste modo, tensões de corte (cisalhamento), τ dão origem a deformações de corte, γ, sendo relevantes por exemplo em escoamentos ao longo de uma tubagem. As tensões

normais, σ, resultam em deformações extensionais, ε, que como o nome indica surgem em testes extensionais, de compressão ou tensão. Contudo, os fluidos viscoelásticos também geram tensões normais em escoamentos de corte.

A Lei de Newton da viscosidade descreve o comportamento de corte para fluidos Newtonianos, grupo que os viscoelásticos não se inserem, sendo então reescrita como:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) = \eta\frac{v}{h} \tag{4}$$

onde η é a medida de resistência do fluido, a sua viscosidade aparente, v a velocidade da placa superior e h a distância entre pratos.

Engenheiros e cientistas frequentemente recorrem a ensaios reológicos quando os fluidos não apresentam comportamento Newtoniano.

Deste modo, existem diversas formas para avaliar a resposta a cada estímulo, diferentes testes para estudar de que maneira a alteração de uma variável afeta a resposta, pois para cada teste possível de realizar, existem diversas variáveis possíveis de alterar, como a velocidade de rotação do prato onde se encontra a amostra, a temperatura a que o teste é efetuado, e até se o teste é, ou não, efetuado em condições isotérmicas, permitindo a medição de diferentes funções materiais.

3.1 Ensaios Oscilatórios

Os testes mais comuns na medição das propriedades viscoelásticas são os testes de deformação oscilatória de baixa amplitude (*Small Amplitude Oscillatory Shear - SAOS)*, onde a amostra é colocada entre os dois pratos do reómetro, e é continuamente deformada de forma oscilatória, em torno da sua posição de equilíbrio (Meyer, 2014).

Este movimento pode ser descrito por uma onda sinusoidal, sendo a tensão ou deformação representada no eixo das ordenadas em função do tempo. Num teste em que a tensão é a variável controlada, um movimento oscilatório é aplicado ao prato inferior, e o deslocamento angular resultante é medido, e a deformação é assim calculada:

$$\gamma = \frac{r}{h}\theta = K_\gamma\theta \tag{5}$$

onde γ, é a amplitude da deformação, h a distância entre os pratos, θ a defleção angular do rotor, r a posição radial, e K_γ o coeficiente de deformação.

Por outro lado, quando a variável aplicada é a deformação, o deslocamento angular é controlado, e o torque necessário para causar o deslocamento é medido, a partir do qual se calcula a tensão:

$$\sigma = \frac{2}{\pi \cdot r^3} M = K_\sigma M \tag{6}$$

em que M corresponde ao torque e K_σ a constante de tensão.

O quociente entre a tensão e a deformação, resulta no módulo complexo, G^*, que é uma medida quantitativa da rigidez do material, e resistência à deformação:

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma} \tag{7}$$

Materiais elásticos respondem instantaneamente à deformação imposta, isto é a tensão é proporcional à deformação, estão em fase, δ = 0. Por outro lado, a resposta de um fluido viscoso está relacionada com a taxa a que é deformado, e a tensão e a deformação estão desfasadas 90º. Como os materiais viscoelásticos apresentam propriedades de ambos, respondem com uma combinação da resposta instantânea e da resposta retardada. A resposta elástica vai estar em fase com a força motriz, a deformação, e a resposta viscosa encontra-se desfasada da força motriz. Esta diferença de fases permite a determinação das contribuições viscosa e elástica na rigidez do material, G^*, sendo o ângulo de fase, δ, a medida utilizada (Wilson, 2018).

A figura 5 ilustra o ângulo de fase entre a tensão e a deformação para os comportamentos elástico, viscoso, sendo que o ângulo de fase toma valores de 0 e 90º respetivamente, e o comportamento dos materiais viscoelásticos, que vai apresentar um comportamento intermédio, ou seja, o ângulo de fase vai estar entre 0 e 90º, sendo que 45º marca a interface líquido-sólido, a chamada transição sol-gel.

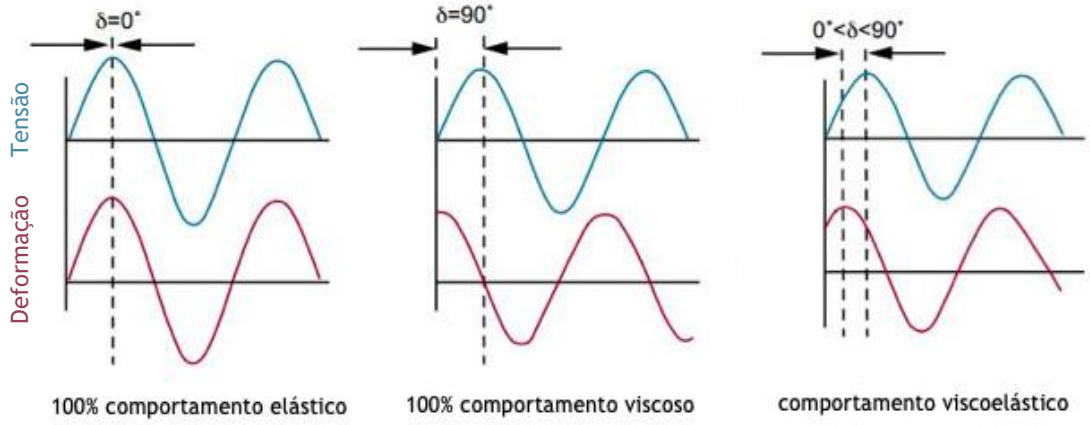


Figura 5 - Ilustração do ângulo de fase para materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos (TA Instruments, 2020)

A relação evidenciada na figura 5 pode ser traduzida através das seguintes equações:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \tag{8}$$

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{9}$$

A contribuição elástica é representada pelo módulo de armazenamento, G', e a contribuição viscosa pelo módulo de perdas, G''. (Malvern Instruments Limited, 2016) Na figura 6, encontram-se ilustradas as relações entre ambos os módulos de perdas e armazenamento com o módulo complexo e o ângulo de fase:

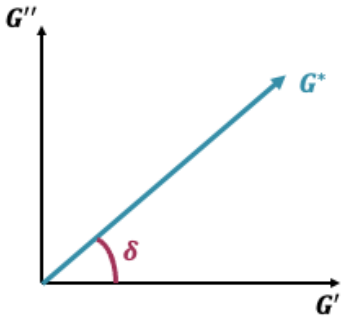


Figura 6 – Relação entre os módulos de armazenamento e perdas, módulo complexo e o ângulo de fase

Através da análise da figura, e recorrendo às relações trigonométricas, são então calculados os módulos:

$$G' = \frac{\sigma}{\gamma}\cos(\delta) \tag{10}$$

$$G'' = \frac{\sigma}{\gamma}\sin(\delta) \tag{11}$$

$$\mathrm{tg}(\delta) = \frac{G''}{G'} \tag{12}$$

$$G^* = \sqrt{(G'')^2 + (G')^2} \tag{13}$$

Por outro lado, também é possível calcular a viscosidade complexa, η^*, recorrendo ao módulo complexo, e à velocidade angular que é imposta no decorrer do teste:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \tag{14}$$

3.1.1 Varrimento de frequência oscilatório

Neste teste a temperatura e a deformação máxima são mantidas constantes, enquanto as propriedades reológicas são medidas e a frequência é variada.

Os varrimentos de frequência são tipicamente medidos num intervalo limitado de 0,1 a 100 rad·s^{-1}, e é através do princípio de sobreposição tempo-temperatura que se consegue aumentar este intervalo, ao fazer varrimentos a diferentes temperaturas.

O comportamento das curvas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ é um bom indicador da estabilidade térmica do material à temperatura analisada e a distribuição da massa molecular da amostra, através da análise de possíveis cruzamentos, e do desempenho da pegajosidade e da descolagem do adesivo (Paroline, 2016).

3.1.2 Varrimento de deformação oscilatória

Nos varrimentos de deformação a frequência e a temperatura são mantidas constantes, e as propriedades viscoelásticas são monitorizadas enquanto a deformação sinusoidal é progressivamente aumentada.

Estes testes são maioritariamente usados na determinação da região viscoelástica linear (*Linear Viscoelastic region – LVEr)*, isto é, a zona em que os módulos de armazenamento e perdas são independentes da amplitude da deformação imposta. Acima duma deformação crítica, γ_c, o comportamento torna-se não linear.

As deformações na LVEr não são destrutivas para a amostra, ou seja, não têm magnitude suficiente para alterar ou corromper a microestrutura do material (Franck, 2013).

3.1.3 Rampa de temperatura oscilatória

Numa rampa de temperatura, como o nome indica, a temperatura é variada linearmente, tipicamente com uma taxa de 4 ou 5 ºC·min^{-1}, a frequência angular é mantida constante, e as temperaturas inicial e final são escolhidas pelo operador, tendo em conta o objetivo do estudo. É também necessário escolher a amplitude da deformação a aplicar, que pode ser constante ou variável, e deve estar dentro da região viscoelástica do material, devem ser escolhidas as condições operatórias de modo a reduzir o ruído na leitura da amostra, mas que tenha a magnitude adequada à temperatura lida.

Tipicamente, representam-se as curvas de tg(δ), G' e G'' em função da temperatura, e através da forma destas é possível determinar certos pontos característicos do comportamento das amostras.

3.2 Ensaios de escoamento

Os testes de escoamento são usados para medir a resistência do material ao escoamento, medindo-se a viscosidade de corte em função da taxa de deformação.

No modo de escoamento, o reómetro aplica diferentes valores de taxas de corte à amostra, tanto em degrau como continuamente, e a tensão resultante é medida, alternativamente aplica-se a tensão de corte e mede-se a taxa de deformação. A viscosidade de corte medida é tipicamente representada em função da taxa de deformação, a temperatura constante, e a sua curva é referida como curva de escoamento.

Para taxas de corte baixas a viscosidade apresenta um patamar inicial, correspondendo à viscosidade a taxa de deformação nula, η_0, equivalente à medida em aparelhos como o viscosímetro a baixas velocidades de rotação. No caso das colas, este patamar é seguido de uma descida, o que significa que o material apresenta um comportamento reofluidificante, o que é crucial no processo de extrusão.

Ao contrário do que acontecia nos testes oscilatórios, em que a geometria inferior oscilava em ambas os sentidos, relógio e contrarrelógio, nos ensaios de escoamento o movimento rotacional é unidirecional, de modo a simular o escoamento entre duas placas. Neste modo, a taxa de corte, $\dot{\gamma}$, é calculada através de:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \tag{15}$$

onde v representa a velocidade à qual se move a geometria e h a altura entre os pratos.

Num teste de rampa de escoamento, a taxa de corte é variada de forma linear, ou logarítmica, crescente ou decrescente, e a tensão de corte é medida ao longo do tempo. A função material de interesse é a viscosidade de corte.

Tipicamente, a rampa de tensão em escoamento é usada para avaliar a tensão de cedência de fluidos estruturados. Estes fluidos comportam-se como sólidos quando estão em repouso, ou quando sujeitos a baixas tensões de corte, e entram em escoamento quando a tensão de corte excede um valor crítico, denominado de tensão de cedência. Quando a tensão de cedência é baixa, o que ocorre às temperaturas de aplicação das amostras estudadas, opta-se por iniciar o teste com taxas de corte altas, e proceder ao seu decréscimo, até se alcançar um patamar constante de tensão de corte.

3.3 Ensaios de fluência

Neste ensaio transitório impõe-se rapidamente uma tensão à amostra, a qual é mantida um tempo longo,

$$\tau(t) = \tau_0 H(t) \tag{16}$$

sendo H(t) a função *Heaviside*, ou seja, igual a zero para tempos inferiores a zero, e igual a um para tempos maiores ou igual a zero.

Durante o ensaio mede-se a deformação crescente da amostra. Neste caso a resposta de um ensaio de fluência é descrita pela suscetibilidade mecânica,

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \tag{17}$$

$$J(t) = J_0 + J_d \cdot \Psi(t) + \frac{t}{\eta_0} \tag{18}$$

sendo J_0 a suscetibilidade elástica, independente do tempo, J_d a suscetibilidade atrasada e $\Psi(t)$ a função fluência, que tende para um para tempos longos e é nula para t = 0.

Num teste de fluência é aplicada uma tensão, e a deformação é medida ao longo do tempo. Durante a fase de fluência a deformação cresce rapidamente até atingir um estado estacionário. Se retirarmos a tensão aplicada, após um certo tempo obtém-se a deformação recuperável, $\gamma_r(t)$, esta é chamada de fase de recuperação, e a energia armazenada no material conduz a deformação para um novo patamar de equilíbrio. Da fase de recuperação é possível inferir a elasticidade do material, sendo que quanto maior a recuperação do material, mais elástico este é (Alvarez et al., 1998).

4 Resultados e Discussão

4.1 Rampa oscilatória de temperatura

A empresa Colquímica Adhesives tinha como objetivo conseguir efetuar ciclos de varrimento de temperatura, que atingissem a temperatura de 0°C, e que conseguissem mostrar as várias transições que um polímero apresenta e que fosse possível obter num mesmo gráfico uma descida de temperaturas, seguida de uma subida, e uma nova descida, sem interromper o teste, e com medições com o menor ruído possível.

Como variáveis a definir, temos a velocidade angular a que o prato oscila, a deformação aplicada à amostra, a taxa de variação de temperatura, e as temperaturas inicial e final.

4.1.1 Região Viscoelástica Linear

De modo a estudar a influência da temperatura na amostra, deve-se minimizar a influência dos restantes parâmetros do teste. Deste modo, é selecionada uma frequência angular, cuja dependência é impossível eliminar, visto que sem a rotação do prato não irá existir leitura. No entanto, a influência da deformação pode ser minimizada, se o teste ocorrer na zona viscoelástica linear, isto é, se a deformação aplicada não for suficiente para alterar a microestrutura da amostra.

Posto isto, foram efetuados testes, no intervalo de temperaturas que iriam englobar o intervalo de temperaturas às quais a rampa de temperatura oscilatória ocorre, e foi definido que existiam dois intervalos importantes a analisar: entre os 180°C e os 110°C, e dos 110°C aos 0 °C. Sendo assim, procedeu-se à realização de varrimentos de amplitude a diversas temperaturas, que cobrem um intervalo desde 180 °C aos 23 °C; na figura 7 encontram-se apresentados os resultados destes testes para a cola A.

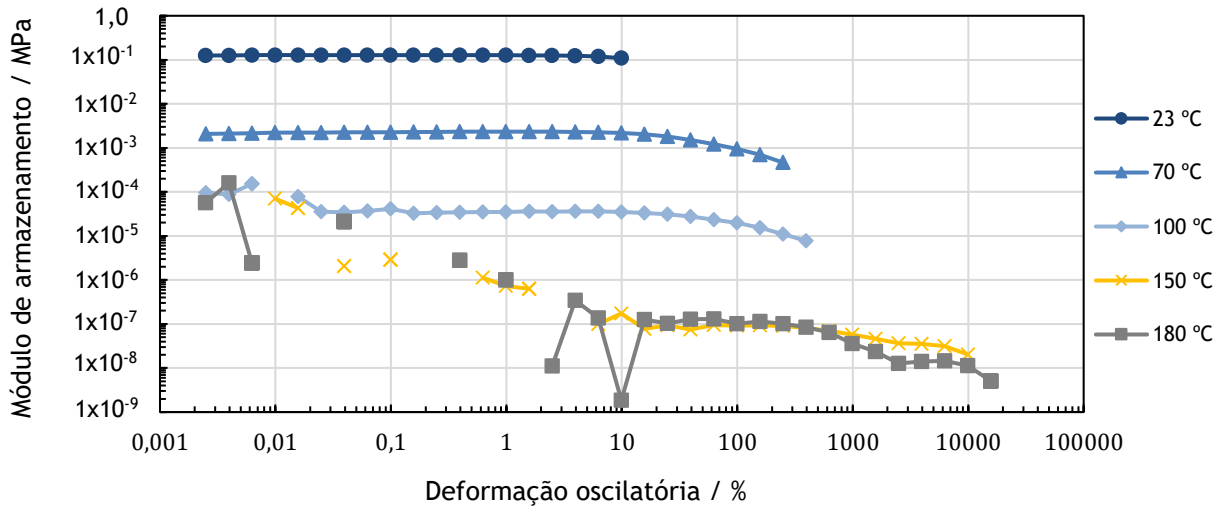


Figura 7 – Representação gráfica dos varrimentos de amplitude a diferentes temperaturas da amostra A

A zona viscoelástica linear corresponde ao intervalo de valores de γ para os quais G' é constante, pelo que analisando a figura 7, é fácil observar que para as temperaturas mais altas essa zona é cada vez menor, e instável, e corresponde a deformações entre os 10 e os 100 %. Por outro lado, a temperaturas mais baixas, o intervalo move-se para deformações significativamente mais baixas, na ordem de 0,01 %, e é cada vez mais estável e com uma maior extensão (Agirre-Olabile et al., 2015).

Por outro lado, também se observa que para temperaturas superiores a 100 °C não existe uma leitura eficaz para deformações baixas, devido ao estado líquido em que a amostra se encontra, pelo que se torna imperativo aplicar deformações acima dos 10 %. O transdutor do reómetro tem um limite mínimo de medição relativa ao torque em modo oscilatório de 0,05 µN·m, valor que, nas medições de deformações mais baixas a 180 e 150 °C, ou não é ultrapassado ou se encontra bastante próximo; esta proximidade ao limite do equipamento causa a instabilidade observada (TA Instruments, 2020).

No entanto, ao aplicar uma deformação de 10 % a 23 °C não só danifica a amostra, como pára o teste devido à rigidez que a cola tem no estado sólido.

Também se observa que não há um valor de deformação que satisfaça a condição de linearidade de G' para todas as temperaturas analisadas, pelo que se infere que não há uma deformação que vá ser aplicável na rampa de temperatura que ou não cause ruído para temperaturas altas por ser demasiado baixa, ou que não seja demasiado alta e, consequentemente, altere a microestrutura da amostra para as temperaturas mais baixas.

Como o objetivo do estudo é criar um procedimento que seja aplicável a todas as colas produzidas na empresa, foram analisadas diferentes amostras, para as quais foram aplicados os mesmos testes, e, deste modo, foram definidos mais intervalos desta zona de linearidade, de modo a encontrar valores que sejam universais à gama de produtos da empresa. Nas figuras 8 e 9 encontram-se apresentados os varrimentos de amplitude para as temperaturas dos extremos de 23 ºC e 180 ºC para as colas A, B, C e D.

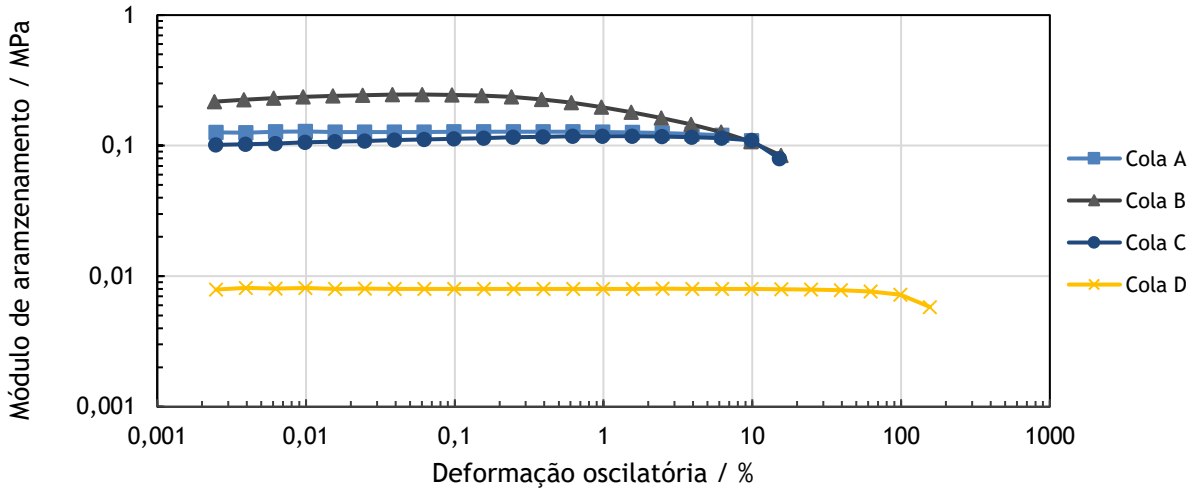


Figura 8 - Varrimentos de amplitude para as colas A, B, C e D efetuados 23 ºC

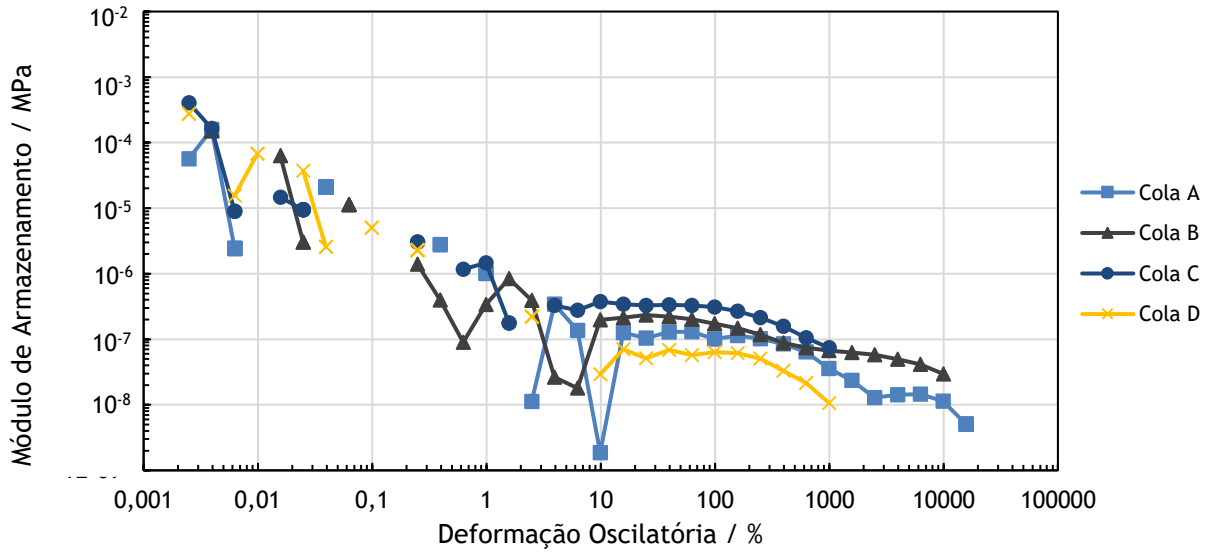


Figura 9 - Representação gráfica de varrimentos de amplitude para as colas A, B, C e D efetuados 180 ºC

Pode-se observar que a 180 ºC escolher um valor em o módulo de armazenamento é constante torna-se difícil, mas optou-se por aplicar uma deformação de 100 % para testes posteriores que fossem realizados a essa temperatura. Para as temperaturas ambiente e inferiores, a deformação aplicada será de 0,5 %.

4.1.2 Ajuste da deformação em função da temperatura

Definida a zona viscoelástica linear para o intervalo de temperaturas relevante ao estudo, foi definido que deve ser aplicado um passo condicionante à sequência de testes quando se pretende fazer as rampas oscilatórias de temperatura.

O ajuste da deformação aplicada em função da temperatura é aconselhado utilizar quando a amostra passa por alguma fase de transição física que possa alterar drasticamente as suas propriedades físicas, o que acontece nos intervalos de temperaturas estudados, que vão dos 180 ºC ou 110 ºC até aos 0 ºC; neste intervalo todas as amostras analisadas passam invariavelmente por duas fases de transição. Ao arrefecer, a partir do ponto de fusão a amostra passa a estar no patamar borrachoso, onde se considera que não é líquida nem sólida. A partir da transição vítrea a amostra é sólida. Deste modo, o ajuste da deformação em função da temperatura é utilizado para melhorar a qualidade das medições durante o decorrer de uma só experiência, porque as condições ótimas para um material rígido não são as mesmas para quando este se encontra num estado maleável.

Os parâmetros a definir são a taxa de variação da deformação ao longo do teste, a deformação mínima, que deve estar dentro da região viscoelástica do material no estado sólido, e o torque máximo, que é retirado da curva do torque em função da temperatura (um valor que esteja próximo da temperatura de transição vítrea).

Nas figuras 10 e 11 pode-se observar o mesmo teste, uma descida de temperatura, com uma taxa linear de 6 ºC·min^{-1}, com a mesma distância entre pratos, 2 mm, a começar a uma temperatura igual a 130 ºC e a terminar a 0 ºC. No caso da figura 10 mantém-se a deformação constante em todo o ensaio, 1 % ao passo que na figura 11 ajusta-se a deformação ao longo do ensaio.

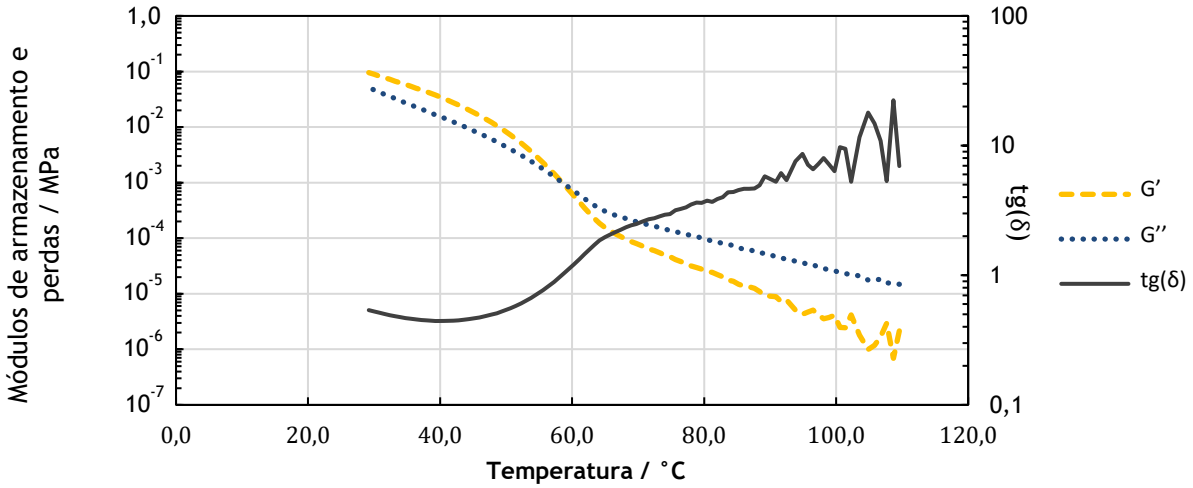


Figura 10 - Rampa de temperatura de arrefecimento sem ajuste de deformação da cola A, realizada a 6 ºC·min^{-1} e ω = 6,3 rad·s^{-1}

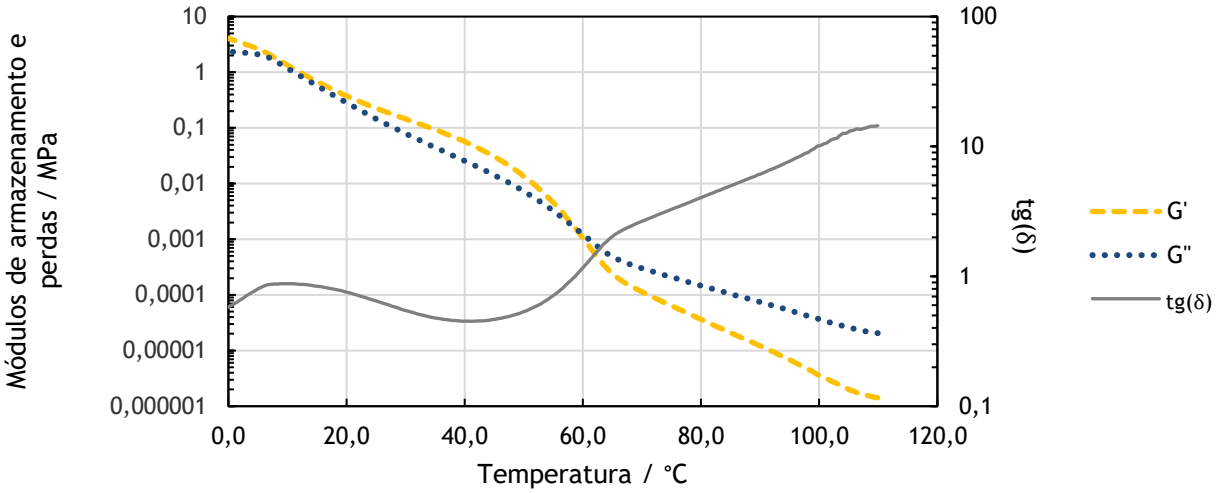


Figura 11 - Rampa de temperatura de arrefecimento com ajuste de deformação da cola A, realizada a 6 °C·min^{-1} e ω = 6,3 rad·s^{-1}

As medições obtidas demonstram que o teste sem o ajuste na deformação apresenta um ruído considerável nas temperaturas acima do ponto de amolecimento, neste caso igual a 93 °C, uma vez que quando a cola se encontra menos rígida uma deformação baixa origina valores insuficientes para o binário medido, originando ruído elevado das medições do módulo elástico.

Na figura 12 encontra-se representada a variação da deformação oscilatória durante três ciclos de variação de temperatura consecutivos, iniciado com um arrefecimento, seguido de aquecimento e um novo arrefecimento.

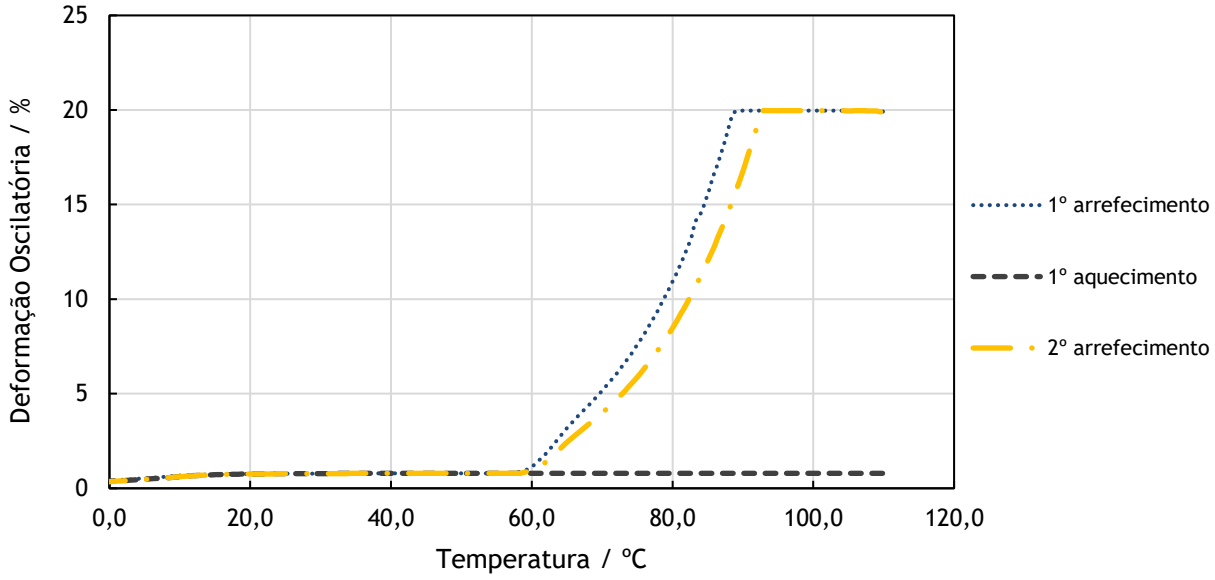


Figura 12 – Variação da deformação oscilatória em rampas de temperatura do mesmo ciclo, composto por dois arrefecimentos de temperatura e um aquecimento

Como se pode observar na figura 12, durante os dois arrefecimentos a deformação decresce a partir do ponto de amolecimento, quando a amostra começa a ficar mais rígida, sendo que à temperatura de fusão fica no limite mínimo imposto pelo passo condicionante. Por outro lado, durante a rampa de aquecimento, a deformação inicial aplicada tem que ser baixa, neste caso foi de 0,8 %, devido às baixas temperaturas a que se encontra. No entanto, no decorrer do teste, reómetro assume sempre a deformação mais baixa possível, sem fazer um ajuste gradual ao longo do aumento de temperatura, o que implica a existência de ruído na medição dos módulos e de tg(δ) para temperaturas acima de 90 ºC. Deste modo, torna-se impraticável realizar rampas de aquecimento, que se iniciem a baixa temperatura, e que ultrapassem os 100 ºC, pois o ruído do sinal medido irá ser elevado, e os resultados inválidos.

Conclui-se que para uma análise de temperaturas superiores a 100 ºC será necessário ou realizar uma rampa de arrefecimento a começar na temperatura pretendida, ou realizar uma rampa de aquecimento mas a iniciar a uma temperatura nessa ordem de grandeza, isto é, é possível analisar um intervalo de 100 ºC a 180 ºC, pois a deformação a aplicar pode ser constante, e elevada o suficiente para reproduzir boas medições em todo o intervalo.

4.1.3 Frequência angular

Após concluída a análise dos passos condicionantes, procedeu-se à determinação de uma frequência angular de rotação do prato inferior, onde se coloca a amostra, que permitisse obter medições até T = 0 ºC.

Sendo o período o inverso da frequência, quanto menor for a frequência angular do prato, mais tempo as cadeias moleculares têm para se rearranjarem em conformações energeticamente mais favoráveis, isto é, ocorre a relaxação das cadeias moleculares (PerkinElmer, 2012).

Deste modo, iniciou-se o teste com a frequência angular à qual tinha sido determinada a região viscoelástica linear, ω = 6,3 rad·s^{-1}. No entanto, numa tentativa de obter medições mais precisas para o módulo de armazenamento, efetuou-se um novo teste a ω = 10 rad·s^{-1}. Os resultados de ambos os testes encontram-se representados na figura 13.

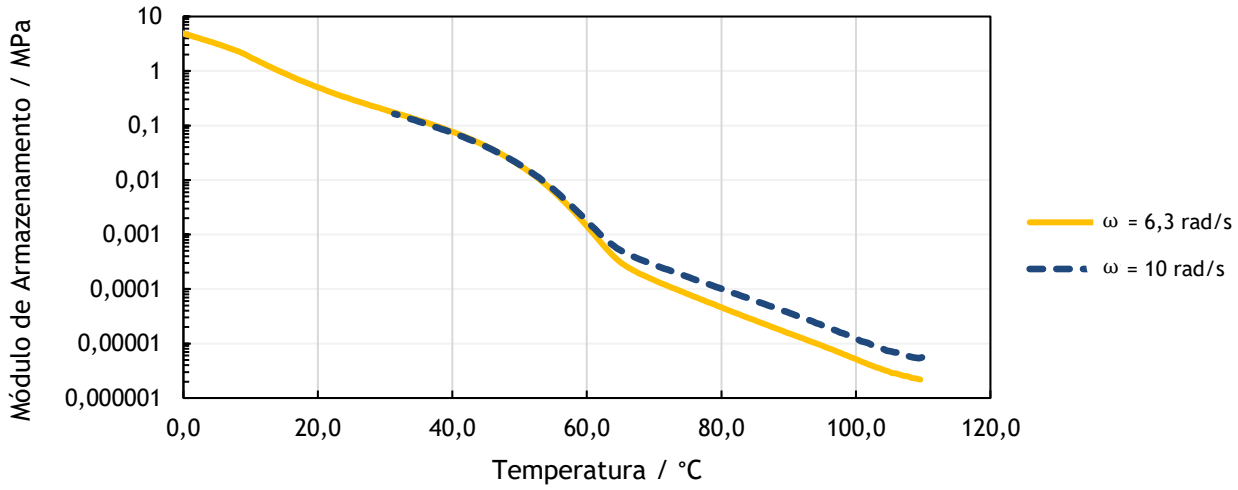


Figura 13 – Avaliação da influência da frequência angular através da análise dos módulos de armazenamento da cola A, medidos em duas rampas de temperatura de arrefecimento a diferentes frequências angulares

Como é possível observar, para $\omega = 10\,\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ o teste pára a $T \approx 30\,°\text{C}$ devido à amostra começar a endurecer e consequentemente o transdutor entra em *overload*, isto é, fica sobrecarregado e o prato inferior deixa de girar. Com base nesta observação conclui-se que a velocidade de rotação deve ser igual a 1 Hz, ou seja, $\omega = 6{,}3\,\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.1.4 Taxa de variação de temperatura

O reómetro mede a temperatura da câmara e das geometrias onde se encontra a amostra, e não a temperatura real desta, pelo que se considerou relevante o estudo da influência da rampa de aquecimento, isto é, a influência que teria nas curvas dos módulos de elasticidade, e nos pontos de cruzamento durante cada rampa efetuada.

Sabe-se que a variação de temperatura deve ser suficientemente lenta para minimizar possíveis gradientes de temperatura na amostra, e minimizar o desfasamento entre a temperatura real e registada de maneira a obter resultados fidedignos e homogéneos. Também é possível prever que quanto maior for a taxa de variação menor será a estabilidade térmica da amostra, pois não teve tempo para tal. Deste modo, procedeu-se à realização de um ciclo de temperaturas, primeiro um arrefecimento dos 110 °C aos 0 °C e, sem efetuar qualquer paragem, um novo ciclo, mas de aquecimento até à temperatura inicial. Nas figuras 14 e 15 encontram-se representados os módulos de armazenamento da cola A para cada ciclo, com taxas de variação de temperatura de $1\,°\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $6\,°\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ respetivamente, para verificar se a histerese entre as curvas de aquecimento e arrefecimento diminuiria com uma diminuição na taxa da variação de temperatura.

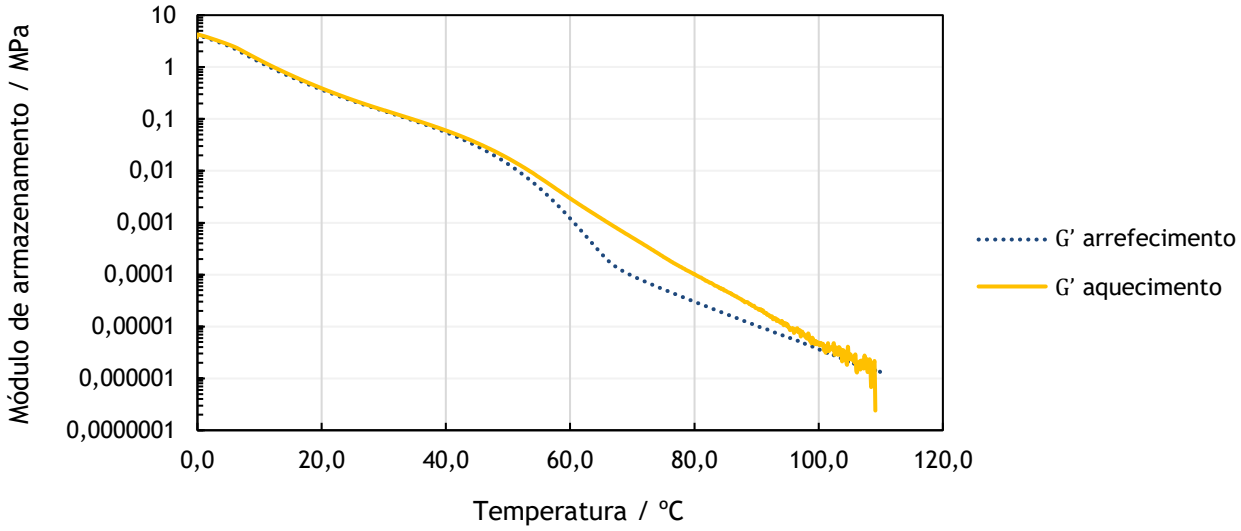


Figura 14 – Avaliação da histerese entre os módulos de armazenamento da cola A de uma rampa de arrefecimento e de aquecimento, com uma taxa de arrefecimento de 1 $^{o}C \cdot min^{-1}$

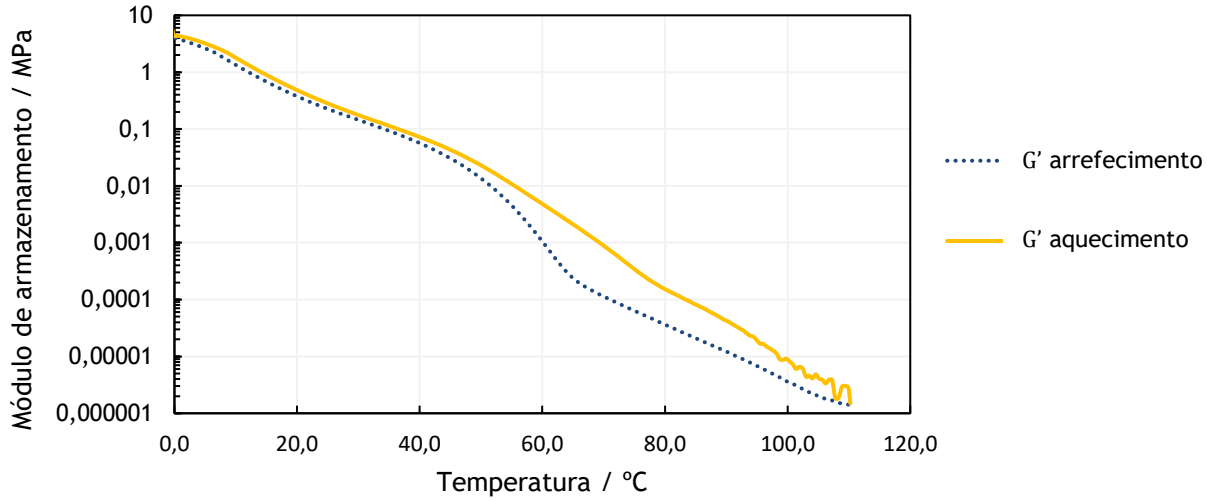


Figura 15 - Avaliação da histerese entre os módulos de armazenamento da cola A de uma rampa de arrefecimento e de aquecimento, com uma taxa de arrefecimento de 6 $^{o}C \cdot min^{-1}$

Verifica-se que a área entre as curvas diminui, com a diminuição da taxa de variação de temperatura, mas não significativamente, o que indica que a histerese é de facto observada, e não induzida pela medição. Para os mesmos ensaios foi avaliada a influência da taxa de arrefecimento nos valores de tg(δ); os resultados encontram-se apresentados na figura 16.

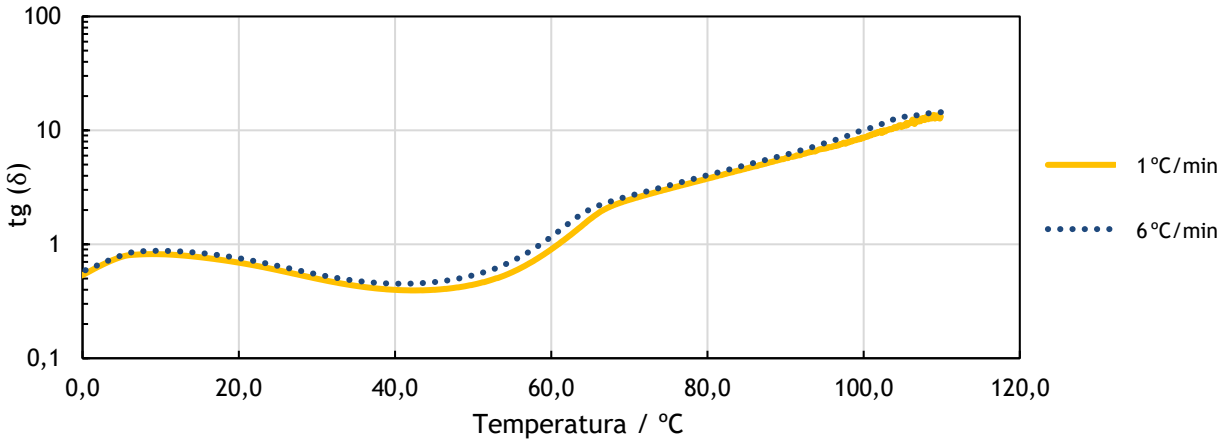


Figura 16 – Análise da influência da taxa de arrefecimento na tg(δ) em duas rampas de arrefecimento da cola A, efetuadas a ω = 6,3 rad·s^{-1} com ajuste de deformação, de T = 110 ºC até T = 0 ºC

A temperatura de transição vítrea, T_g, e a temperatura de fusão, T_m, não sofrem alterações significativas com a variação da taxa de variação de temperatura.

Outro fator importante na análise de rampas de temperatura é a análise dos cruzamentos dos módulos de armazenamento e perdas, pois são estes que permitem definir os patamares borrachoso, e as temperaturas de fusão e vítrea das colas. Deste modo, quanto melhor definidos estão os patamares, mais adequada é a medição. Na figura 17, encontram-se representados os módulos G' e G'' de uma rampa de arrefecimento da cola A:

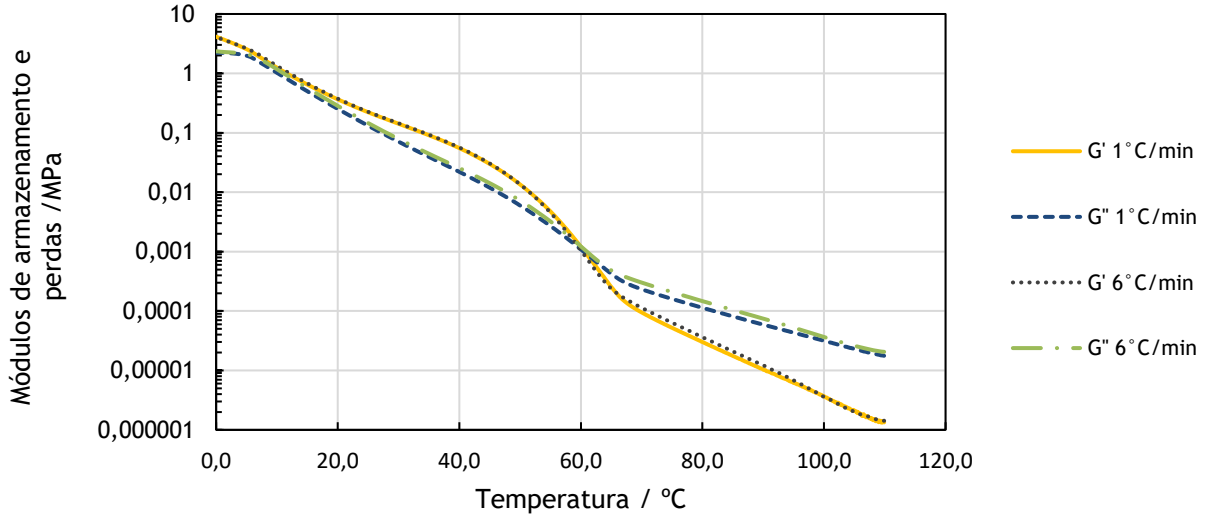


Figura 17 – Análise da influência da taxa de arrefecimento nos cruzamentos dos módulos de armazenamento e perdas para a cola A, através de duas rampas de arrefecimento efetuadas a ω = 6,3 rad·s^{-1} com ajuste de deformação, de T = 110 ºC a 0 ºC.

O único cruzamento que se observa, é o indicador da temperatura de fusão, sendo que o comportamento de ambos os módulos é praticamente idêntico para os dois ensaios, indicando que os resultados para esta cola são independentes da taxa de variação da temperatura.

4.1.5 Análise gráfica

Definidos os parâmetros ótimos para osos ciclos de temperatura, procedeu-se à realização de três rampas sucessivas para a mesma amostra, correspondendo a um dos objetivos principais deste estudo. Na figura 18 encontram-se representados os módulos de armazenamento e perdas da cola A, para uma rampa de arrefecimento de 110 ºC até 0 ºC, seguida de um aquecimento até 110 ºC, e de um novo arrefecimento até *T* = 0 ºC.

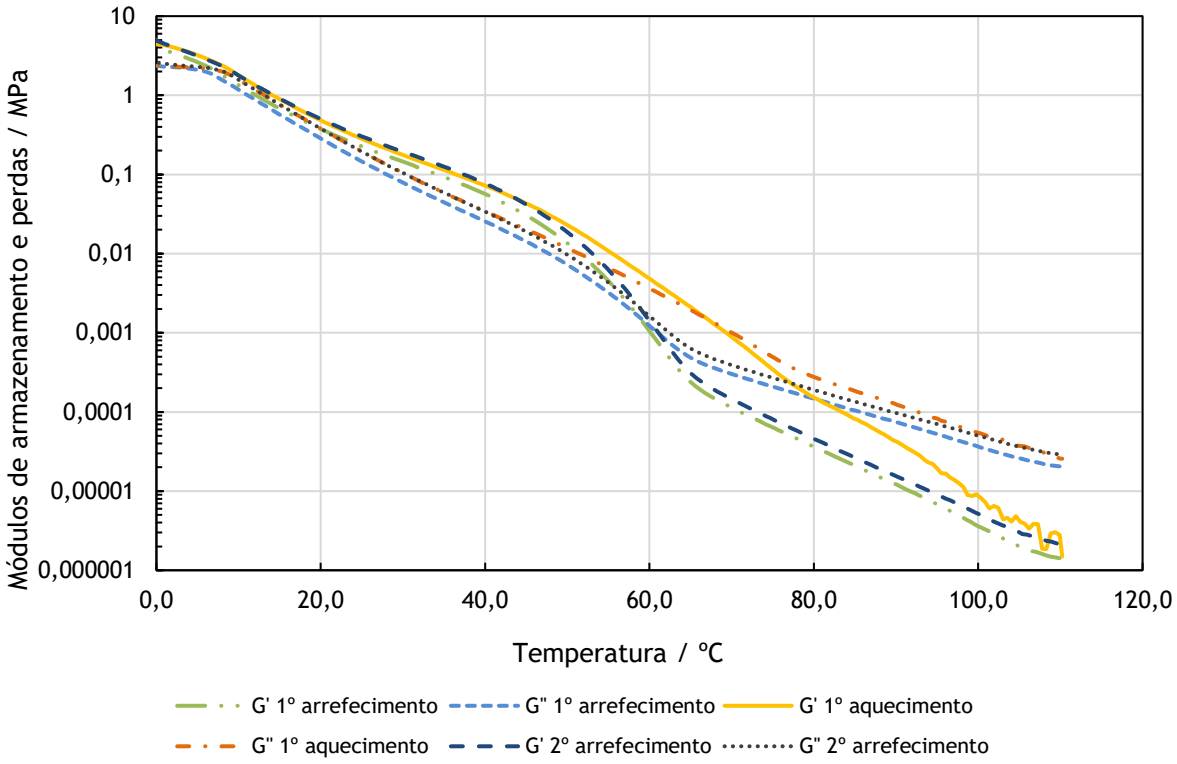


Figura 18 – Comparação de três rampas de variação de temperatura sucessivas da cola A, um arrefecimento de *T* = 110 ºC a 0 ºC, seguido de um aquecimento até *T* = 110 ºC, e um novo arrefecimento até *T*= 0 ºC

Como é possível verificar através da figura as curvas de aquecimento e arrefecimento diferem entre si. No entanto, as curvas para os dois arrefecimentos efetuados são idênticas, em comportamento e valores, demonstrando que o fluido apresentado não apresenta memória das deformações a que já foi submetido, e que as deformações aplicadas se encontravam na região viscoelástica linear.

Analisando a curva do módulo de armazenamento da curva de aquecimento ilustrada na figura 18, é possível observar o ruído das medições para T = 95 °C devido à ausência do ajuste na deformação, pelo que é desaconselhável fazer rampas de aquecimento que excedam os 110 °C se começarem a 0 °C. No entanto, o mesmo não acontece nas rampas de arrefecimento, pelo que nesse caso o intervalo de temperaturas analisado pode ser mais alargado.

Os dados obtidos nas diversas rampas de arrefecimento encontram-se representados nas figuras 19 e 20, estando representados os módulos de armazenamento e tg(δ), respetivamente.

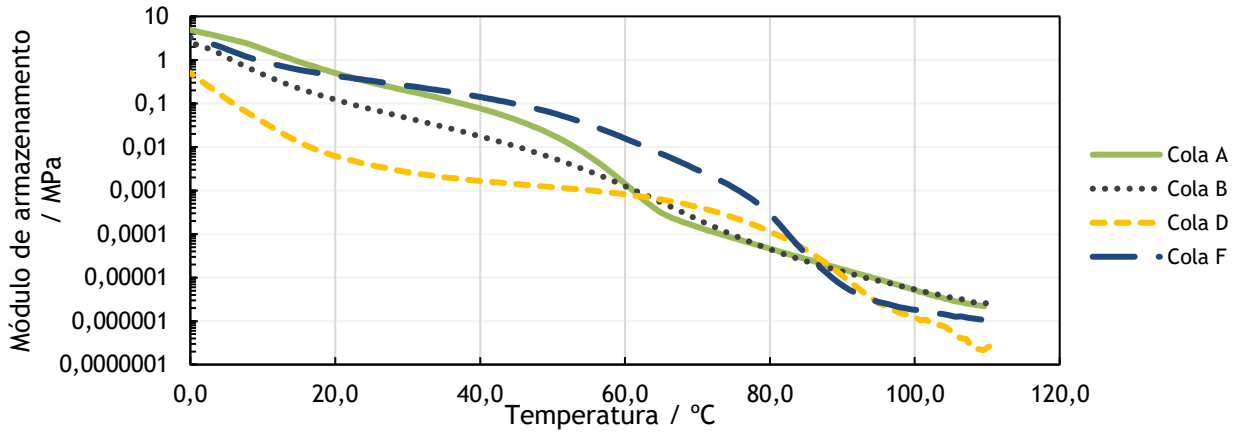


Figura 19 – Influência da temperatura módulo de armazenamento numa rampa de arrefecimento para as amostras A, B, C e F, efetuadas a ω = 6,3 rad·s^{-1} com ajuste de deformação, de T = 110 °C até T = 0 °C

Os valores da T_g, T_m, tg(δ)$_{min}$, tg(δ)$_{max}$ e G'_{min} encontram-se discriminados na tabela 1, para facilitar a sua análise, e comparação, sendo tg(δ)$_{min}$ o valor de amortecimento do patamar borrachoso e G'_{min} o valor do módulo de armazenamento para a temperatura à qual se observa tg(δ)$_{min}$, chamado de ponto do patamar borrachoso (Doody, 1997; Luth, 2016).

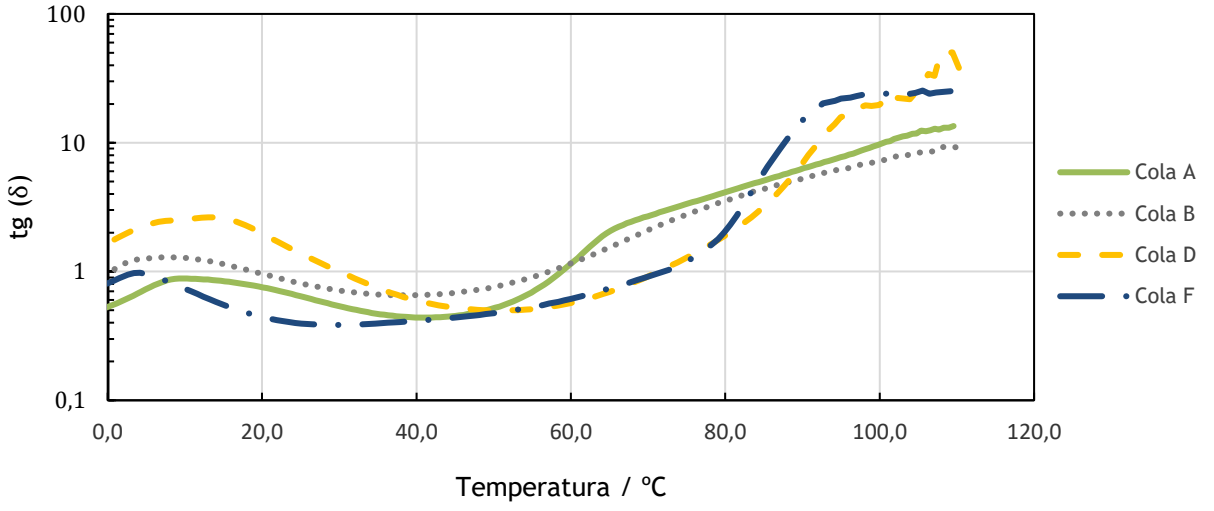


Figura 20 - Influência da temperatura na tg(δ) numa rampa de arrefecimento para as amostras A, B, C e F, efetuadas a ω = 6,3 rad·s^{-1} com ajuste de deformação, de T = 110 °C até T = 0 °C

Tabela 1 – Valores T_g, T_m, tg(δ)$_{min}$, tg(δ)$_{max}$ e G'_{min} para diferentes colas

	Cola A	Cola B	Cola D	Cola F
T_g (°C)	9,37	7,72	13,9	4,20
T_m (°C)	59,2	55,8	72,2	72,7
tg(δ)$_{max}$	0,88	1,29	2,61	0,98
tg(δ)$_{min}$	0,45	0,65	0,50	0,39
G'_{min} (MPa)	$5{,}01\times10^{-2}$	$1{,}96\times10^{-2}$	$1{,}15\times10^{-3}$	$2{,}71\times10^{-1}$

Sendo a coesão definida como a capacidade de armazenar energia sem sofrer deformação permanente, pode ser associada com a magnitude dos valores de G'_{min} e tg(δ)$_{min}$, sendo a força coesiva tanto maior quanto menor for tg(δ)$_{min}$ e maior for G'_{min}. Deste modo, analisando a tabela 1, é possível inferir que das colas analisadas a cola F é a que apresenta maior força coesiva, seguida da cola A. A análise entre as colas B e D torna-se menos clara, pois ambas as variáveis consideradas são superiores na cola B. Pela experiencia prévia na empresa de acolhimento, sabe-se que a cola D é mais coesa que a cola B, isto é, é necessária uma força maior para esticar a cola B mas ao relaxar a força, a cola D retorna mais rapidamente à posição inicial. Embora a cola D tenha uma maior capacidade de armazenar energia de forma elástica, o que se traduz numa maior coesão, este fenómeno torna-se menos notório em termos de tg(δ), devido à diferença de viscosidades, a cola B é mais viscosa do que a D, que se traduz num maior G'', e consequentemente num maior valor de tg(δ).

Por outro lado, o tempo aberto pode ser relacionado com a temperatura de fusão, T_m, obtida através do primeiro cruzamento na curva de arrefecimento, sendo que o tempo aberto é tanto maior quanto menor for T_m, pelo que estima-se que a cola com maior tempo aberto seja a cola F, seguida das colas D, A e B por esta ordem.

Adicionalmente, o ponto máximo de tg(δ) é relacionável com a adesão da cola, sendo que quanto maior for a magnitude de tg(δ)$_{max}$ maior será a força adesiva da cola. Deste modo, é expectável que a cola com maior força adesiva seja a cola D seguida das colas B, F e A.

A resistência térmica da amostra pode ser relacionada com o ponto de amolecimento, que é tanto maior quanto maior a T_m. Assim sendo, sabendo que a cola F é a que possui uma maior temperatura de fusão, seguida das colas D, A e B, é possível inferir que essa mesma ordem se aplica à resistência térmica, sendo a mais resistente a cola F e a menos resistente a cola B.

De acordo com a literatura, também é possível relacionar o tempo de presa com a velocidade em que é atingido um valor de 10^7 Pa. No entanto este valor é associado a colas com fim de encadernação, que são mais rígidas do que as analisadas neste trabalho, pelo que para a análise em questão seria necessário ajustar a um valor crítico mais baixo, no entanto os resultados obtidos não se encontram de acordo com a experiência prática da empresa de acolhimento (Franck, 1992).

As colas B e D são de bases químicas diferentes: enquanto que a cola B é uma poliolefina amorfa, a cola D é uma mistura de SBS e SIS. Esta diferença na composição traduz-se numa maior ou menor definição do patamar borrachoso. Na figura 21, ilustram-se os módulos de armazenamento e perdas em função da temperatura.

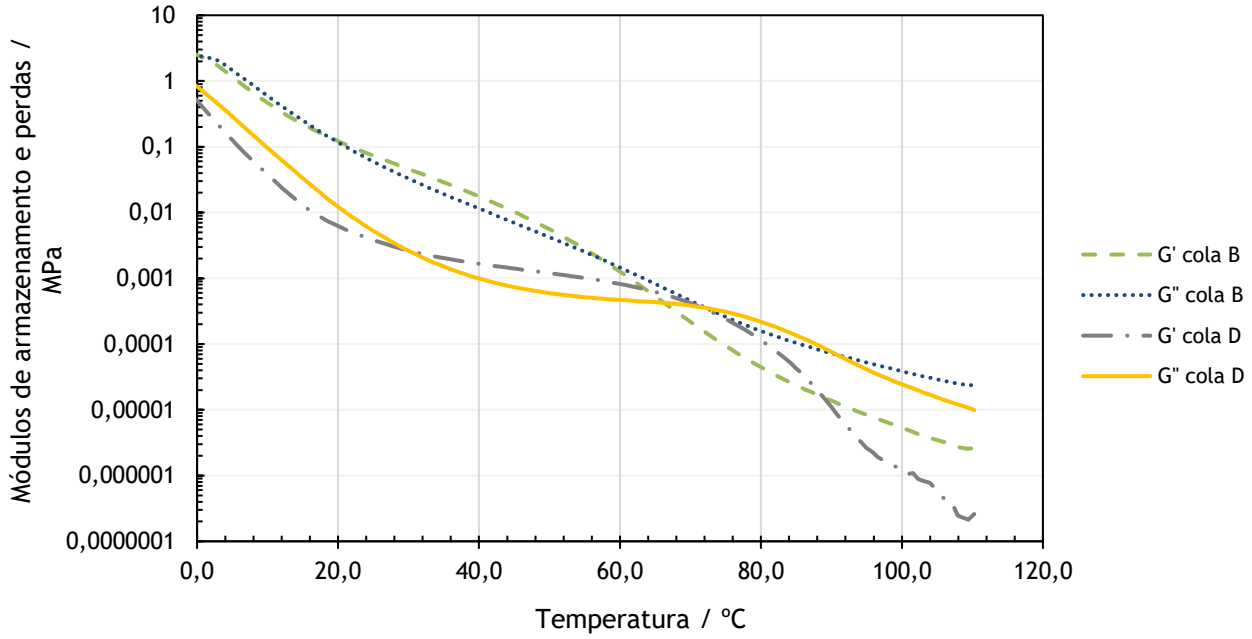


Figura 21 - Módulos de armazenamento e perdas durante uma rampa de arrefecimento das colas B e D, evidenciando as diferenças entre uma amostra cristalina e uma amorfa

Observando a figura 21, a cola D tem um patamar claramente definido entre T = 30 ºC e T = 75 ºC aproximadamente, a cola B apresenta sempre um declive bastante acentuado. O patamar borrachoso surge devido à cristalinidade dos materiais, isto é, é a presença destas estruturas que impede a movimentação das cadeias poliméricas, surgindo assim um patamar em que os valores dos módulos não apresentam uma variação acentuada com a temperatura. Como a cola B é amorfa, ou seja, não cristalina, este patamar é inexistente. A não existência do patamar borrachoso pode ser uma das razões para que a relação G' e tempo de presa não seja verificado, pois ao existir um patamar borrachoso, os valores de G' vão ter um atraso temporal na sua subida, comparativamente a uma curva que tenha um crescimento monótono.

Foram realizadas diversas rampas de arrefecimento, para avaliar se os parâmetros definidos eram aplicáveis a múltiplas colas, com bases químicas e composições diferentes. Na Tabela 2 encontram-se os parâmetros definidos com que foram efetuadas todas as rampas

Tabela 2 – Valores ótimos para a realização de rampas de arrefecimento

Temperatura inicial (ºC)	110,0
Tempo de espera (s)	300
Temperatura final (ºC)	0
Frequência (Hz)	1
Deformação inicial (%)	10
Distância entre pratos (mm)	2
Taxa da rampa ($ºC \cdot min^{-1}$)	6
Ajuste de deformação (%)	30
Deformação máxima (%)	1
Deformação mínima (%)	0,8
Torque máximo ($\mu N \cdot m$)	0
Torque mínimo ($\mu N \cdot m$)	200

4.2 Teste de pegajosidade

Como já foi referido, a pegajosidade de uma cola é uma característica importante a avaliar, tanto para o conhecimento da cola, como para avaliar diferentes amostras durante um desenvolvimento. Deste modo, tornou-se relevante tentar estruturar um teste que fosse capaz de estimar um valor para a pegajosidade, e comparar curvas entre si.

O teste definido, foi baseado numa norma, *ASTM D 2979-95*, em que é aplicada uma pressão à amostra, colocada no prato inferior, durante um curto espaço de tempo, e após ser efetuado esse contacto, afasta-se o prato paralelo superior a uma velocidade constante.

No *software TRIOS* esse teste traduz-se numa sequência de dois testes axiais, em que no teste inicial se aplica uma tensão em modo de compressão, seguido de um segundo teste axial,

em que se altera para tensão, e ao invés de colocar um valor de pressão, seleciona-se um valor para a velocidade com que se pretende subir o prato superior.

Deste modo, coloca-se a amostra na geometria inferior, no seu estado sólido, e baixa-se a geometria superior até ficar próxima da amostra, mas sem a comprimir. De seguida, aplica-se a tensão normal compressiva, 0,01 MPa durante 5 segundos, de modo a comprimir a amostra rapidamente, e de seguida, altera-se a direção do deslocamento, passando para o estado de tensão, e seleciona-se a velocidade de subida da geometria superior (usou-se 0,1 $mm \cdot s^{-1}$) este ensaio é realizado a 23 ºC, a simular temperatura ambiente. A sequência dos testes na interface do *TRIOS* encontra-se no apêndice A.

Na figura 22 encontram-se representadas as curvas da força exercida para afastar as placas em função da altura do prato superior, para três amostras.

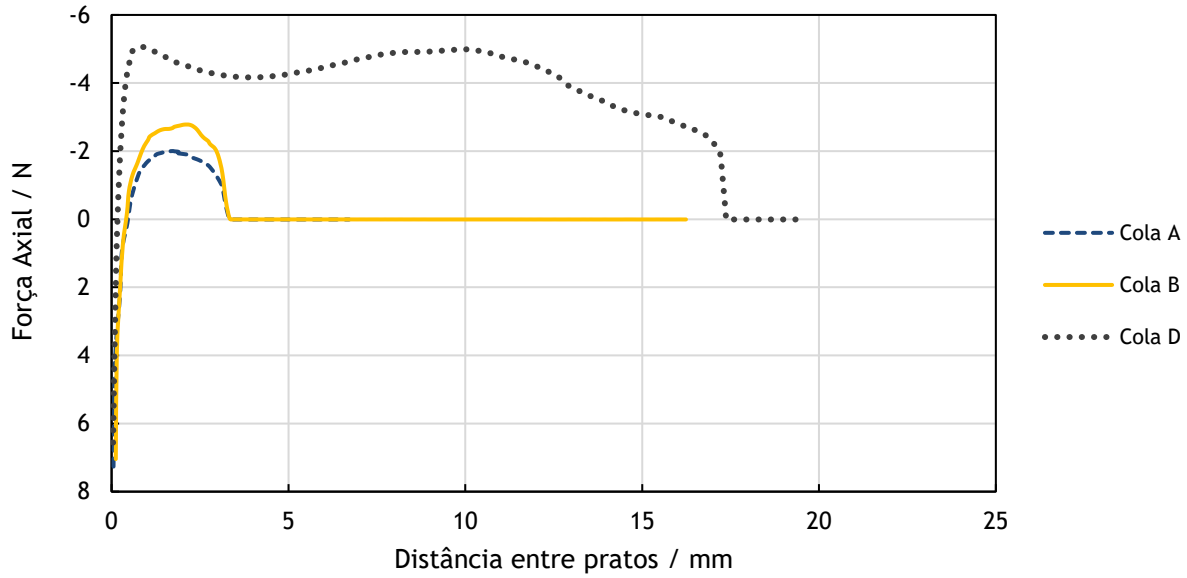


Figura 22 – Avaliação da pegajosidade para as colas A, B e D

O valor negativo da força medido durante o afastamento dos pratos deve-se apenas ao facto de ser uma força contrária à força gravítica, pelo que é o seu valor absoluto que serve como método de comparação.

O valor máximo medido é o valor da pegajosidade, isto é, a tensão que é necessária exercer para descolar os dois pratos, enquanto que a área abaixo da curva corresponde à energia de rutura, e pode ser considerada uma medida mais sensível para a medição da pegajosidade do que o pico máximo de força exercida. Todos os valores foram obtidos através da ferramenta de análise do *software TRIOS,* e encontram-se apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Valores obtidos para a pegajosidade e energia de rutura para três amostras

	Pegajosidade (N)	Energia de rutura (N·mm)
Cola A	2,00	3,93
Cola B	2,78	5,66
Cola D	5,06	71,1

Deste modo, conclui-se que a cola D é a mais pegajosa, seguida da cola B, e por fim da cola A. Estes valores são concordantes com a experiência prática da empresa e com a análise feita através da rampa de arrefecimento, que relaciona o pico máximo da tg(δ) com a força adesiva pelo que valida o teste.

Os parâmetros utilizados durante as duas fases do teste encontram-se discriminados na tabela 4.

Tabela 4 - Valores ótimos para a realização da avaliação da pegajosidade

	Compressão	Tensão
Temperatura (ºC)	25	25
Tempo de estabilização (s)	10	1
Duração (s)	5	300
Tensão aplicada (MPa)	0,01	Não aplicável
Velocidade (mm·s^{-1})	Não aplicável	0,1
Variação na altura (mm)	17	500

4.3 Extrusão da cola

Um dos objetivos da empresa de acolhimento com a aquisição do reómetro era a tentativa de prever o comportamento de extrusão da cola para diferentes aplicadores. Este comportamento é fortemente influenciado pela curva de escoamento da cola à temperatura de aplicação. No entanto, apesar de ser possível reproduzir curvas de escoamento no reómetro, a taxa de corte que este é capaz de alcançar, $\dot{\gamma}$ = 1000 s^{-1}, não é suficiente para replicar as condições de uma linha de produção, com taxas de deformação de ordem de 10^5 s^{-1}. Na figura 23 encontra-se representada uma curva de escoamento da cola A a 120 ºC, efetuada através de um teste de escoamento.

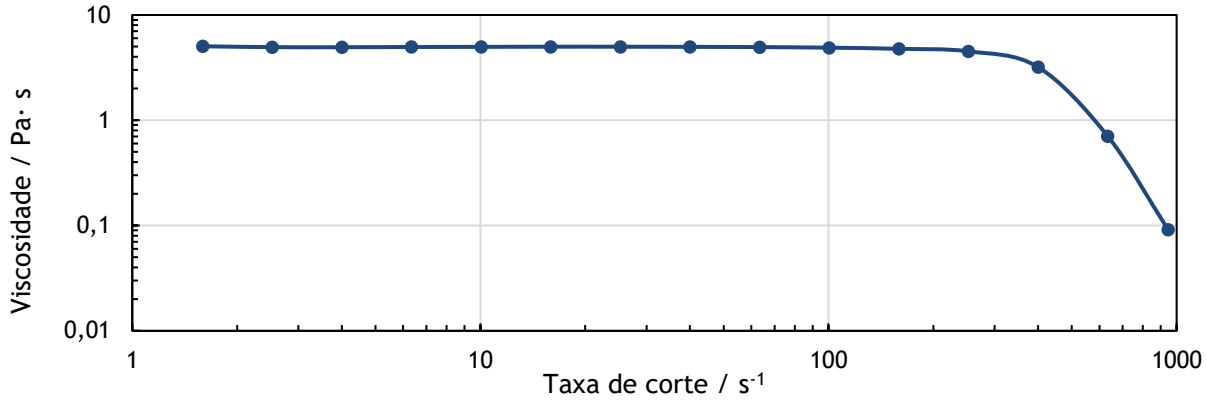


Figura 23 – Exemplo de uma curva de escoamento da cola A a 120 ºC

A aplicação das colas pode realizar-se de duas formas diferentes, laminação e *spray*. Tratando-se de tipos de aplicadores diferentes, as colas durante a extrusão vão ser submetidas a condições diferentes, isto é, aquando da aplicação, os intervalos da taxa de corte observados vão ser diferentes para cada um dos aplicadores utilizados, valores esses conhecidos pela empresa para os dois tipos de aplicação. Assim sendo, a Colquímica Adhesives desenvolveu intervalos de valores de viscosidade da cola para cada aplicador, que se estiverem dentro do respetivo intervalo não deverá causar problemas na linha de produção. Deste modo, com vista a prolongar a curva de escoamento da amostra é aplicada a técnica TTS, e posteriormente utiliza-se a ferramenta de transformações reológicas para obter a curva mestra de viscosidade em função da taxa de corte à temperatura de referência, T = 150 ºC.

Iniciou-se por efetuar medições de dependência dos módulos de armazenamento e perdas em função da frequência angular, para várias temperaturas, desde a temperatura de aplicação, e sucessivamente mais baixas, até se atingir os 60 ºC. Sabia-se à partida que a deformação a aplicar deveria ser suficientemente pequena para não alterar a microestrutura da amostra, pelo que desde logo restringia os valores ao intervalo da região viscoelástica linear à

temperatura mais baixa dos varrimentos de frequência. Deste modo, todos os varrimentos foram efetuados com uma deformação de 0,5 %, iniciando-se a ω = 1 rad·s^{-1} até 628 rad·s^{-1}, às temperaturas de 150, 100, 80 e 60 °C. Os resultados obtidos encontram-se representados na figura 24.

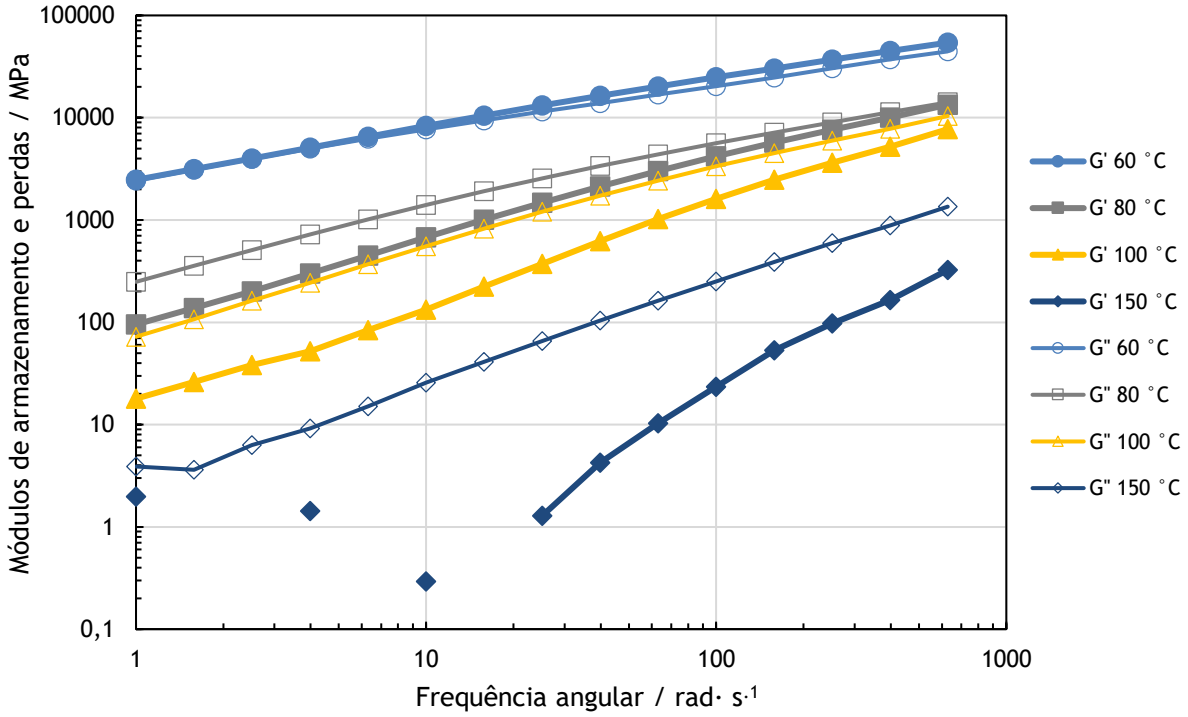


Figura 24 – Módulos de armazenamento e perdas obtidos através dos varrimentos de frequência para várias temperaturas

Obtidos os módulos de armazenamento e perdas, procede-se à aplicação do princípio de sobreposição tempo-temperatura, em que curvas efetuadas a temperaturas mais baixas são deslocadas para frequências mais elevadas. A sobreposição consiste na deslocação da curva referente a cada temperatura ao longo do eixo das abcissas, ω, até esta se encontrar sobreposta à curva da temperatura de referência, formando uma extensão desta última.

A curva que se pretende obter é a da viscosidade à temperatura de aplicação da cola, pelo que a temperatura de referência, neste caso, é 150 °C, a temperatura de aplicação da amostra A. O deslocamento de cada curva é realizado através da multiplicação de um fator de translação, a_T, pela frequência angular. Nas figuras 25 e 26 encontram-se representadas as curvas mestras dos módulos de perdas e armazenamento, respetivamente.

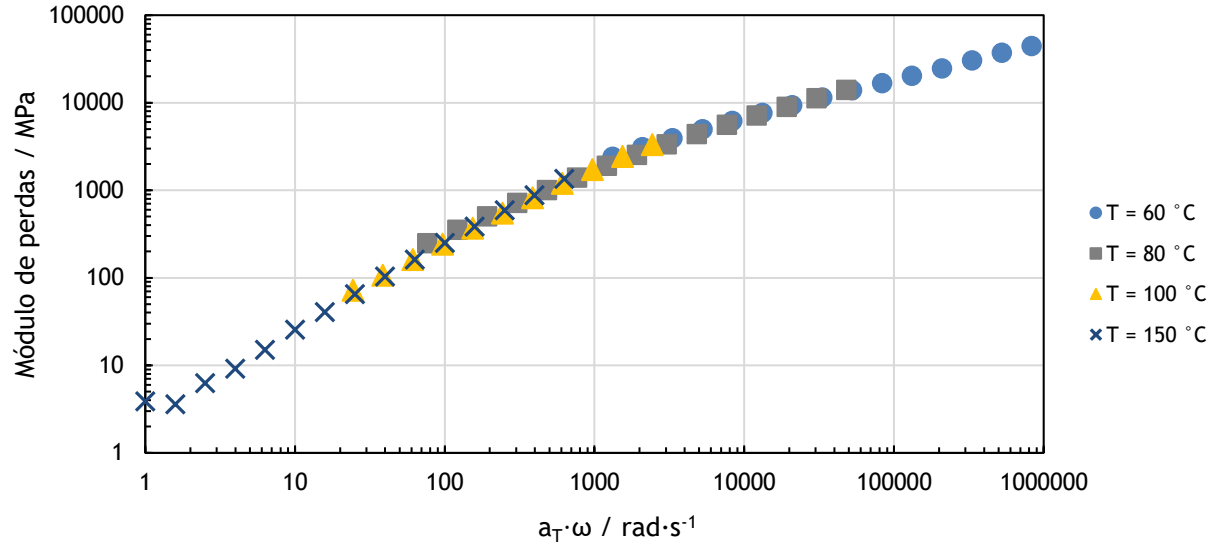


Figura 25 – Curva mestra do módulo de perdas da cola A para a temperatura de referência, T_{ref} = 150 °C

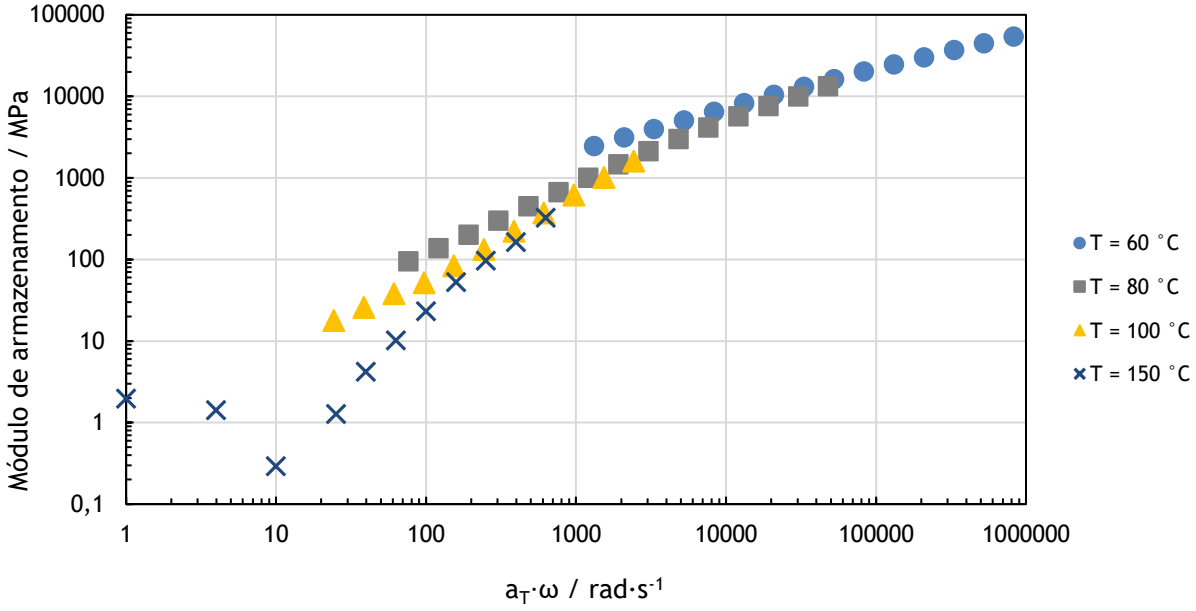


Figura 26 – Curva mestra do módulo de armazenamento da cola A para a temperatura de referência de 150 °C

Foi dada prioridade à sobreposição dos módulos de perdas porque no intervalo de temperaturas estudado a componente viscosa é predominante.

Ao aplicar o princípio TTS, é necessário escolher a temperatura de referência e a correlação a utilizar, Arrhenius ou William-Landel-Ferry (WLF), cujas funções encontram-se descritas através das equações 19 e 20, respetivamente.

$$\ln(a_T) = -c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) \quad (19)$$

$$\ln(a_T) = -\frac{c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)} \quad (20)$$

onde c como a constante de ajuste do modelo de Arrhenius, T_{ref} a temperatura de referência, c_1 e c_2 os coeficientes os coeficientes de ajuste do modelo de WLF (Shangguan et al., 2017).

Embora a correlação WLF seja mais precisa, tendo duas constantes de ajuste, c_1 e c_2, ao invés de apenas uma como no modelo de Arrhenius, isto pode ser limitativo no cálculo das duas constantes se o intervalo de temperaturas analisado não for suficientemente alargado. A função WLF também não deve ser utilizada quando uma das curvas constituintes da curva mestra não cumpra a condição de ser inferior a 100 °C + T_g (Dudoicz et al., 2015). Como as temperaturas de transição vítrea das colas analisadas são da ordem de 20°C, a condição nunca seria cumprida. Visto a temperatura de aplicação mais baixa ser de 140 °C, optou-se por utilizar sempre a função de Arrhenius em todas as amostras.

Deste modo, obtidos os fatores de translação a partir da curva mestra dos módulos de perdas, foi realizada uma regressão linear com os pontos obtidos, a fim de verificar se a lei de Arrhenius se encontrava bem ajustada.

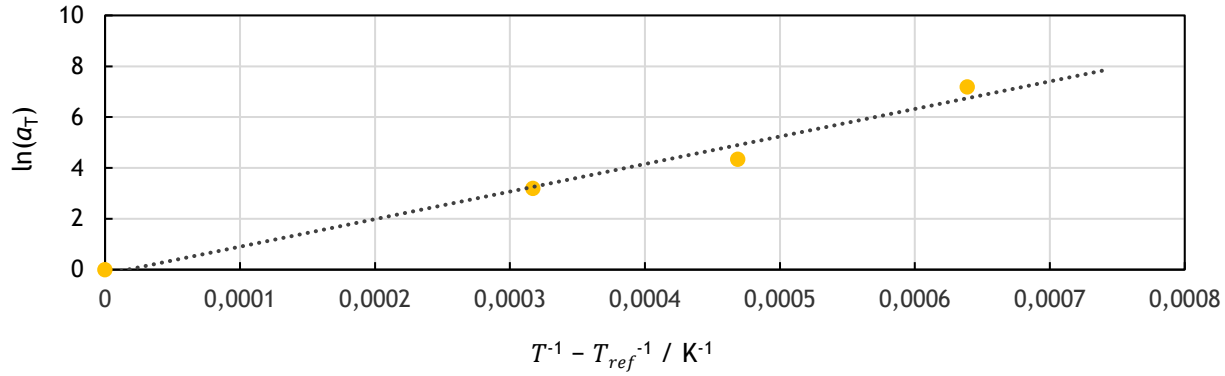


Figura 27 – Ajuste dos fatores de translação pela lei de Arrhenius

Analisando a figura 27, confirma-se que os fatores de translação se encontram bem ajustados, pelo que se procede para a conclusão da construção da curva de viscosidade.

A curva de viscosidade pode então ser obtida através das curvas mestras dos módulos de armazenamento e perdas, através da seguinte relação:

$$\eta = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{a_T \cdot \omega} \tag{21}$$

Obtida a curva mestra através da TTS, é apenas necessário a regra de Cox-Merz, passando de uma curva em que a viscosidade é dependente da frequência angular, ω, para ter a viscosidade em função da taxa de corte, $\dot{\gamma}$.

Na figura 28 encontra-se a curva final pretendida, evidenciando a contribuição de cada varrimento de frequência na sua construção.

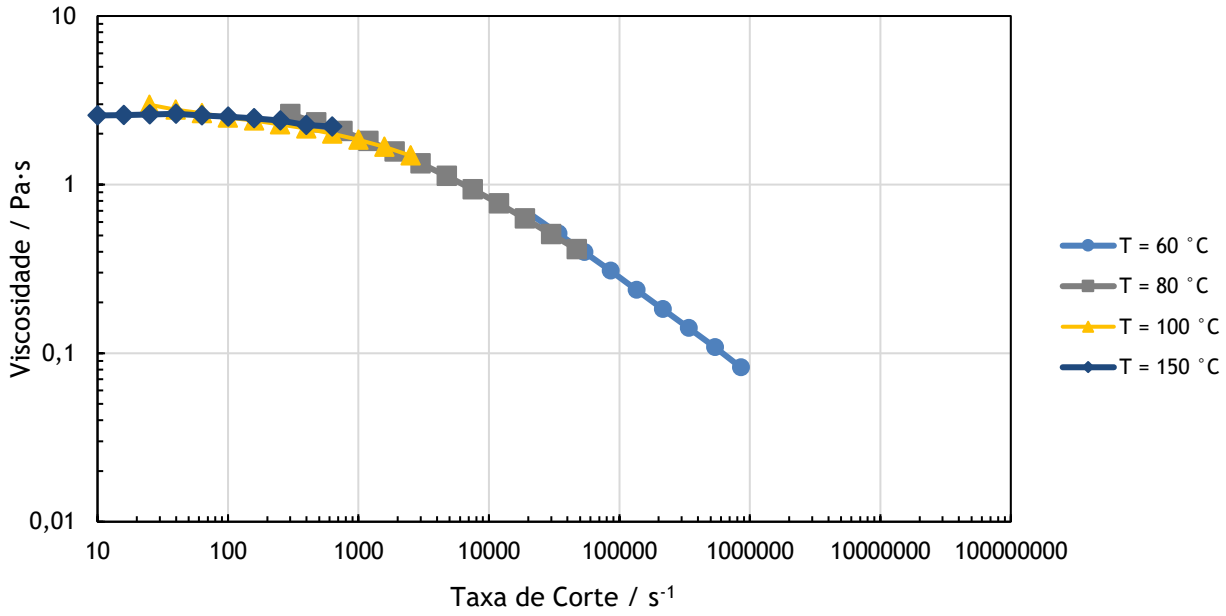


Figura 28 – Curva de viscosidade da cola A a 150 ºC obtida através do princípio de sobreposição tempo-temperatura e posterior aplicação da regra de Cox-Merz

Para além da cola A, foram analisadas um total de 5 amostras diferentes de modo a criar um método, e proceder à sua validação. As colas analisadas são conhecidas e amplamente estudadas pela empresa de acolhimento, pelo que a sua temperatura de aplicação ótima é conhecida, e se é possível, ou não, a sua aplicação com cada um dos dois aplicadores.

Para o aplicador *spray* estima-se que a viscosidade deva estar entre os valores 0,6 e 1 Pa·s, para taxas de corte entre (15 000 e 30 000) s^{-1}. Por outro lado, para um aplicador *slot* a viscosidade devia tomar valores entre 0,1 e 0,3 Pa·s para taxas de corte entre (100 000 e 250 000) s^{-1}. Sabendo as janelas de aplicação, as colas que são bem aplicadas com cada um dos aplicadores, e o facto da deformação a aplicar não deva ser excessiva, iniciou-se o processo de leitura dos varrimentos de frequência.

Observou-se que as colas D e E, cuja base química é uma mistura de bloco polímero SIS e SBS a TTS não estavam a reproduzir resultados fidedignos e validáveis, em consonância com a literatura, que desaconselha a utilização do princípio sobreposição tempo-temperatura para estes polímeros visto serem bifásicos. No entanto, não é um procedimento impossível de realizar, apenas obrigando a um estudo mais detalhado. Deste modo, para esta base química criou-se um método semelhante (Fesko, 1971). Para colas bloco polímero para além da translação dos módulos nos eixos das abcissas, pelo fator a_T, é necessário fazer um ajuste no eixo das ordenadas, através do fator b_T, que se encontra relacionado com a dependência da temperatura do produto pela densidade da amostra. Os valores de b_T são bastante inferiores a a_T, por exemplo, na cola D, para a curva a $T = 60\,°C$, $a_T = 56411$ e $b_T = 99$. Embora esta correção pareça insignificante, quando comparada à magnitude dos valores de a_T, na construção das curvas mestras faz uma grande diferença. As curvas mestras com e sem ajuste no módulo de armazenamento encontra-se apresentadas no apêndice D.

A validade da utilização da TTS com posterior aplicação da regra de Cox-Merz foi validada através da análise de seis colas, para cada um dos aplicadores. Nas figuras 29 e 30, encontram-se representadas as curvas de viscosidade das colas A e F, e os limites de aplicação para os aplicadores *spray* e *slot*, para os quais as aplicações são bem-sucedidas.

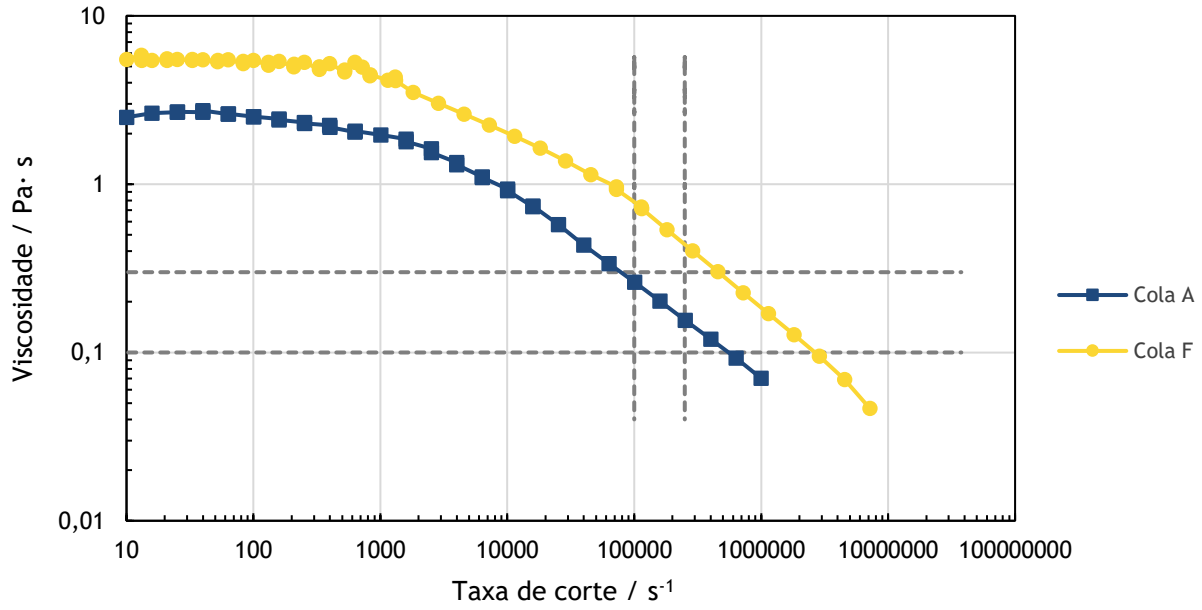


Figura 29 – Análise da aplicabilidade do princípio de sobreposição tempo-temperatura e regra de Cox-Merz para o aplicador slot

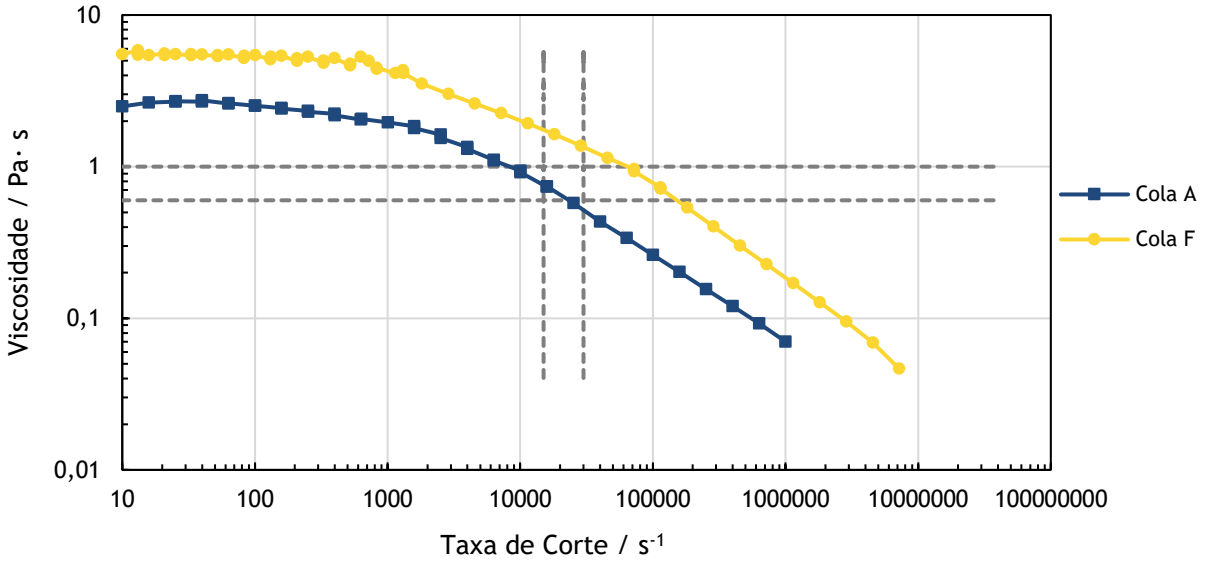


Figura 30 - Análise as aplicabilidade do princípio de sobreposição tempo-temperatura e regra de Cox-Merz para o aplicador spray

A análise das figuras 29 e 30 faz-se de maneira simples: se as curvas respetivas de cada cola estiverem dentro do intervalo significa que o aplicador é indicado para a sua aplicação sem que haja interrupções na linha de produção do cliente, sendo que quanto maior for a gama de curva dentro do intervalo, menos problemas poderão ocorrer na processabilidade da cola. Deste modo, analisando ambas as figuras, é possível inferir que a cola A pode ser aplicada por ambos os aplicadores de forma eficaz, o que não se observa para a cola F. As curvas de viscosidade das restantes amostras encontram-se no apêndice B.

Deste modo, o método operatório foi validado, sendo que todas as análises deram concordantes com a experiência prática observada na empresa, isto é, as colas que podem ser aplicadas com *slot* e *spray* em processos industriais, foram verificadas nos intervalos de cada aplicador, e analogamente, as que não são aplicadas não estavam dentro do intervalo definido.

4.4 Ensaios de fluência

O teste de fluência mede a tendência dum material para se deformar sob a influência de uma tensão permanente. A taxa de deformação é função da composição do material, do tempo em que está a sofrer a tensão, e da temperatura a que a amostra se encontra.

Os testes de fluência foram efetuados de acordo com as diretrizes da empresa de acolhimento, decorrendo a T = 40 ºC, e a tensão imposta foi de 40 Pa. A tensão, como mencionado anteriormente, é imposta em degrau, isto é, o mais rapidamente possível, e mantém-se constante durante o decorrer do ensaio. A resposta obtém-se na forma de deformação que a amostra sofre, $\gamma(t)$, e susceptibilidade mecânica, $J(t)$, ambas em função do tempo.

A Colquímica Adhesives faz ensaios de fluência essencialmente em colas de aplicação e, fixação elástica, isto é, nas colas aplicadas aos fios de fios de *nylon* que lhes conferem a "elasticidade" pela qual são conhecidos. Deste modo, foram analisados os produtos desta gama de colas da Colquímica Adhesives, cujo o pior e o melhor desempenho é reconhecido pelos clientes. Na figura 31 encontram-se os resultados obtidos para as respostas da suscetibilidade mecânica para ambas as colas.

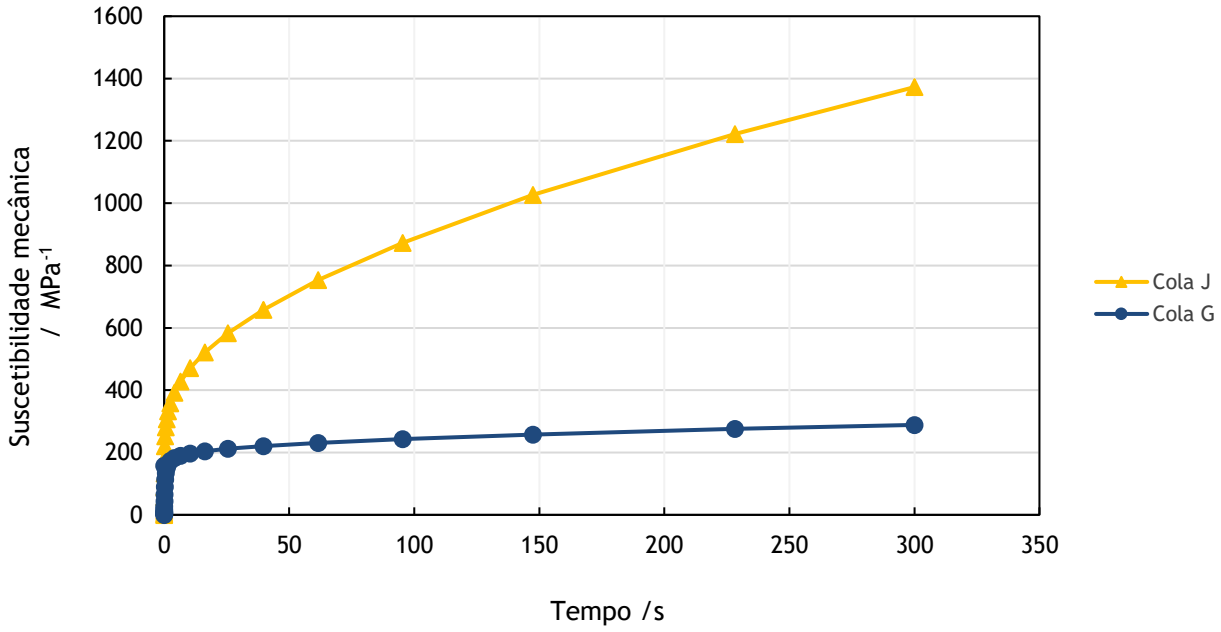


Figura 31 – Evolução temporal da suscetibilidade mecânica para duas colas de elásticos

A suscetibilidade mecânica é um método eficaz para medir a resistência à fluência da amostra. Como é facilmente observável na figura 31, a cola J tem um crescimento muito maior para a mesma tensão aplicada, o que se traduz-se numa má resistência ao *creep*.

O teste utilizado na empresa de acolhimento consiste na colocação dos fios de nylon, já com a cola, numa placa de cartão, esticados ao máximo, e relaxa-se 5 % da sua posição; posteriormente é efetuada uma incisão no eçástico, e o cartão detentor das amostras é colocado numa estufa a 40 ºC, durante 4 horas. Após o período de exposição ao calor estar terminado é medida a distância que o elástico desceu em relação à posição inicial, e avaliada essa distância para todas as amostras. Quanto menor esta descida, melhor é o desempenho da cola. Deste modo, a cola G, apresenta um melhor desempenho à cola J, isto é, a diferença de alturas do elástico, antes e depois do corte é menor. O reómetro não simula o corte de elásticos, nem tão pouco o decréscimo em alturas, mas permite medir as propriedades da cola. Deste modo, o que seria de prever, com base na experiência dos elásticos, seria que a cola que apresenta uma diferença de alturas maior, é a que tem menor resistência à fluência, e consequentemente, valores maiores de suscetibilidade mecânica, o que se confirma na figura 31.

Deste modo, apesar do teste reológico não substituir o teste efetuado na empresa de acolhimento, verifica-se ser um bom indicador do comportamento das colas, pelo que em reformulações ou testes em que apenas uma comparação seja suficiente, é um bom substituto.

Por outro lado, os testes de fluência também fornecem a deformação causada pela tensão na amostra em função do tempo, e quando a tensão é retirada, ou seja, quando esta passa a ser nula. Nessa altura, o material passa a entrar num período de relaxação, onde as cadeias poliméricas voltam à sua forma inicial, total ou parcialmente. Este teste também foi efetuado, e a sua análise permite estudar a estrutura da cola.

Na figura 32, encontra-se representado um ensaio de fluência da cola A. Inicialmente, a amostra foi submetida a uma tensão de 10 Pa durante 300 s, após o qual a tensão foi imediatamente removida, passando a ser 0 Pa, durante o triplo do tempo, ou seja 900 s.

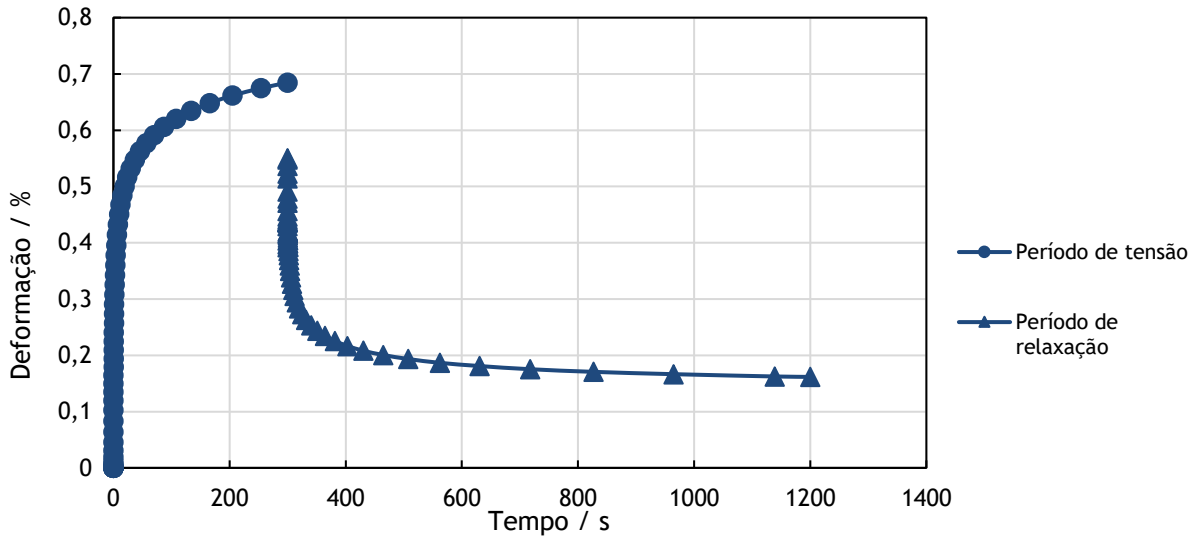


Figura 32 – Ensaio de fluência da cola A com uma tensão de 10 Pa durante e respetivo período de relaxação

A elasticidade traduz a capacidade do material suportar deformação reversível. Assim, analisando um teste de fluência que inclua o período de relaxação da amostra, pode-se inferir que um material é tanto mais elástico quanto maior for a sua recuperação, isto é, quanto menor for a deformação irreversível. Esta análise é qualitativa, ou seja, apenas é possível avaliar se uma amostra é mais ou menos elástica, relativamente a uma outra amostra (Franck, 2005).

A rigidez traduz a capacidade que um material tem de resistir à deformação como resposta a uma força aplicada. Mais uma vez analisando um teste de fluência, pode ser inferida qual a amostra que é mais ou menos rígida. Ao aplicar a mesma tensão a todas as amostras, a amostra que apresentar menor rigidez é a amostra cuja deformação máxima é maior; analogamente, a amostra que apresentar menor deformação é a maís rígida, pois apresenta uma maior resistência à deformação.

Na Colquímica Adhesives, a elasticidade e a rigidez são determinadas através de ensaios de alongamento, levados a cabo num dinamómetro, onde os provetes são submetidos a tensões crescentes até à rutura, e são obtidas as curvas de tensão em função da deformação; a elasticidade corresponde à deformação percentual no ponto de cedência, isto é, o ponto a partir do qual a deformação é irreversível; a rigidez é obtida através do cálculo do declive de deformação elástica. Na tabela 5 encontram-se apresentados os valores de elasticidade e rigidez obtidos para quatro amostras diferentes, no ensaio de alongamento, da recuperação da amostra submetida a ensaios de fluência e da deformação máxima causada em cada amostra. Os resultados dos ensaios, e as condições operatórias encontram-se apresentados no apêndice E.

Tabela 5 – Comparação dos valores de elasticidade e rigidez em ensaios de alongamento e teste de fluência

	Elasticidade do ensaio de alongamento (%)	**Recuperação do ensaio de fluência (%)**	**Rigidez do ensaio de alongamento (MPa)**	**Deformação máxima no ensaio de fluência (%)**
Cola A	20,0	0,36	5,97	0,19
Cola B	22,0	0,15	5,63	0,084
Cola C	88,0	1,20	2,15	0,69
Cola D	2145	15,64	0,03	8,77

Analisando na Tabela 5 a coluna relativa aos ensaios de alongamento, conclui-se que a amostra A é a menos elástica, sendo seguida com muita proximidade, da cola B, e cola C, e por fim a cola D. Nos ensaios de fluência, a cola que apresenta maior recuperação de deformação é a cola D, seguida pela cola C, em concordância com os resultados obtidos nos ensaios de alongamento. Por outro lado, as colas A e B não se encontram em concordância com os ensaios de alongamento.

Passando à análise dos valores de rigidez do alongamento e da deformação máxima sofrida por cada amostra, as colas C e D encontram-se, mais uma vez, de acordo com os valores obtidos no dinamómetro, sendo a cola D a menos rígida, seguida da cola C. No entanto, enquanto que pela análise dos ensaios de alongamento a cola A é a mais rígida, seguida da cola B, pela análise dos resultados obtidos pelo reómetro a cola B é a mais rígida, e só depois é a cola A.

Esta discordância das colas A e B tanto na rigidez como na elasticidade, pode ser devida a pequenas diferenças nas dimensões das amostras de cada cola, da dispersão da amostra no prato estar ligeiramente diferente, ou apenas devido aos valores de elasticidade e da rigidez no ensaio de alongamento serem muito próximos, e o método do ensaio de fluência não ser tão exato, ou ainda o facto de estarem a ser analisadas colas de lotes industriais diferentes no reómetro e no dinamómetro.

5 Conclusões

O desenvolvimento da presente dissertação enquadra-se na aplicação da reologia na análise de adesivos termofusíveis. Numa fase inicial realizou-se uma grande parte dos testes disponibilizados pelo reómetro alvo do estudo, e posteriormente foi avaliada a aplicabilidade e relevância destes testes na indústria das colas.

Deste modo, foram realizados diversos testes reológicos, concluindo-se que os mais relevantes dentro dos testes oscilatórios foram os de varrimentos de amplitude, frequência e de rampa de temperatura; nos testes em modo de escoamento, considerou-se que o mais relevante foi o de rampa de temperatura, uma vez que permite realizar medições de viscosidade mais expeditas do que os equipamentos já existentes na Colquímica Adhesives. Por outro lado, as rampas de escoamento foram designadas como pouco relevantes pois não replicam intervalos de taxas de corte com extensão suficiente; por fim, nos ensaios em degrau, considerou-se mais relevante o ensaio de fluência. Adicionalmente, foi realizado um outro tipo de ensaio, que é utilizado para avaliar a pegajosidade da amostra.

Posteriormente, após análise da informação resultante de cada ensaio, estes foram hierarquizados conforme a sua relevância, e procedeu-se à otimização de cada um dos testes. Nos testes oscilatórios definiram-se os intervalos de temperatura relevantes a estudar, entre 110 e 0 ^{o}C para ciclos de aquecimento e arrefecimento ineterruptos, 110 e 180 ^{o}C para temperaturas mais elevadas, e 180 a 0 ^{o}C caso o objetivo seja apenas uma rampa de arrefecimento; frequência angular de rotação do prato inferior, que ficou definida como 6,3 rad$\cdot s^{-1}$, deformações a aplicar para cada intervalo de temperaturas e passos condicionantes a aplicar na sequência de testes a realizar. Nos testes de escoamento, também os intervalos adequados de temperatura foram decididos, entre os 120 e 180 ^{o}C na medição da viscosidade em função da temperatura, e a taxa de corte a aplicar, 1 s^{-1}; no caso da utilização da TTS e da regra de Cox-Merz foram também definidas as temperaturas necessárias de medir nos vários varrimentos de frequência, a correlação a usar na sobreposição, as temperaturas de referência para as diversas colas e os ajustes necessários para as diferentes bases químicas. Por fim, nos testes de fluência definiu-se a tensão a aplicar, 40 Pa, e a ordem dos testes a realizar, para as duas variantes de utilização destes testes, nomeadamente na análise de colas de elásticos e na avaliação da elasticidade de cada cola.

Diversas propriedades mecânicas das colas, como força de adesão, coesão, pegajosidade, elasticidade, resistência térmica e resistência molecular podem ser inferidas através das respostas obtidas dos materiais, sendo que apenas a pegajosidade pode ser avaliada quantitativamente todas as restantes propriedades são avaliadas através de comparações qualitativas entre amostras. Certas avaliações como o tempo aberto e tempo de presa, não

reproduziram resultados totalmente de acordo com a experiência prática da empresa de acolhimento, mas tal pode ser justificado pelo facto de estarem a ser analisadas colas de diferentes bases poliméricas, que conferem comportamentos diferentes às amostras, pelo que colocá-las na mesma escala temporal inviabiliza o teste neste modelo, o que não acontece se forem comparadas colas com propriedades semelhantes.

A aplicação da técnica da sobreposição tempo-temperatura aliada à utilização da regra de Cox-Merz como método de previsão de extrusão em dois diferentes tipos de aplicação, *slot* e *spray,* foi validada através da análise de sete colas diferentes. Para tal, foram criados dois métodos diferentes, um para as colas de base polimérica bloco-polímero, e outro para as restantes colas. Esta necessidade de utilização de dois métodos é apoiada pela literatura.

A utilização de rampas de temperatura em modo de escoamento, no reómetro, permite efetuar a mesma análise que o viscosímetro. Para tal, analisaram-se cinco amostras diferentes, e verificou-se que a análise via reómetro é mais rápida, é efetuada num só teste e não exige o tratamento de dados, tal como a extrapolação de dados através dos pontos que foram analisados.

As rampas de temperaturas oscilatórias previamente efetuadas na empresa de acolhimento eram levadas a cabo utilizando um equipamento DMA (*Dynamic Mechanical Analysis),* num intervalo de temperaturas entre -20 ºC e 100 ºC, sendo que em raras exceções eram obtidos valores até 120 ºC. Nesta frente, o reómetro tem como benefício a análise de temperaturas até 180 ºC, sendo que este valor poderia ainda ser ultrapassado, o que não se efetuou por ser pouco relevante para a indústria dos adesivos termofusíveis. Por outro lado, o reómetro não permite efetuar medições a temperaturas negativas com regularidade, considerando-se 0 ºC como a temperatura mínima de leitura. Outro ponto vantajoso do reómetro é que é capaz de realizar ciclos de temperatura, isto é, uma rampa de arrefecimento seguida de uma subida ininterrupta de temperatura, o que não é possível efetuar no DMA.

Resumidamente, verifica-se que através de reómetros, como o Ares G2, é possível monitorizar a resposta das colas às deformações e tensões que são impostas, e a partir das medições reológicas obter informações importantes sobre o desempenho das colas não só em linha, como após a sua aplicação.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Com esta dissertação, pretendia-se estudar os testes possíveis de realizar com o reómetro Ares G2, e avaliar quais os mais relevantes na caracterização das colas termofusíveis.

Deste modo, todos os testes disponíveis foram estudados, e distinguiram-se os relevantes à indústria. Esta distinção foi efetuada através da revisão de artigos acerca da reologia aplicada a polímeros, e manuais desenvolvidos pela TA Instruments. No entanto, foi difícil encontrar literatura informativa de reologia aplicada a colas termofusíveis dada a sua escassez.

Deste modo, não podendo afirmar com toda a certeza que não foi deixado de parte algum teste que possa ser relevante, ou até mesmo que dos testes efetuados não seja possível retirar ainda mais informação, penso que os principais objetivos deste trabalho foram cumpridos.

Foi realizada uma análise abrangente e detalhada não só do equipamento, como das amostras permitindo demonstrar as capacidades do equipamento Ares G2, recentemente adquirido para a caracterização reológica de colas com utilidade para a empresa de acolhimento.

6.2 Apreciação Final

Acredito que esta dissertação será um bom ponto de partida para a empresa de acolhimento integrar o reómetro no laboratório com os testes descritos, havendo ainda um longo caminho a percorrer referente a toda a informação possível de recolher em cada teste, em particular da estrutura molecular, e das dinâmicas intermoleculares.

Avaliando a experiência, foi-me dada a conhecer uma indústria que desconhecia totalmente até então, e até mesmo um campo da ciência de materiais que pouco ou nada sabia, pelo que considero este período em que realizei a dissertação como extremamente enriquecedor, não só a nível profissional como pessoal.

7 Referências

Agirre-Olabile, I., Elejabarrieta, M. J., & Bou-Ali, M. M. (2015). Matrix dependence of the linear viscoelastic region in magnetorheological elastomers. *Journal of Inteligent Material Systems and Structures, 26*, 1880-1886.

Alvarez, M. D., Canet, W., Cuesta, F., & M., L. (1998). Viscoelastic characterization of solid foods from creep compliance data: application to potato tissues. *European Food Research and Technology, 207*, 356-362.

Anton Paar. (2003). The Rheology of Hot Melt Adhesives. *ASI Adhesives & Sealants Industry*.

Campos, J. M. (2017). *Mecânica dos Fluidos em Operações Unitárias* . U.Porto Press.

Chen, T. T. (2017). Strategies for rheological evaluation of pressure sensitive adhesives. *Proceedings of 40th Pressure Sensitive Tape Council Conference (PSTC)*. Las Vegas, USA.

Doody, P. D. (1997). The rheology and strength of hot melt adhesives. *Tese de Doutoramento Coventry*.

Dudoicz, J., Douglas, J. F., & Freed, K. F. (2015). The meaning of the "universal" WLF parameters of glass-forming polymer liquids. *The Journal of Chemical Physics, 142*.

Fesko, G. (24 de Maio de 1971). Time Temperature Superposition for blockpolymer. *PhD Thesis*. California, USA.

Franck, A. (2013). *Understanding Rheology of Structured Fluids* (Vol. AAN016). TA Instruments.

Franck, A. J. (1992). Adhesives Rheology. *AFERA Congress* . Chester.

Franck, A. J. (2005). Characterizing PSAs by rheology. *Adhesives Mag*.

Franck, A. J. (2005). Creep Recovery Measurements of Polymers. *77th Annual Meeting of the American Society of Rheology* . Vancouver.

Luth, R. (2016). Defining viscoelastic adhesives coordinates that matter. *Pressure Sensitive Tape Council*. Orlando, USA.

Malvern Instruments Limited. (2016). A Basic Introduction to Rheology.

Menard, K. P., & Menard, N. R. (2015). Dynamic mechanical analysis in the analysis of polymers and rubbers.

Meyer, F. (2014). Performing Rheological Tests in Oscillation with the Thermo Scientific HAAKE Viscotester iQ Rheometerh.

Paroline, G. (10 de Agosto de 2016). Basics of Applied Rheology. *Oregon State University*. Corvallis, Oregon, USA.

Paul, C. W. (2011). Hot Melt Adhesives. *MRS Bulletin, 28(6)*, 440-444.

PerkinElmer. (2012). Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 2 Thermoplastic Transitions and Properties.

Pizzi, A., & Mittal, K. L. (2003). *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*. Taylor & Francis INC.

Shangguan, Y., Chen, F., Jia, E., Lin, Y., Hu, J., & Zheng, Q. (2017). New Insight into Time-Temperature Correlation for Polymer Relaxations Ranging from Secondary Relaxation to Terminal Flow: Application of a Universal and Developed WLF Equation. *Polymers, 9(11)*, p. 567.

TA Instruments. (18 de de Dezembro de 2020). *TA Instruments*. Obtido de Website de TA Instruments: https://www.tainstruments.com/ares-g2/

Vitrano, M. D., Stafeil, K. D., & Hailemichael, T. B. (2014). *Patente Nº EP2694609 B1*.

Wilson, D. I. (2018). What is rheology? *Eye, 32*, 179-183.

Apêndice A - *Software* TRIOS

A.1 Teste de pegajosidade

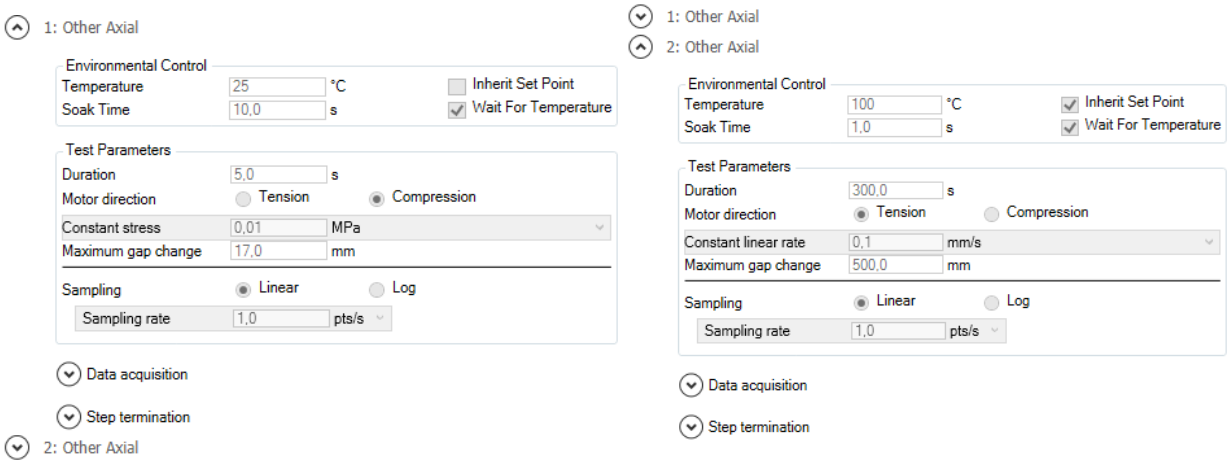


Figura A.1 – Sequência de testes na avaliação da pegajosidade

A.2 Testes Oscilatórios

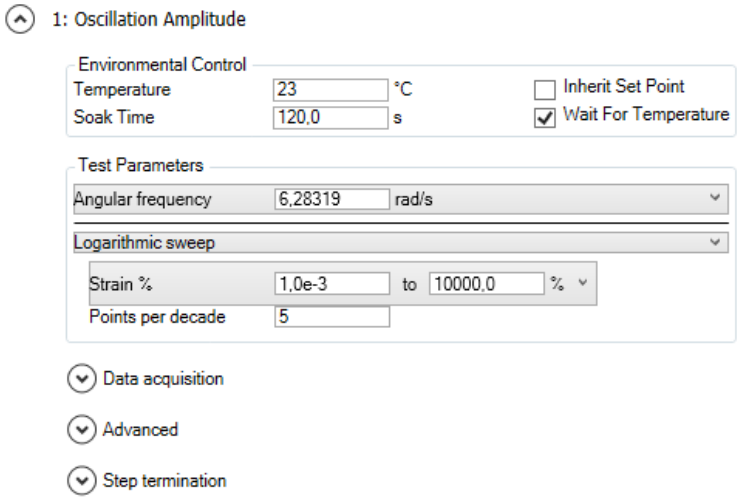


Figura A.2 - Exemplo do teste de varrimento de amplitudes a 23 °C

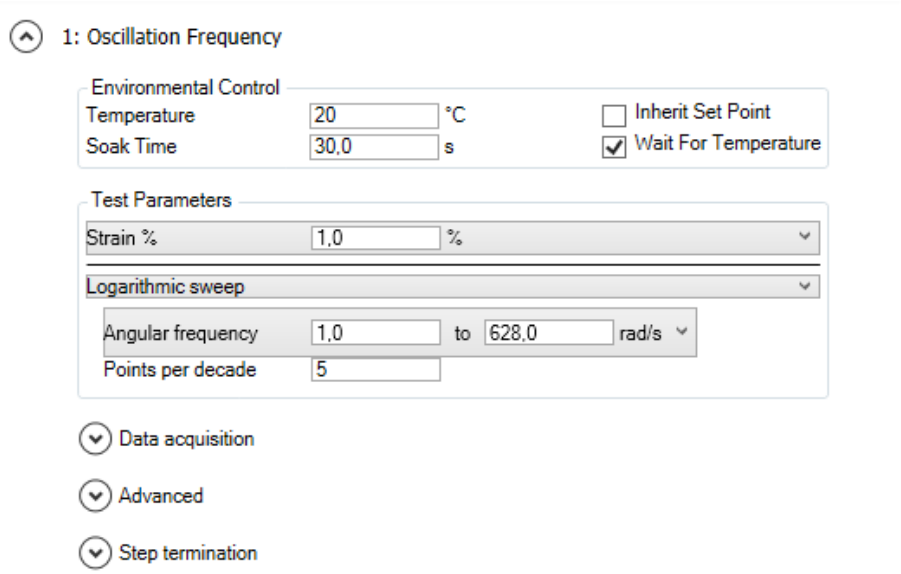


Figura A.3 – Exemplo do teste de varrimento de frequência a 20 °C

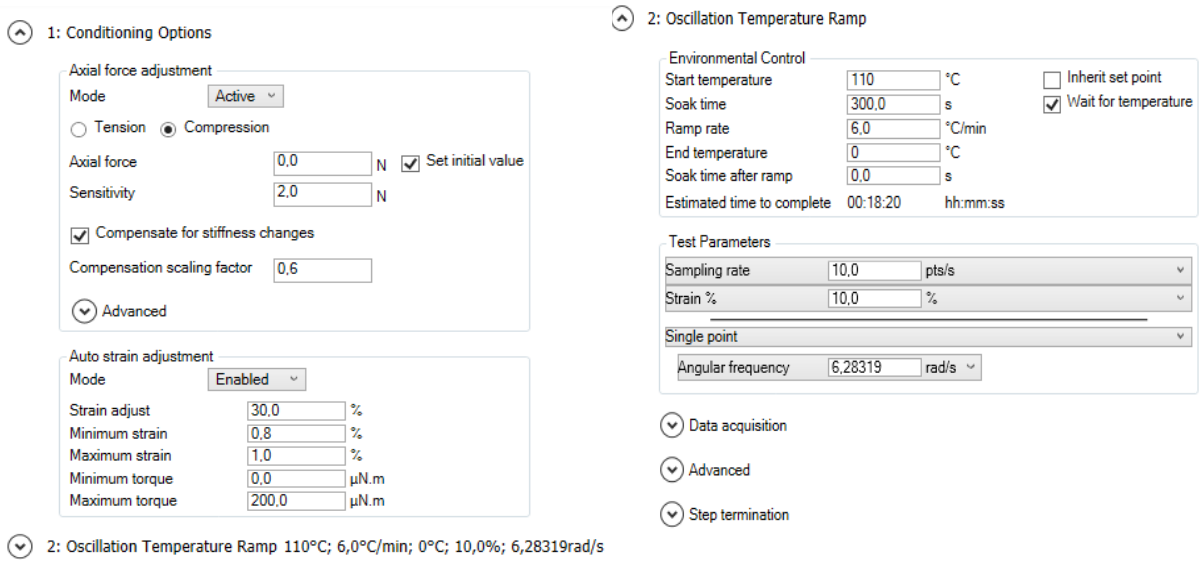


Figura A.4 -Sequência de testes para realizar rampa de arrefecimento com ajuste de deformação

A.3 Testes de escoamento

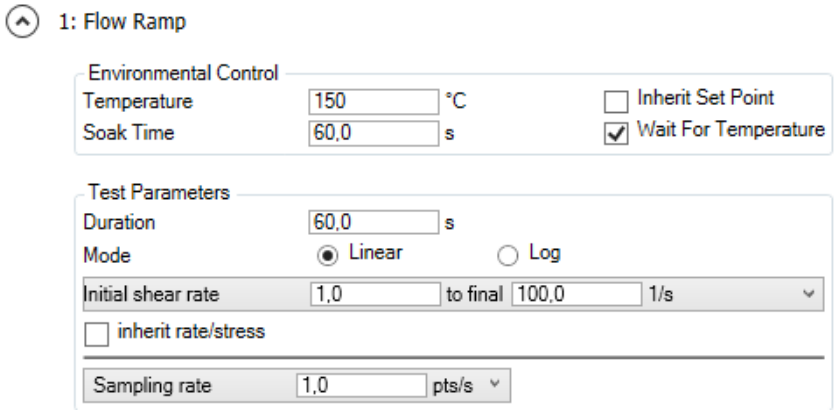


Figura A.5 – Exemplo de teste de rampa de escoamento

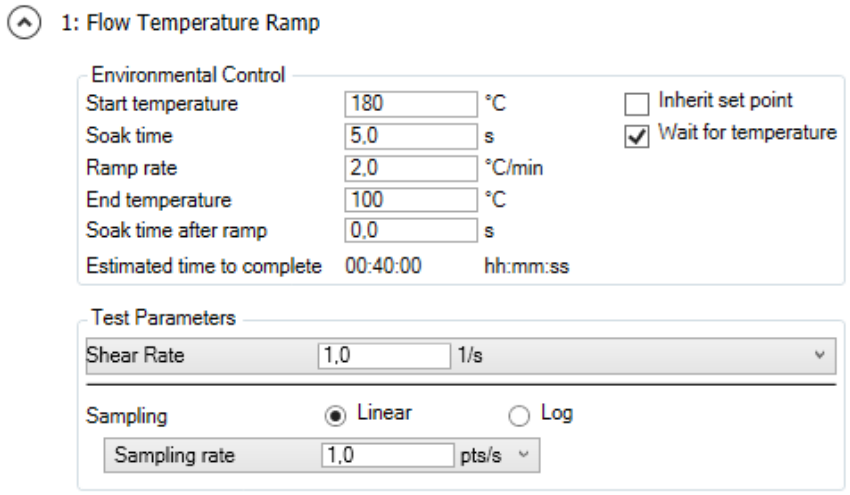


Figura A.6 – Exemplo de teste de rampa de temperaturas em escoamento

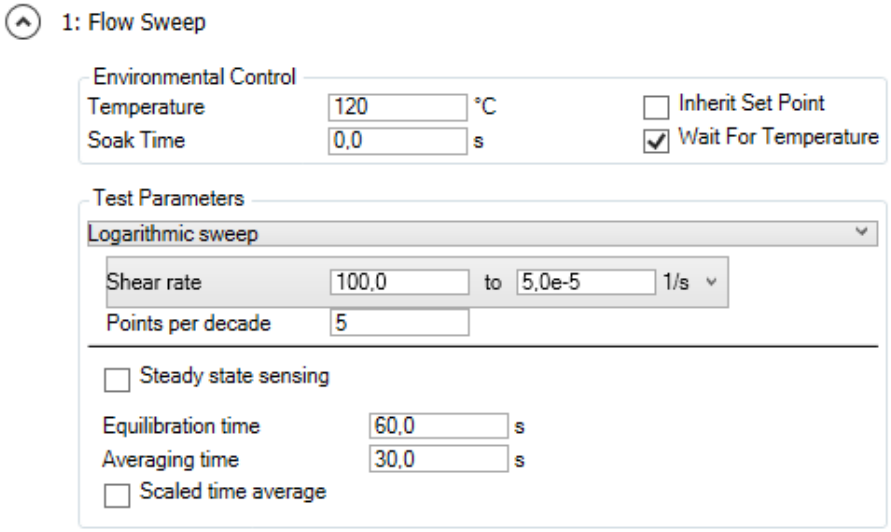


Figura A.7 – Exemplo de teste de varrimento de taxas de corte

A.4 Testes de fluência

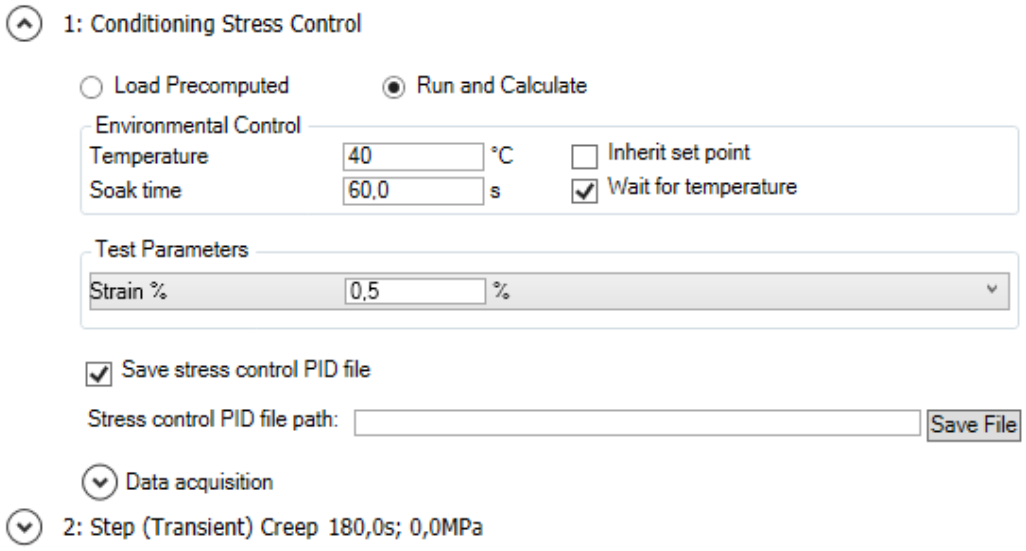


Figura A.9 – Passo condicionante para realizar testes de fluência

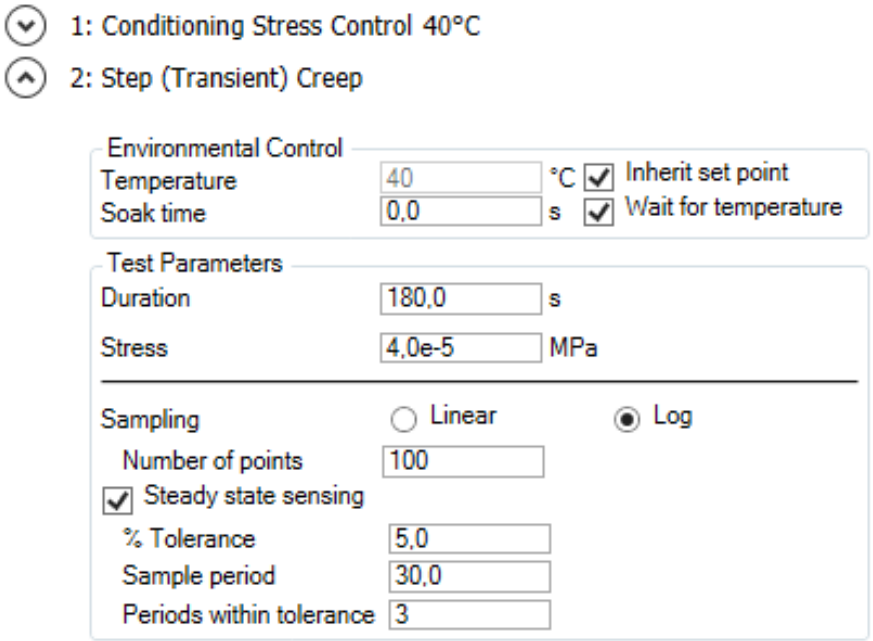


Figura A.8– Exemplo de teste de fluência

A.5 Sobreposição Tempo Temperatura

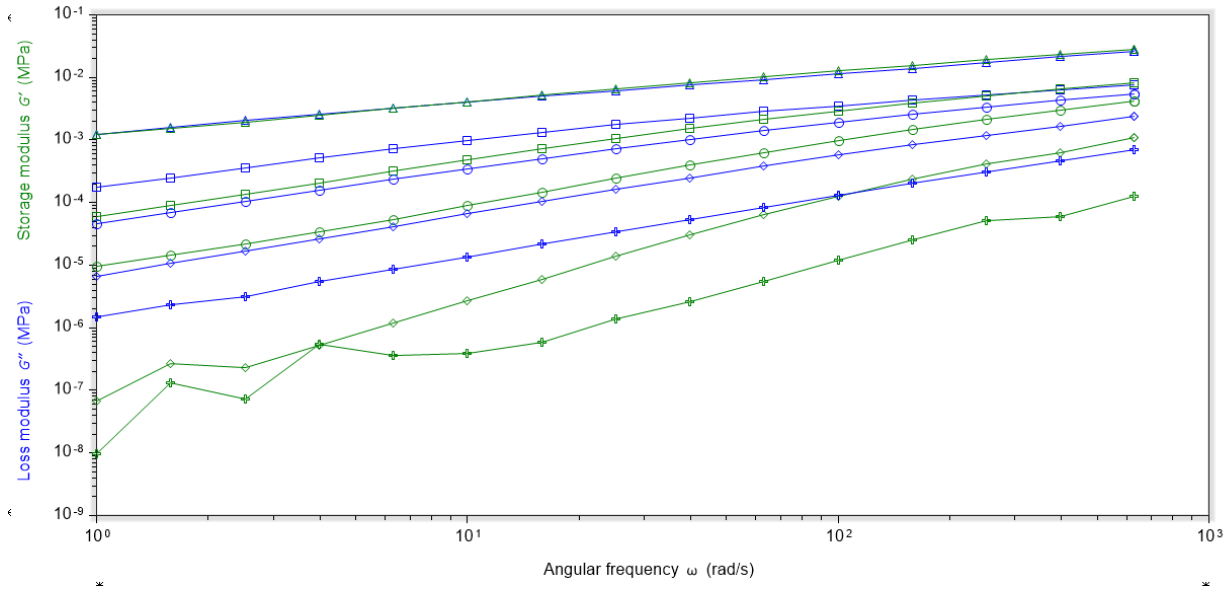


Figura A.10 - Primeiro passo para realizar a sobreposição tempo-temperatura

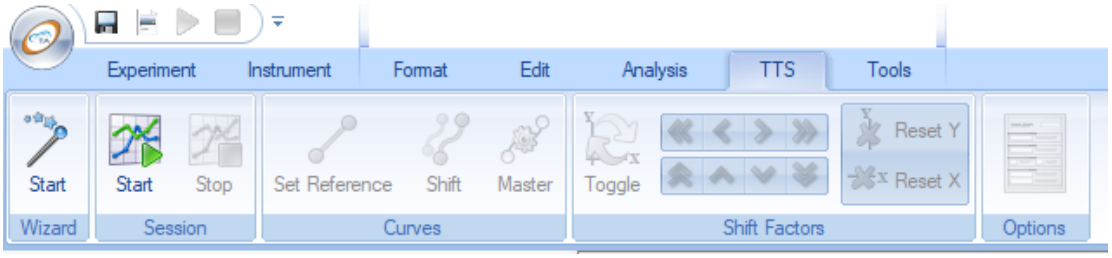


Figura A. 11 – Software cria uma nova aba TTS

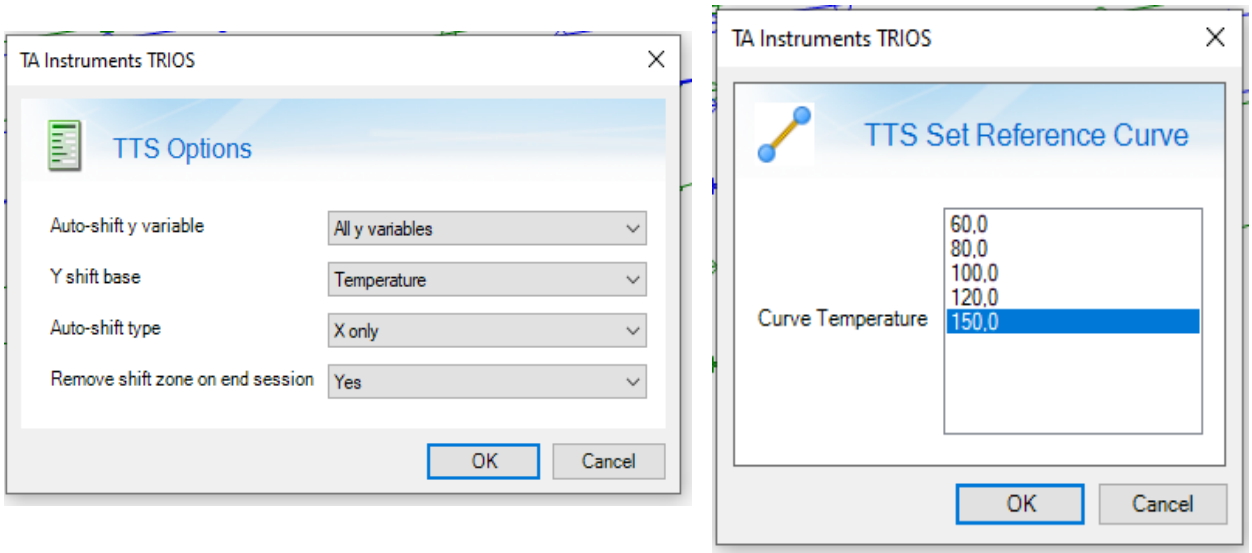


Figura A.12 – Configuração da curva mestra

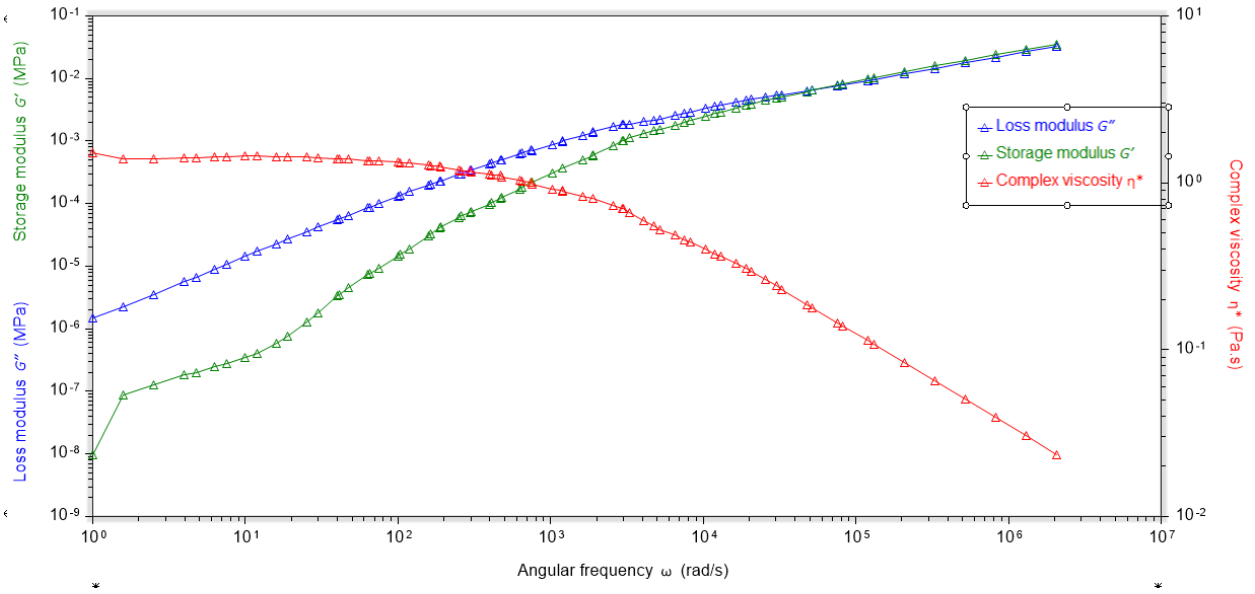


Figura A.13 – Curva mestra em função da frequência *angular*

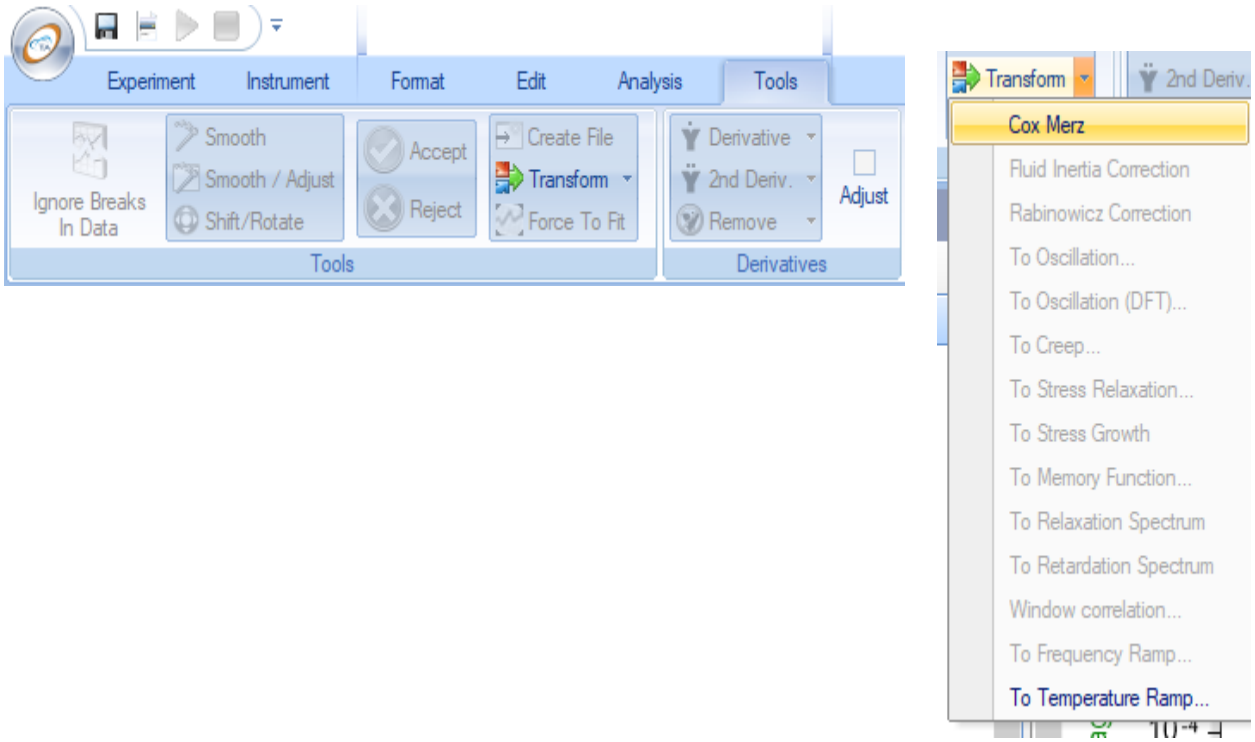


Figura A.14 – Aba das ferramentas com e transformações reológicas

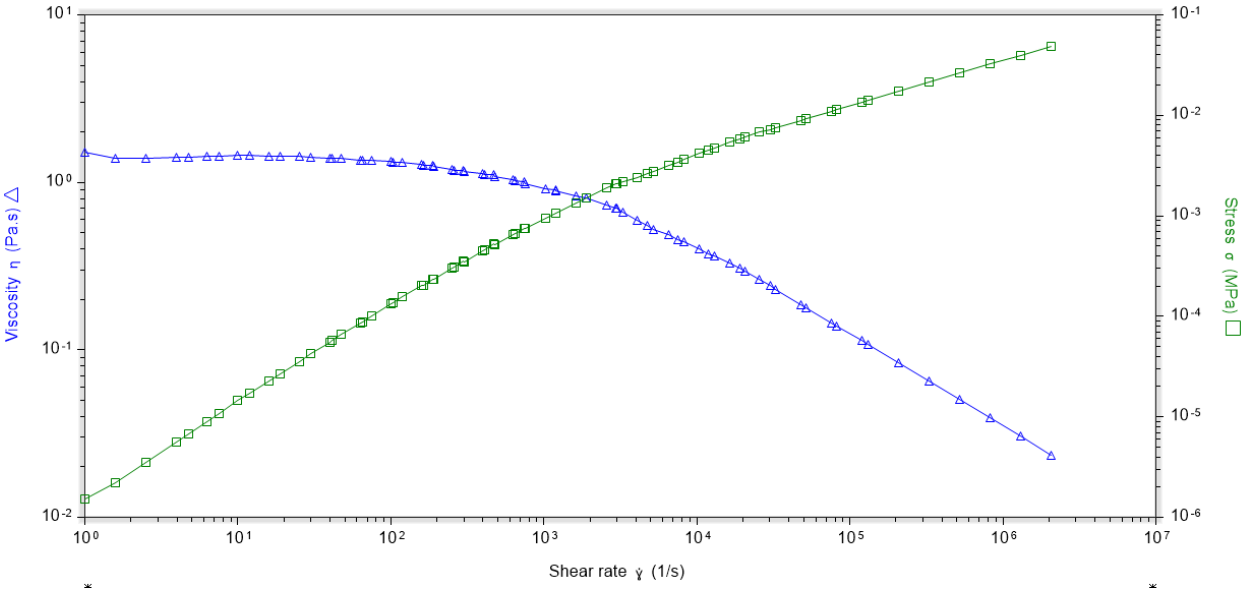


Figura A.15 – Curva final de viscosidade em função da taxa de corte

Apêndice B – Validação TTS

A análise da aplicação do princípio da sobreposição tempo-temperatura com posterior uso da regra de Cox-Merz como previsão do desempenho de cada cola em dois tipos de aplicação diferentes, *spray* e *slot* foi efetuada através da análise de 6 colas, A, B, C, D, E e F. Estas colas são amplamente conhecidas pela empresa de acolhimento, e o seu desempenho com cada aplicador também, isto é, se a aplicação é correta, se ocorre com problemas, ou se não deve ser utilizada com um dos aplicadores em específico. Deste modo, a análise foi efetuada com a aplicação da TTS a cinco varrimentos de frequência, às temperaturas de aplicação, T = 150 ºC para todas as colas, exceto a cola D, em que a temperatura de aplicaçãp recomendada é 140 ºC, e às temperaturas de (60, 80, 100 e 120) ºC. Posteriormente, é aplicada à curva de viscosidade obtida, a regra de Cox-Merz, recorrendo às transformações reológicas, disponíveis no reómetro. Os resultados obtidos para as quatro colas, não apresentadas nos resultados, encontram-se representadas nas figuras de B.1 até B.9.

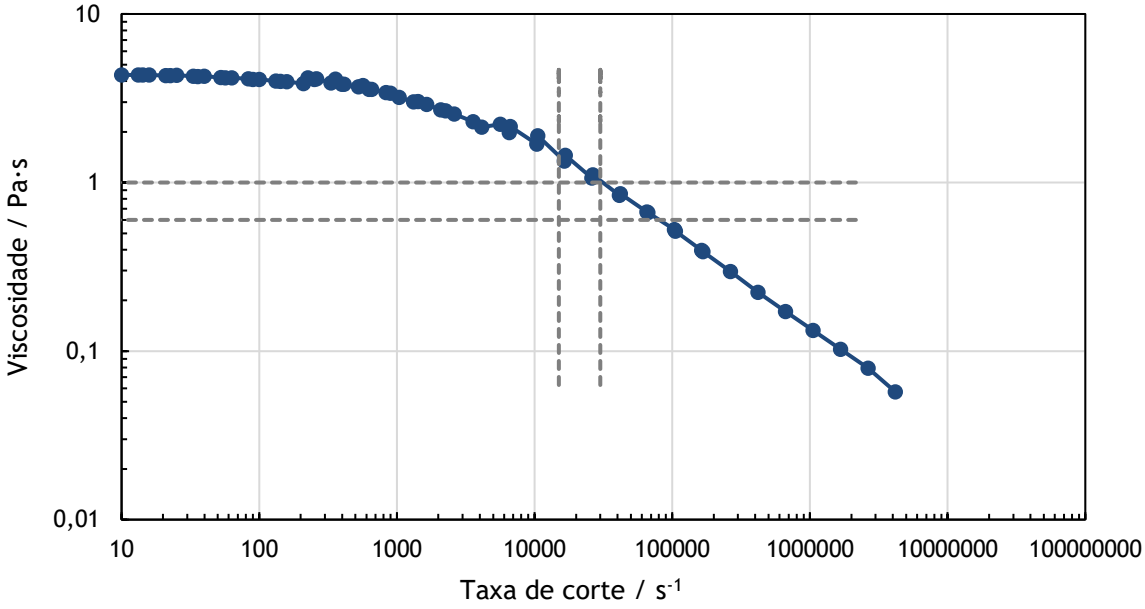


Figura B.1 – Análise da aplicabilidade da cola B em spray

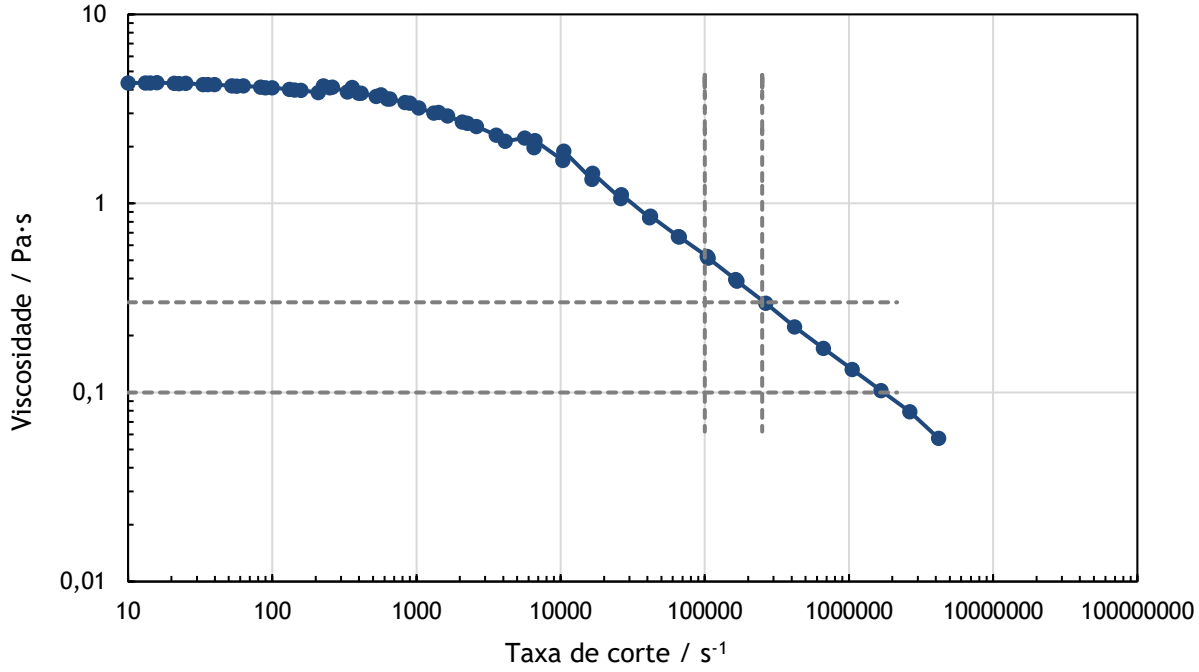


Figura B.2 – Análise da aplicabilidade da cola B em slot

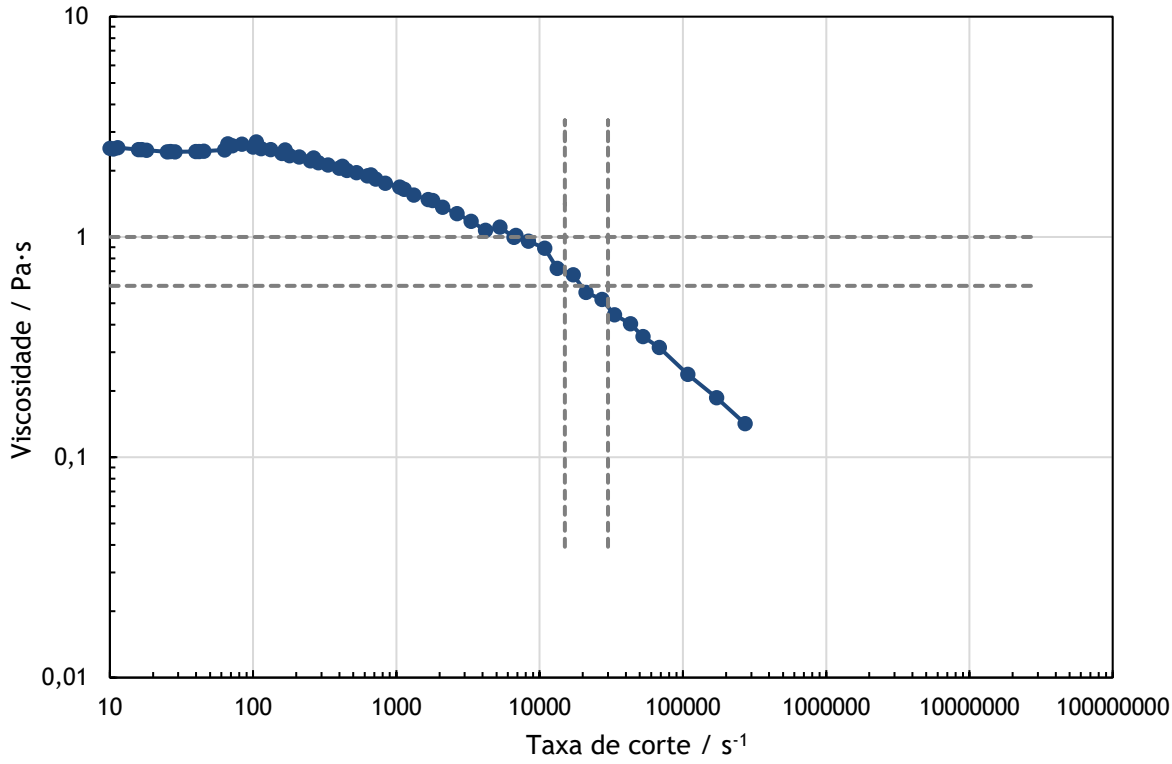


Figura B.3 – Análise da aplicabilidade da cola C em spray

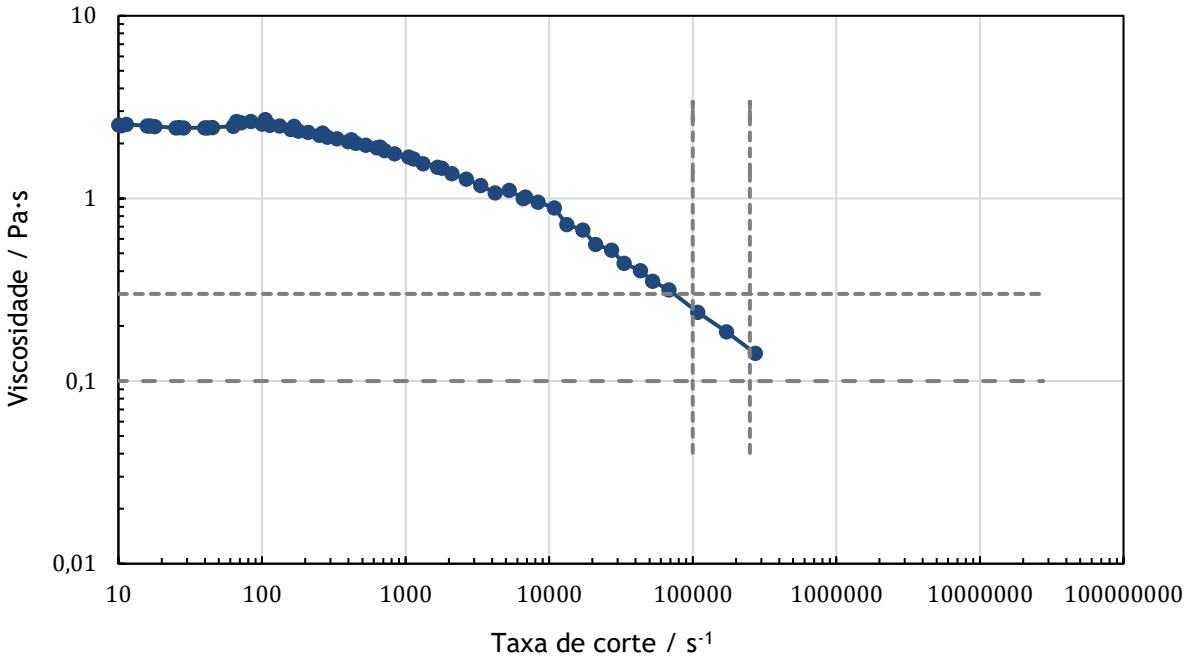


Figura B.2 – Análise da aplicabilidade da cola C em slot

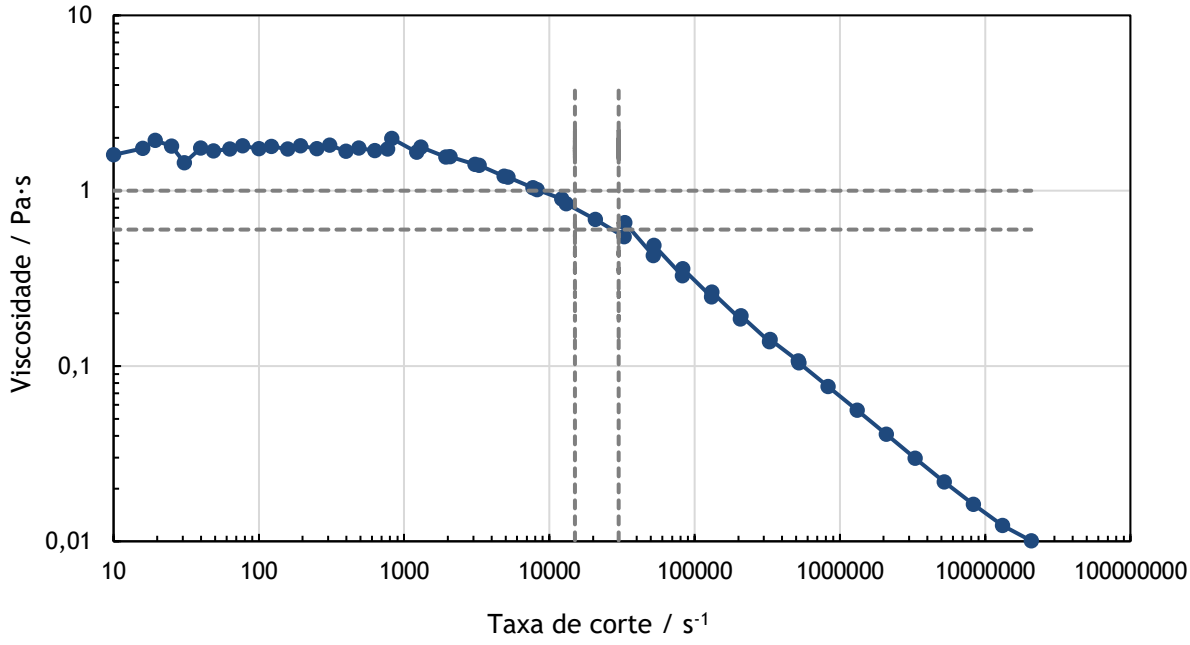


Figura B.3 – Análise da aplicabilidade da cola D em spray

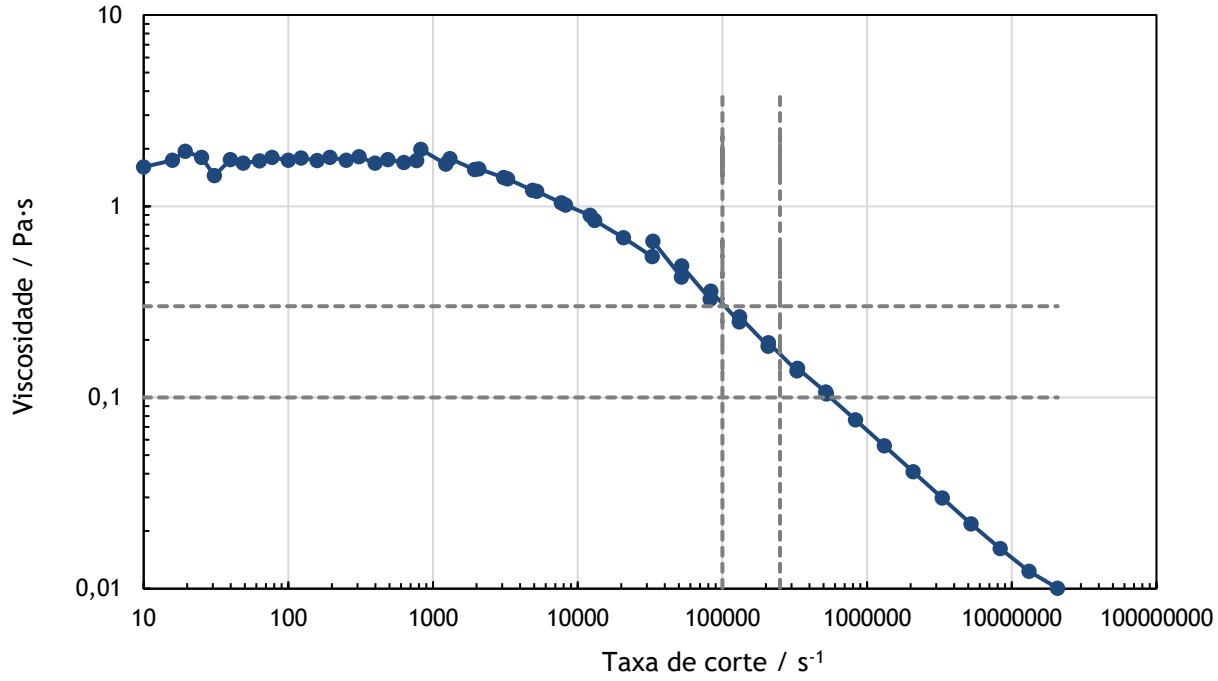


Figura B.4 – Análise da aplicabilidade da cola D em slot

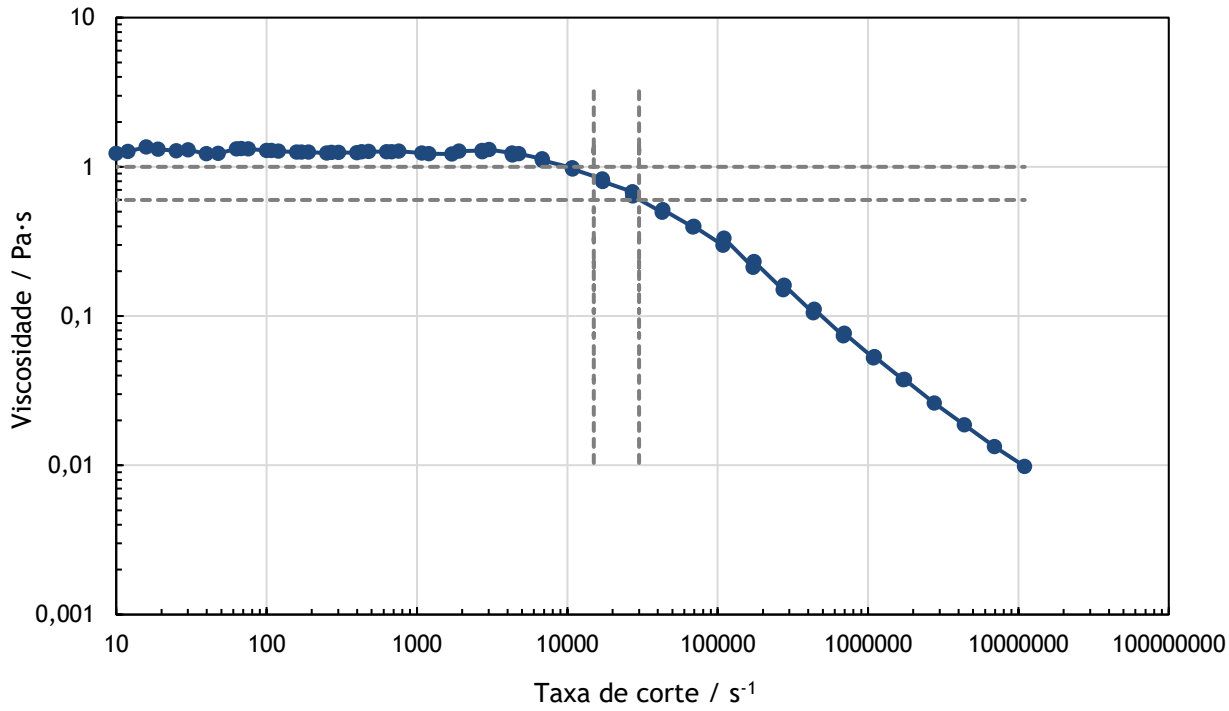


Figura B.5 – Análise da aplicabilidade da cola E em spray

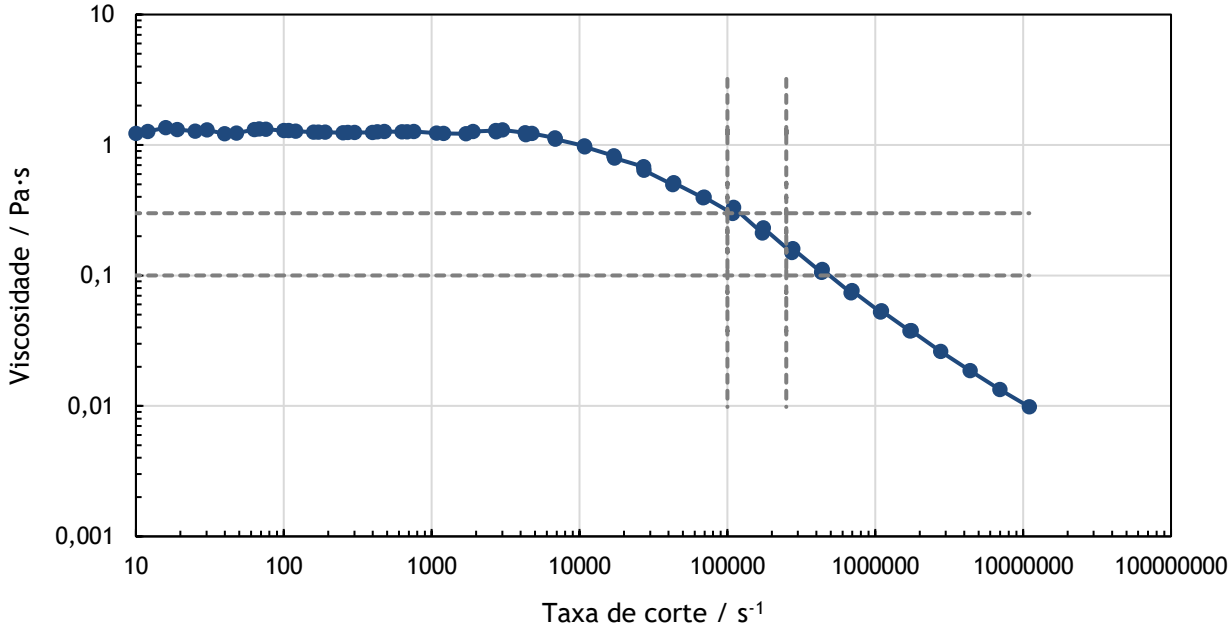


Figura B.6 – Análise da aplicabilidade da cola E em slot

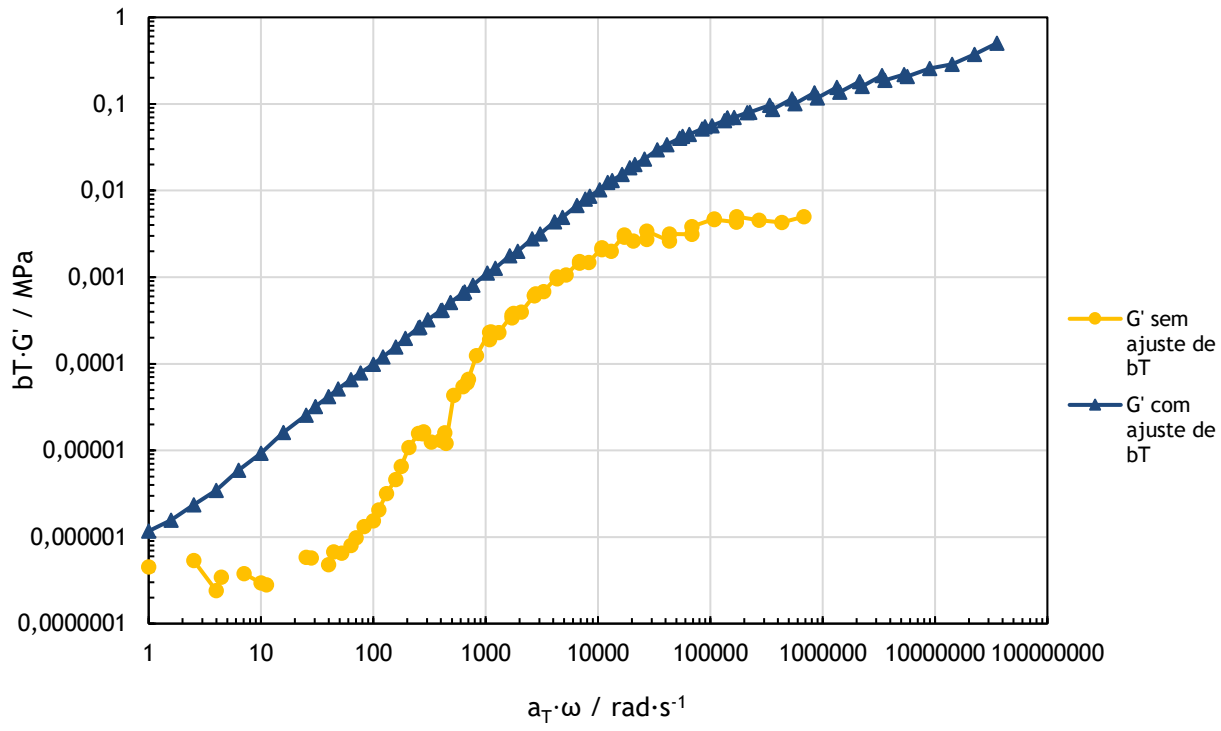


Figura B.7 – Análise da influência da adição do fator b_T nas colas bloco polímero, sendo que para a curva *G′* sem ajuste b_T esta toma sempre o valor de 1, e com o ajuste varia conforme a temperatura de cada varrimento

Apêndice C – Comparação viscosímetro e reómetro

O viscosímetro é um equipamento que mede a viscosidade em função da temperatura, em valores discretos. Assim, para obter uma curva têm que se efetuar pelo menos três medições distintas, a diferentes temperaturas, e recorre-se à ferramenta Excel para adicionar uma linha de tendência que ajusta aos pontos obtidos, e criar um modelo preditivo para alargar o intervalo de estudo.

Por outro lado, o reómetro através do teste em escoamento da rampa de temperatura constrói uma curva contínua de viscosidade em função da temperatura sem ter que se recorrer a extrapolações. Os dados mais recentes obtidos pela Colquímica Adhesives são os da cola A, pelo que a influência da taxa de variação de temperatura, e a avaliação da possibilidade de se efetuar um aquecimento ou arrefecimento, foram estudadas para essa cola, e aplicadas às restantes, B, C, D e E.

Inicialmente foi estudada a diferença entre efetuar uma rampa de aquecimento ou de arrefecimento, tendo sido mantidas iguais todas as outras variáveis de ajuste do teste. Na figura C.1, encontram-se representadas as curvas de viscosidade de ambos os testes, e a curva obtida através do viscosímetro.

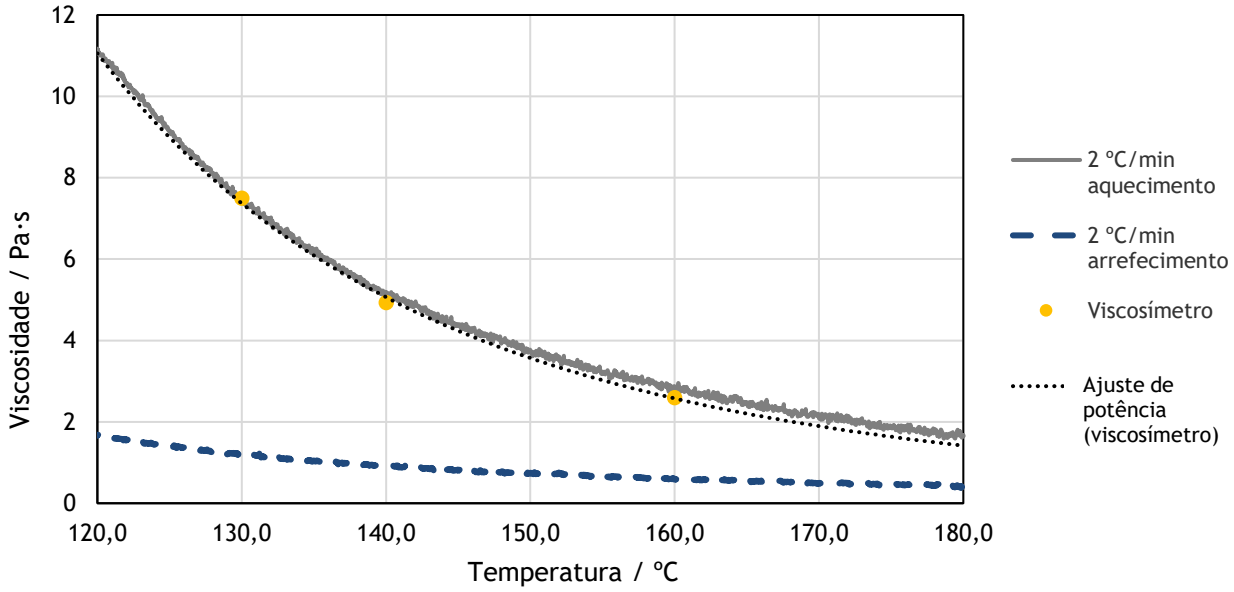


Figura C.1 – Análise da influência da temperatura inicial do teste, T = 120 ºC ou T = 180 ºC, na comparação da curva de viscosidade da cola A obtida no reómetro e obtida através do viscosímetro

Observa-se um melhor ajuste à curva do viscosímetro através de uma rampa de temperatura de aquecimento, podendo ser devido à ineficiente dissipação do calor no caso do

arrefecimento, levando a que temperatura lida pelo termopar não seja a real. Deste modo, ficou definido efetuar apenas rampas de aquecimento nas restantes colas.

De seguida, ainda com a cola A, estudou-se a influência da taxa de variação de temperatura, efetuando-se dois ensaios, com iguais parâmetros, exceto a taxa de aquecimento, tendo esta tomado os valores de (2 e 5) ºC·min^{-1}. Os resultados obtidos encontram-se representados na figura C.2, juntamente com a curva do viscosímetro. Nas medições com o reómetro usou-se uma taxa de deformação baixa, $\dot{\gamma}$ = 1 s^{-1}.

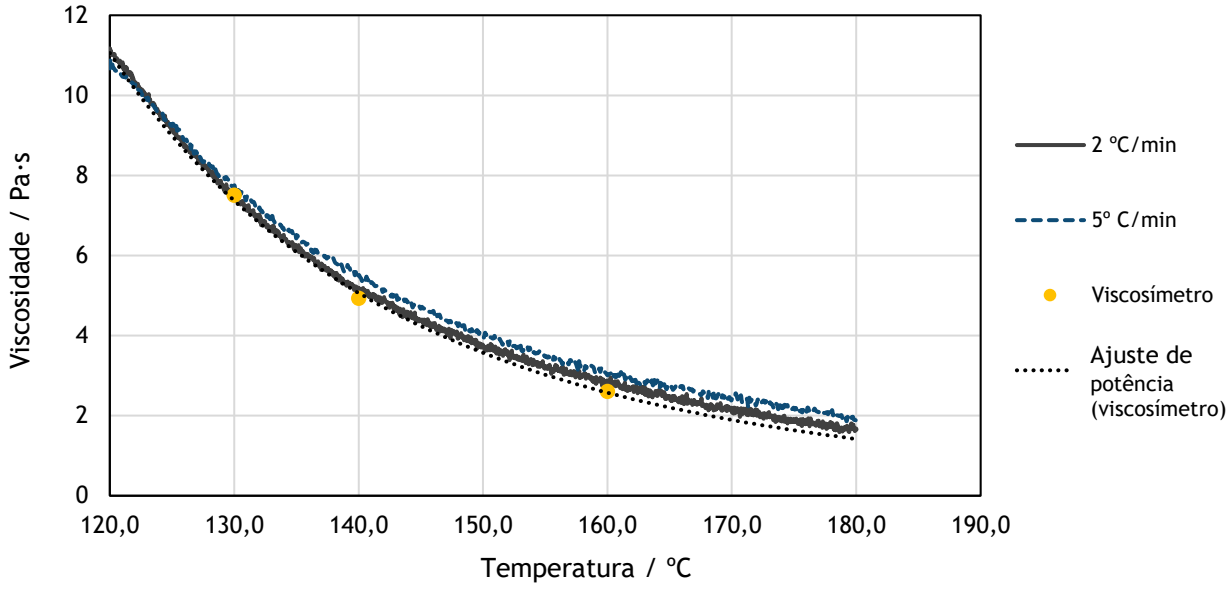


Figura C.2 – Análise da influência da taxa de aquecimento na viscosidade da cola A lida do reómetro e comparação com a curva de viscosidade obtida para a mesma cola no viscosímetro

Como é possível verificar através da análise da figura C.2, com uma taxa de variação de 2 ºC·min^{-1} há um melhor ajuste à curva obtida através da adição da linha de tendência dos pontos do viscosímetro.

Deste modo fica definido o método de medição da viscosidade como uma rampa de aquecimento em escoamento, com uma taxa variação de temperatura de 2 ºC·min^{-1}. Nas figuras C.3, C.4 e C.5, encontram-se as restantes comparações, mas é necessário ter em conta que as curvas do viscosímetro não pertencem ao mesmo lote industrial que as analisadas pelo reómetro, podendo inclusive ter ocorrido ajustes na sua formulação.

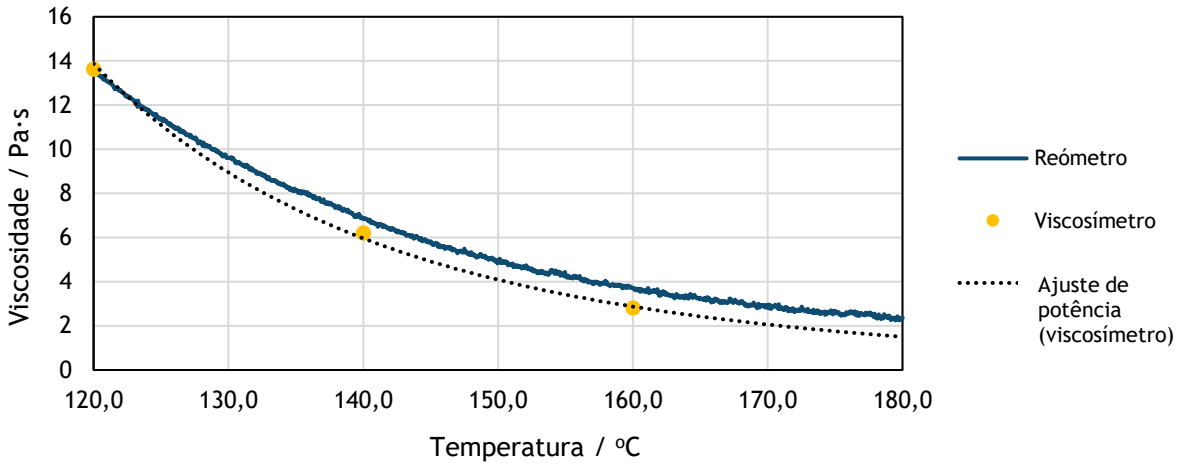


Figura C. 5 - Comparação das curvas de viscosidade da cola B obtidas através de uma rampa de aquecimento em modo de escoamento no reómetro com os valores obtidos no viscosímetro

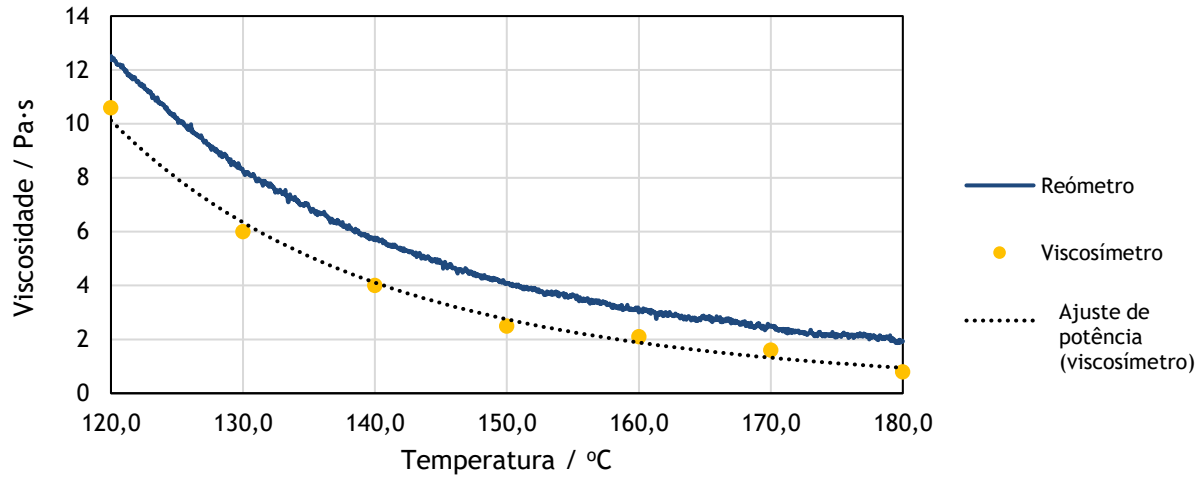


Figura C.4 - Comparação das curvas de viscosidade da cola C obtidas através de uma rampa de aquecimento em modo de escoamento no reómetro com os valores obtidos no viscosímetro

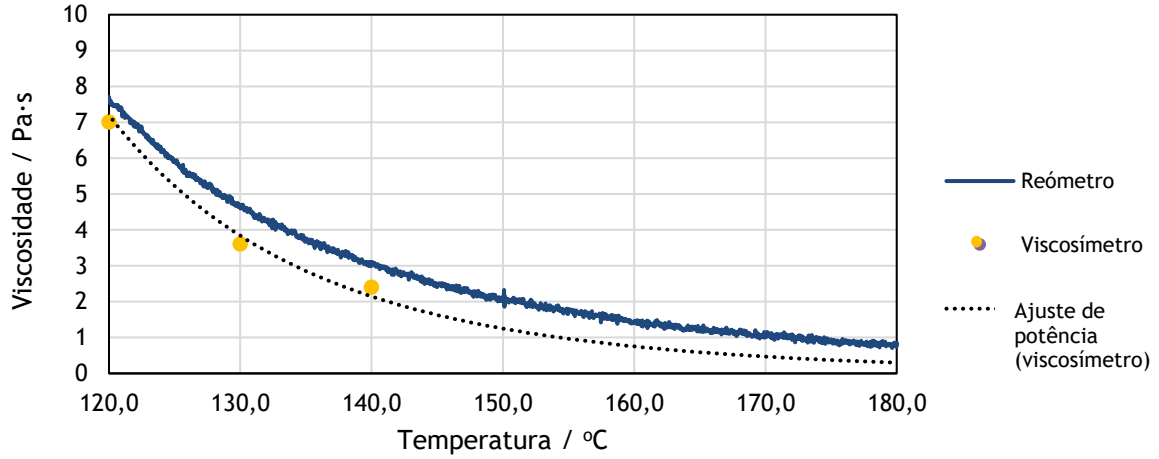


Figura C. 3 - Comparação das curvas de viscosidade da cola D obtidas através de uma rampa de aquecimento em modo de escoamento no reómetro com os valores obtidos no viscosímetro

Apêndice D - Rampas de Temperatura

Um dos objetivos da dissertação foi obter rampas de temperatura que atingissem T = 0 ºC e iniciar à temperatura mais alta possível, com a condicionante das medições não apresentarem ruído significativo, e ser possível realizar ciclos de temperatura sucessivos, isto é, aquecimentos e arrefecimentos sem interrupções.

Ao longo do estudo foi definido um ajuste da deformação imposta em ensaios oscilatórios em função da temperatura, que permita a realização de uma rampa de arrefecimento a iniciar em T = 180 ºC e a terminar em T = 0 ºC. No entanto não é possível recriar este intervalo numa rampa de aquecimento, pelo que este intervalo ficou definido como o maior possível para um procedimento em que seja apenas necessário realizar uma única rampa de temperaturas. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na figura D.1.

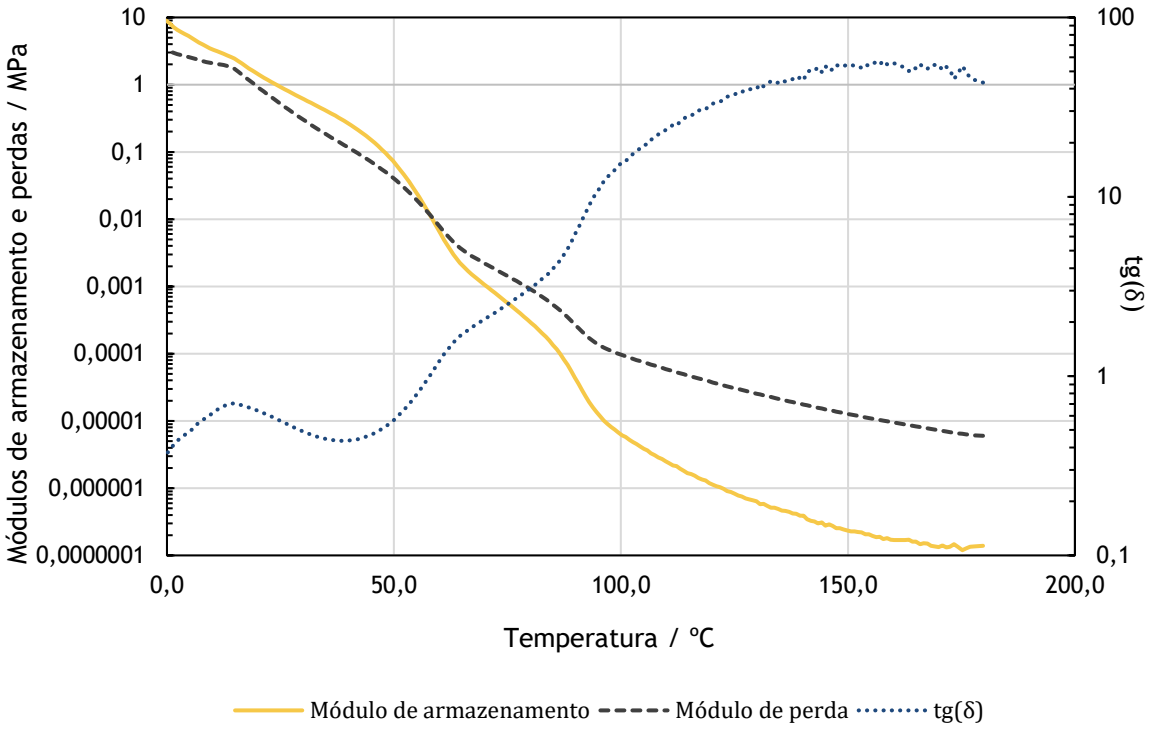


Figura D.1 – Arrefecimento da cola A com ω = 6,3 rad·s^{-1} com ajuste de temperaturas, no maior intervalo de temperatura estudado, de T = 180 ºC a 0ºC

Posteriormente, foi observado que para ciclos de temperatura que envolvessem múltiplas rampas de arrefecimento e aquecimento sucessivas, a temperatura mais alta, que não apresenta ruído significativo nas suas medições foi T = 110 ºC. Deste modo, foi definido o

intervalo de temperaturas entre T = 110 ºC e 0 ºC, como o intervalo a realizar os ciclos de temperatura. Nas figuras D.2, D.3, D.4 e D.5 encontram-se os ciclos de temperaturas para as colas A, B, C e D respetivamente.

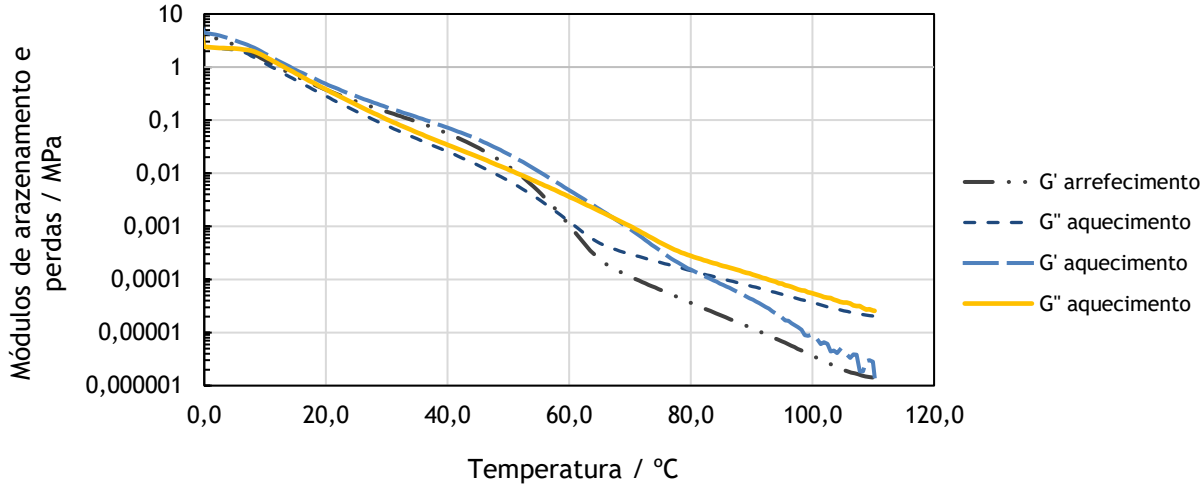


Figura D. 2 – Ciclo de temperaturas da cola A, a iniciar num arrefecimento de T = 110 ºC a 0 ºC, seguido de uma rampa de aquecimento até T = 110 ºC, com ajuste de deformação, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}

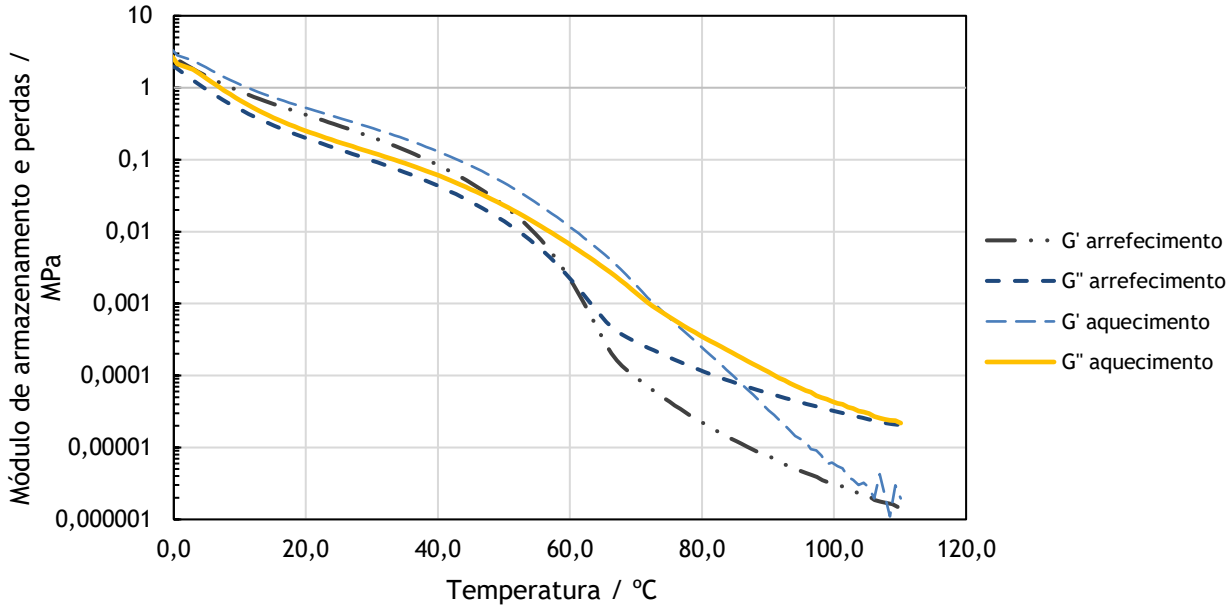


Figura D.3 - Ciclo de temperaturas da cola B, a iniciar num arrefecimento de T = 110 ºC até 0 ºC, seguido de uma rampa de aquecimento até T = 110 ºC, com ajuste de deformação, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}

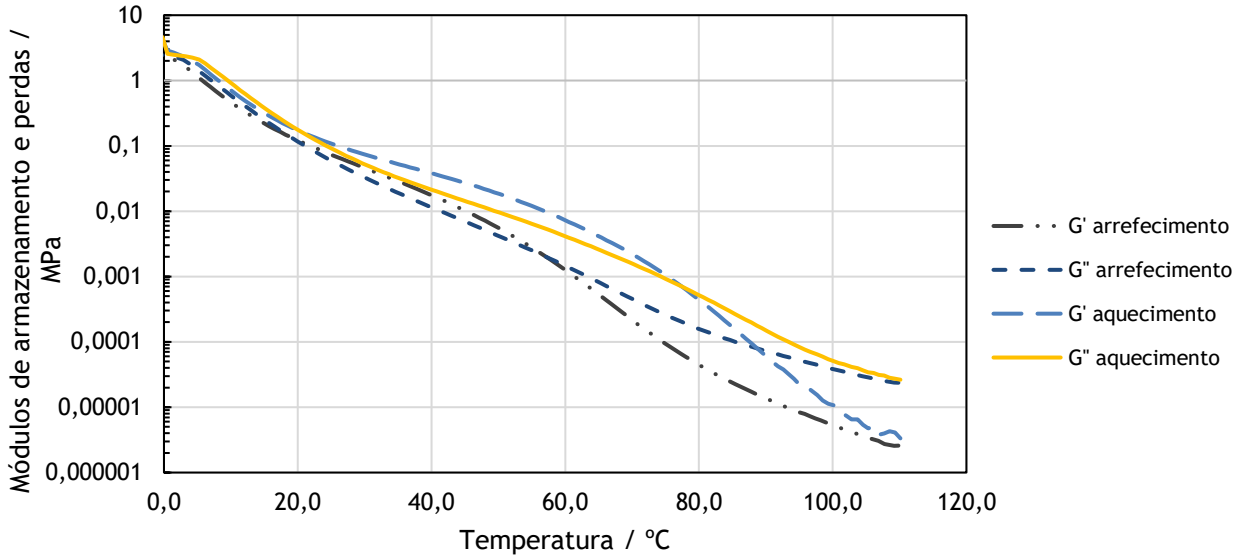


Figura D.4 - Ciclo de temperaturas da cola C, a iniciar num arrefecimento de T = 110 ºC a 0 ºC, seguido de uma rampa de aquecimento até T = 110 ºC, com ajuste de deformação, efetuada a ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}

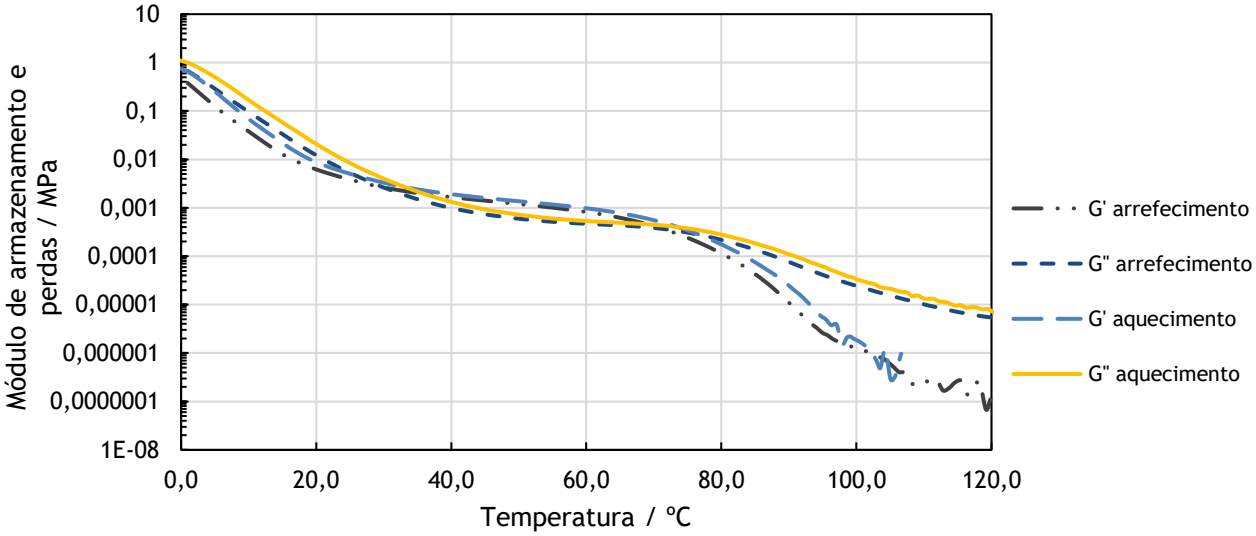


Figura D.5 - Ciclo de temperaturas da cola D, a iniciar num arrefecimento de T = 110 ºC a 0 ºC, seguido de uma rampa de aquecimento até T = 110 ºC, com ajuste de deformação, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}

O último intervalo de temperaturas designado como importante de avaliar foi de T = 110 ºC até T = 180 ºC, que foi realizado com uma deformação de amplitude constante, γ = 100 % e com uma altura de pratos de 1 mm, devido ao estado de fluidez da amostra. Deste modo, foram realizadas quatro rampas de arrefecimento a iniciar a T = 180 ºC, e os resultados

encontram-se representados nas figuras D.6, D.7, D.8 e D.9 para as colas A, B, C e D, respetivamente.

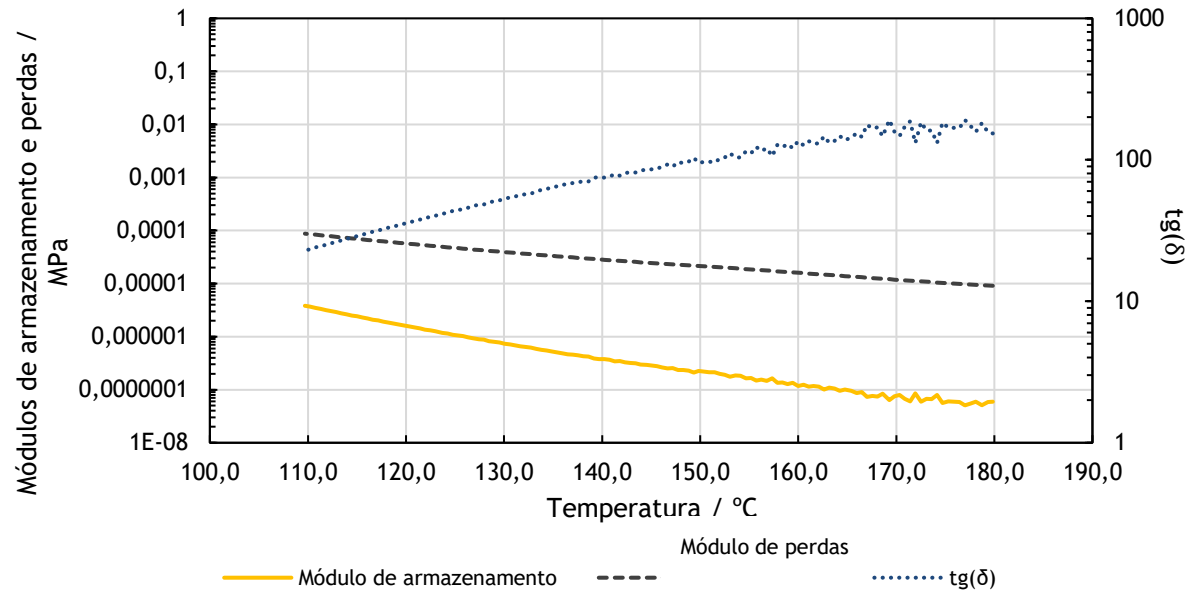


Figura D. 6 – Rampa de arrefecimento da cola A de T = 180 ºC a 110 ºC, com deformação constante de 100 %, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}

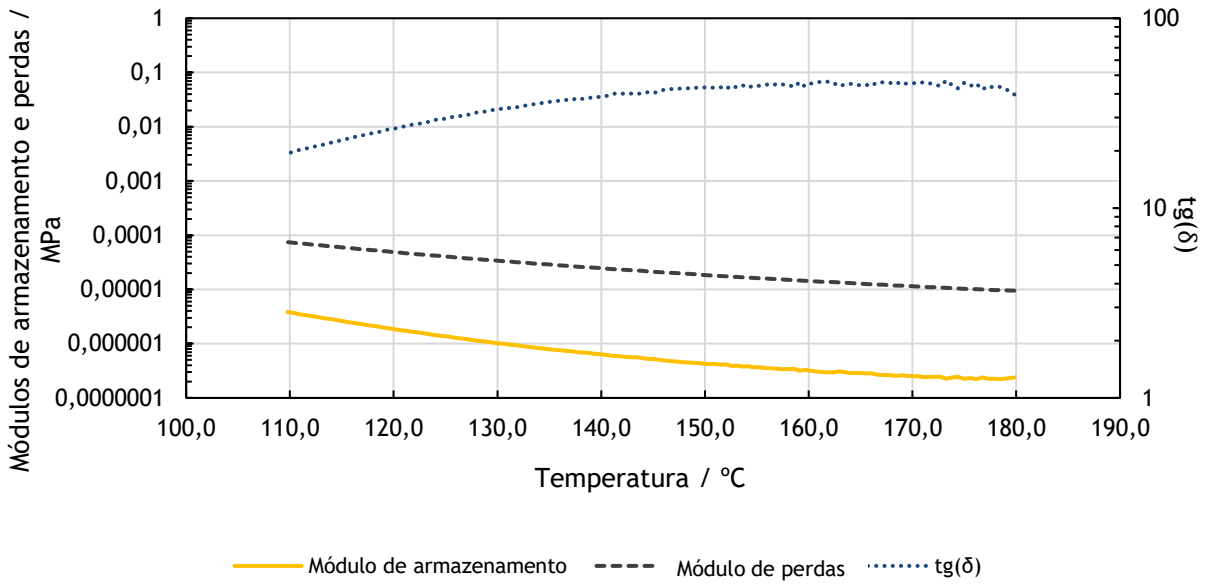


Figura D.7 - Rampa de arrefecimento da cola B de T = 180 ºC a 110 ºC, com deformação constante de 100 %, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}

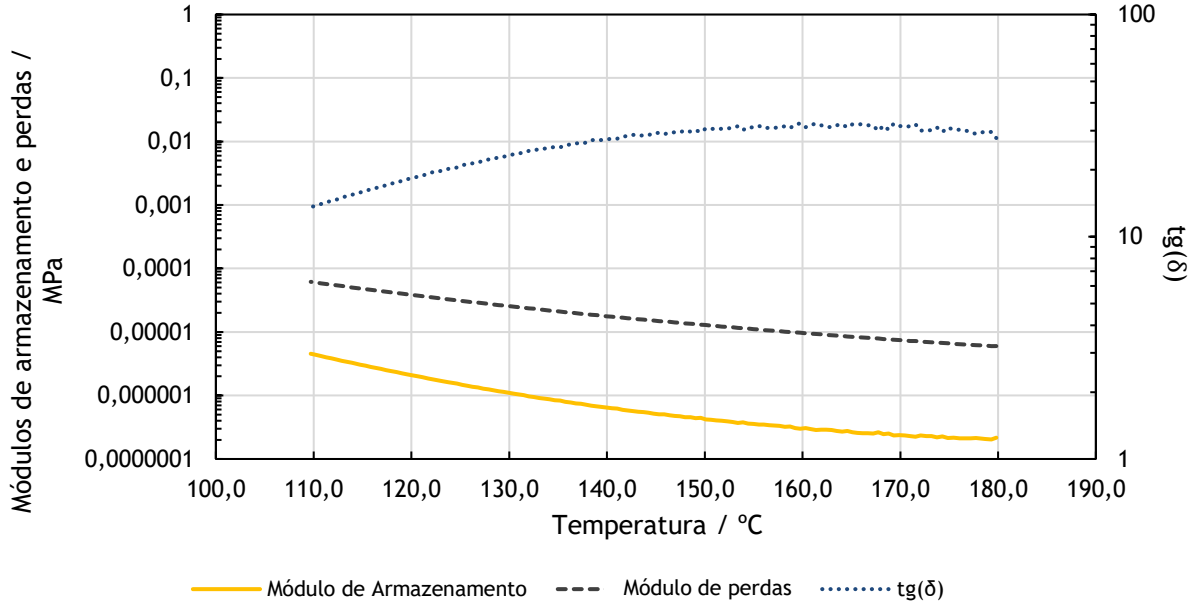


Figura D. 8 - Rampa de arrefecimento da cola C de T = 180 ºC a 110 ºC, com deformação constante de 100 %, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}

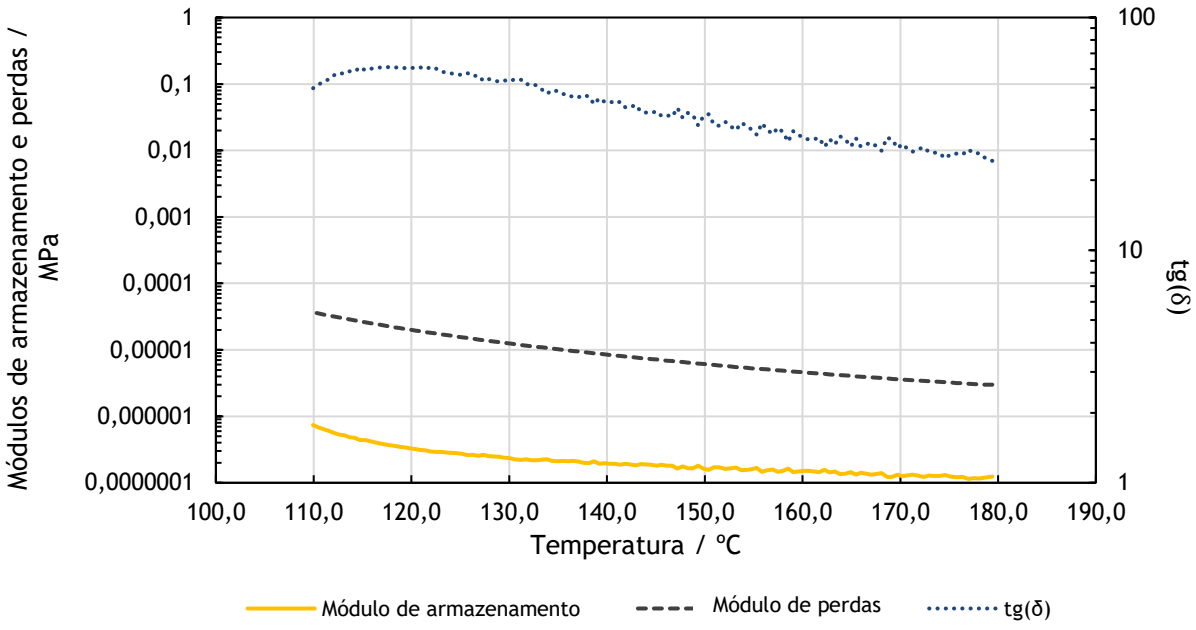


Figura D. 9 - Rampa de arrefecimento da cola C de T = 180 ºC a 110 ºC, com deformação constante de 100 %, efetuada com ω = 6,3 rad·s^{-1} e taxa de variação de temperatura de 6 ºC·min^{-1}

Apêndice E - Ensaios de fluência

Os ensaios de fluência são realizados a 40 °C. As amostras a essa temperatura já podem apresentar uma certa rigidez, que com uma descida rápida de temperatura não permite o ajuste gradual da altura da geometria superior, podendo causar a sobrecarga do transdutor, e parar o teste antes que este comece.

Deste modo, é necessário aplicar um passo condicionante para evitar que tal aconteça, consistindo numa rampa de temperatura a uma força constante (*isoforce*), que neste caso é 0. De modo a avaliar o impacto do passo condicionante foram realizados dois testes de fluência, um com a rampa de arrefecimento a anteceder o teste de fluência e outro sem esse teste inicial; a tensão aplicada em ambos os testes foi igual, 40 Pa, e as dimensões das amostras também iguais, espessura de 2 mm. Na figura E.1 encontram-se representados os resultados obtidos.

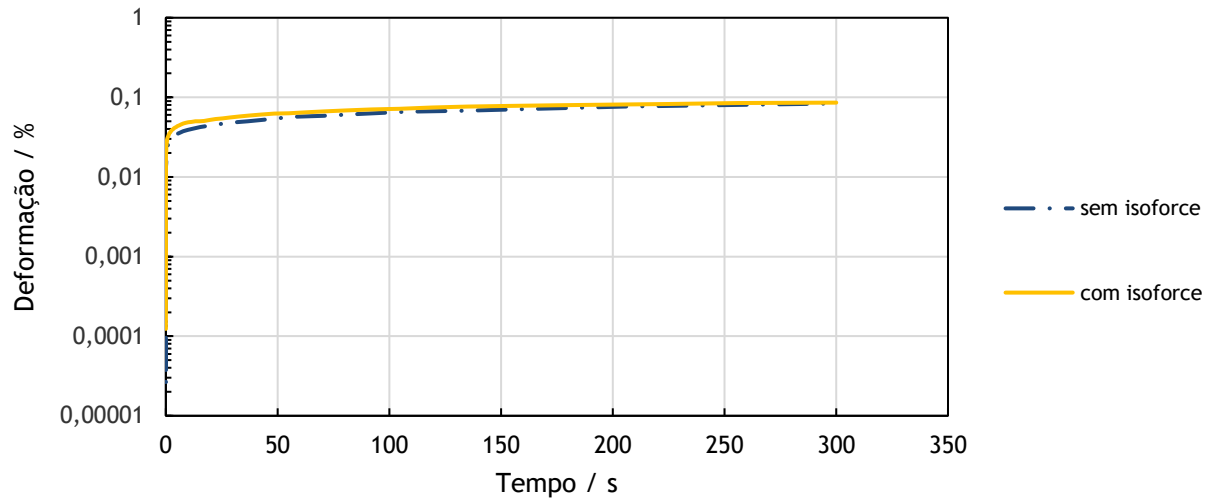


Figura E.1 – Avaliação da influência de uma rampa de temperatura como preparação da amostra na deformação durante um teste de fluência

Avaliada a figura E.1, foi determinado que a diferença entre o teste antecedido pela rampa a força constante e sem essa etapa não é significativa, pelo que o teste de fluência deve ser sempre acompanhado de uma rampa de temperatura para preservar o equipamento, sem correr o risco de possíveis sobrecargas, e subsequente paragem do teste antes da sua realização.

Os ensaios de fluência foram realizados ao longo de 20 minutos. Durante os 5 minutos iniciais foi aplicada uma tensão de 40 Pa, e nos restantes 15 minutos a tensão aplicada foi

retirada. A deformação que permite aferir a rigidez das colas é retirada no pico máximo da curva de tensão aplicada, e a elasticidade a partir da curva de deformação recuperável do período de relaxação. Os resultados referentes à elasticidade e à rigidez encontram-se representados nas figuras E.2 e E.3, respetivamente.

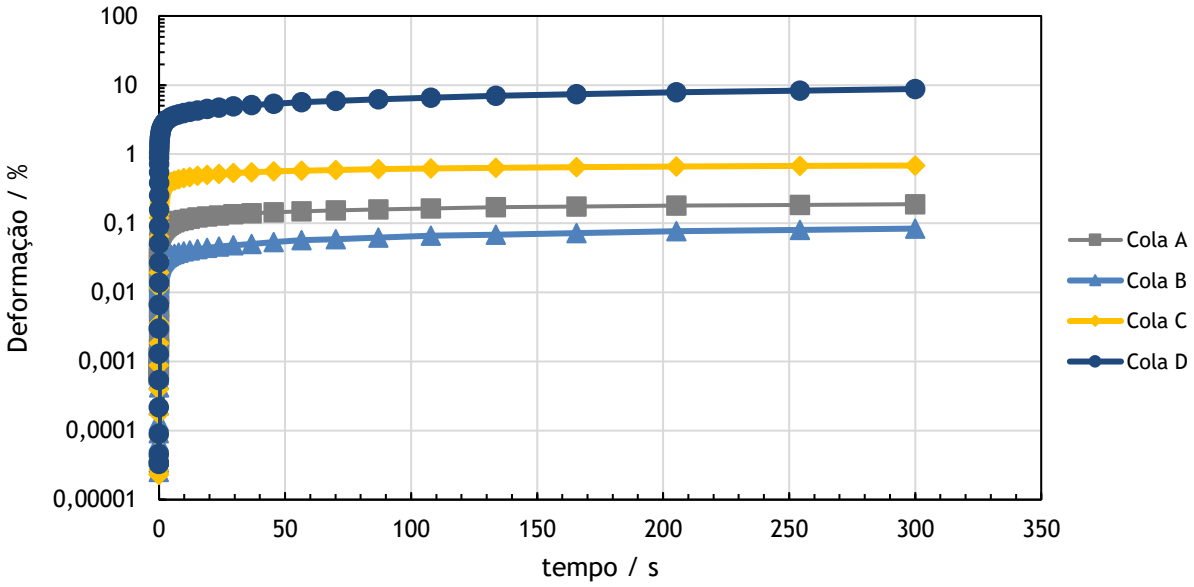


Figura E.2 - Análise da deformação resultante de testes de fluência a 40 Pa durante 300 s das colas A, B, C e D

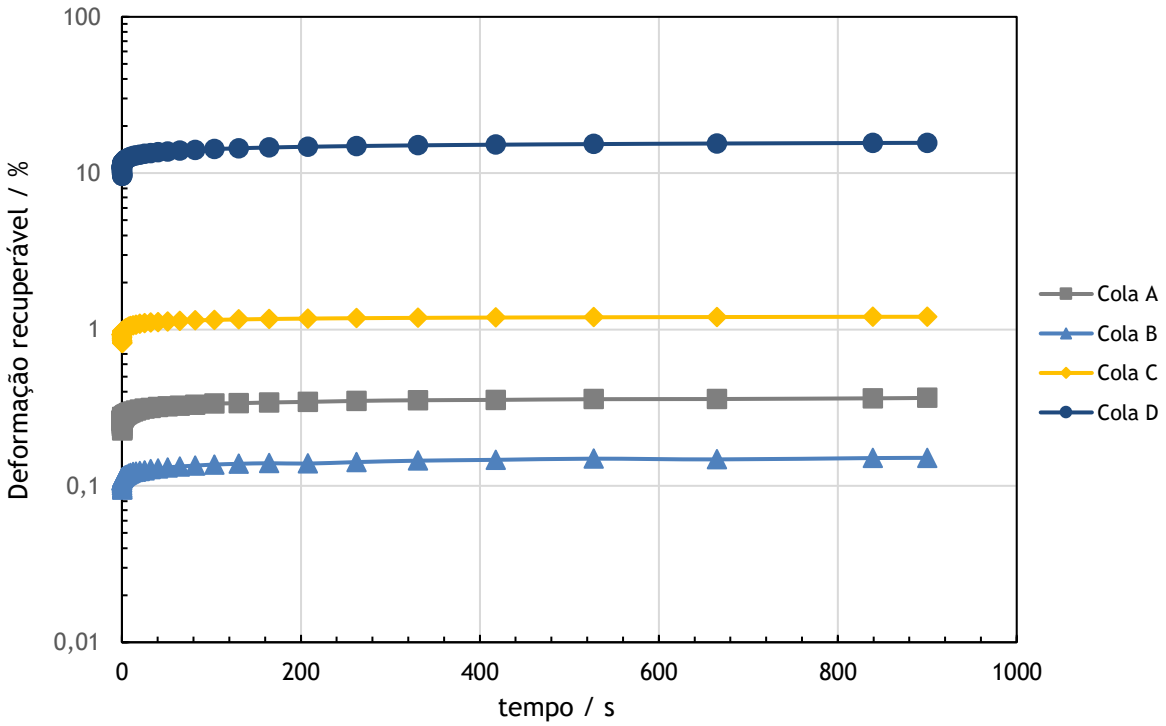


Figura E.3 - Análise da deformação recuperável durante o período de relaxação para as colas A, B, C e D, após estarem sob uma tensão de 40 Pa durante 300 s