M 2021

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ESTUDO DAS CONDIÇÕES PROCESSUAIS DE GRAVAÇÃO DE MATERIAIS DE BASE POLIURETANO PARA INTERIOR AUTOMÓVEL

CATARINA RICARDO FERREIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM

ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo das Condições Processuais de Gravação de Materiais de Base Poliuretano para Interior Automóvel

Dissertação de Mestrado

de

Catarina Ricardo Ferreira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

TMG Automotive – Tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel, S.A.

Orientador na FEUP: **Professora Luísa Maria Hora de Carvalho**

Coorientador na FEUP: **Professor Fernão Domingos de Montenegro Baptista de Magalhães**

Orientador na TMG Automotive: **Sara Marques**

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA QUÍMICA

Julho, 2021

Agradecimentos

Terminada a última etapa da minha vida académica, resta-me agradecer a todos os que contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional, que de alguma forma marcaram o meu percurso e me estimularam a ser melhor a cada dia.

À Professora Luísa Carvalho e ao Professor Fernão Magalhães, orientadores na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por todo o apoio, disponibilidade e acompanhamento sempre prestados com tanta simpatia.

À Sara Marques e à Dra. Helena Aguilar, orientadoras na *TMG Automotive*, pelos conhecimentos transmitidos ao longo destes meses e principalmente, por me acolherem da melhor maneira possível na empresa.

Aos meus colegas de estágio e a todos os colaboradores da *TMG Automotive*, pelo companheirismo, partilha de conhecimento e por me ajudarem sempre que necessitei.

Aos meus pais, dedico todos os meus pequenos sucessos... Por serem o meu maior exemplo de dedicação e resiliência, por me proporcionarem todos os meios necessários à realização dos meus sonhos, por me darem liberdade para voar e por serem o meu modelo a seguir. Quero um dia poder ser um bocadinho do que vocês são!

Ao Pedro, por estar ao meu lado neste desafio, pela paz que me transmite e pelo coração gigante que tem. Obrigada por todo o amor, paciência e motivação!

À Sofia, por partilhar comigo cada momento deste percurso, pelo apoio e amizade incondicional... Não teria o mesmo significado sem ti!

Ao Ricardo, ao Joca e à Cláudia, por serem os melhores colegas de casa que poderia imaginar, por estarem sempre presentes e alegrarem os meus dias.

Às minhas terroristas, que são a prova de que o tempo não define o valor da amizade, por terem vivido comigo a vida académica e por terem feito com que estes 5 anos fossem memoráveis. Em especial, à Mariana, por me fazer sair da zona de conforto, por ser a melhor companheira de Erasmus e por finalizar mais um capítulo ao meu lado!

A todos os meus amigos, por estarem presentes em todas as fases da minha vida, por acreditarem em mim e por serem a minha segunda família.

Obrigada a todos, de coração!

A Prof. Luísa Carvalho, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).



Resumo

As atividades da TMG estão enraizadas no conhecimento de que as empresas e os produtos são feitos para ter um impacto positivo em todos os seres vivos e no planeta. Por essa razão, surge o compromisso de fazer uso racional dos recursos naturais, energia e matérias-primas em consonância com os princípios ecológicos e a proteção do meio ambiente, evitando a poluição e reduzindo o impacto ambiental das emissões de CO_2, compostos orgânicos voláteis (VOCs), efluentes industriais e desperdício.

Neste contexto, tem-se verificado a intenção de desenvolver novos artigos que privilegiem o uso de matérias-primas sustentáveis e processos mais eficientes, mas que mantenham as suas características e cumpram as especificações das normas do cliente. No âmbito da presente dissertação pretende-se desenvolver conhecimento sobre o processo de gravação por cilindro nos materiais de base poliuretano, com vista à otimização da sua produção. Assim sendo, o estudo desta dissertação inicia-se com a seleção das diferentes compactas de PUR-HS, com o objetivo de adquirir conhecimento acerca das suas propriedades químicas, assim como a influência da adição de plastificantes às suas formulações. Para o efeito, são realizados ensaios de massa e espessura, que permitem avaliar a replicabilidade dos filmes produzidos por recobrimento, DSC, que permite aferir a Tg das diferentes amostras, assim como o seu comportamento com a adição de plastificante e FTIR, que determina as ligações químicas presentes nas diferentes amostras.

Numa segunda parte da componente experimental, os objetivos residem na aferição das diferenças das propriedades viscoelásticas entre as pastas PUR-HS e uma pré-skin PUR. Neste caso, são realizados novos ensaios mecânicos, além dos que foram concretizados anteriormente, nomeadamente resistência ao frio, que avalia a degradação do material quando submetido a baixas temperaturas, viscosidade, que permite tirar conclusões sobre o comportamento pseudoplástico das amostras e ainda, DMA, que avalia a deformação do material ao longo do tempo.

Posteriormente procede-se à produção de artigos completos em Centro Técnico, seguidos de lacagem e gravação em Fábrica Piloto, a diferentes temperaturas. Apesar de apenas se ter verificado um gravado bastante ténue e pouco definido nos artigos a partir dos 200 ºC, observaram-se resultados bastante positivos a nível de toque e flexibilidade do material, evidenciando que a sua destruição química não ocorre nestas condições. Após a análise microscópica de corte transversal, conclui-se que o artigo com a pré-skin PUR apresenta uma melhoria na definição de gravado comparativamente com os artigos PUR-HS e que as zonas onde não houve aplicação de laca também apresentam um gravado mais percetível.

Palavras-Chave (Tema): Poliuretano, Gravação, Propriedades Mecânicas, Viscoelasticidade

Abstract

TMG's activities are rooted in the knowledge that companies and products are made to have a positive impact on all living beings and the planet. For this reason, there is a commitment to make rational use of natural resources, energy and raw materials in line with ecological principles and the protection of the environment, avoiding pollution and reducing the environmental impact of CO2 emissions, volatile organic compounds (VOCs), industrial effluents and waste.

Within this context, TMG has been aiming for the development of new textile goods and more efficient processes, maintaining their characteristics and meet the specifications of customer standards. The aim of this dissertation is to develop knowledge about the process of cylinder engraving on polyurethane-based materials, in order to optimize their production.

Therefore, the study of this dissertation begins with the selection of different PUR-HS compacts, with the goal of acquiring knowledge about their chemical properties, as well as the influence of the addition of plasticizers to their formulations. For this purpose, mass and thickness tests are performed, which evaluates the replicability of the films produced by transfer coating, DSC, which allows assessing the Tg of the different samples, as well as their behavior with the addition of plasticizer, and FTIR, which determines the chemical bonds present in the different samples.

In the second part of the experimental component, the aims are to assess the differences in viscoelastic properties between PUR-HS pastes and a PUR pre-skin. In this case, new mechanical tests are performed, in addition to those previously performed, namely cold resistance, which evaluates the degradation of the material when submitted to low temperatures, viscosity, which allows drawing conclusions about the pseudoplastic behavior of the samples, and also DMA, which evaluates the deformation of the material over time.

Subsequently, complete items are produced in the Technical Center, followed by lacquering and engraving in the Pilot Plant, at different temperatures. Despite the fact that only a very faint and poorly defined engraving was seen on the articles from 200 ºC on, the results were quite positive in terms of feel and flexibility of the material, showing that its chemical destruction does not occur under these conditions. After cross-sectional microscopic analysis, it was concluded that the article with the PUR pre-skin presents an improvement in the definition of the engraving in comparison to the PUR-HS articles and that the areas where there was no lacquer application also present a more perceptible engraving.

Keywords (Theme): Polyurethane, Etching, Plasticizer, Mechanical Properties, Viscoelasticity

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.

Catarina Ricardo Ferreira

Porto, 5 de julho 2021

Índice

1. Introdução 1

1.1. Apresentação da Empresa 2

1.2. Contributos da autora para o Trabalho 3

1.3. Organização da Dissertação 3

2. Contexto e Estado da Arte 4

2.1. Química dos Poliuretanos 4

2.2. Matérias-Primas 5

2.2.1. Polióis 5

2.2.2. Isocianatos 6

2.2.3. Aditivos PUR 7

2.2.3.1. Extensor de Cadeia 7

2.2.3.2. Agente de reticulação 8

2.2.3.3. Agente de Expansão 8

2.3. Poliuretanos High-Solids 8

2.4. Processo de Fabrico na TMG Automotive 10

2.4.1. Recobrimento em Produção 11

2.4.2. Lacagem em Produção 12

2.4.3. Gravação em Produção 12

3. Materiais e Métodos 14

3.1. Matérias-Primas, Pastas e Artigos Utilizados 14

3.2. Técnicas de Caracterização das Pastas e Filmes 18

3.2.1. Determinação da Massa e da Espessura 20

3.2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) 20

3.2.3. Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 20

3.2.4. Determinação da Viscosidade 21

3.2.5. Análise Mecânica Dinâmica (DMA) 22

3.2.6. Resistência ao Frio 23
3.2.7. Análise Microscópica de Corte Transversal 24
3.2.8. Alongamento e Carga 24
4. Resultados e Discussão 25
4.1. Primeira Ronda de Ensaios 25
4.1.1. Massa e Espessura 25
4.1.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) 25
4.1.3. Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 28
4.2. Segunda Ronda de Ensaios 30
4.2.1. Massa e Espessura 30
4.2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) 31
4.2.3. Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 33
4.2.4. Viscosidade das Pastas 36
4.2.5. Resistência ao Frio 37
4.2.6. Análise Mecânica Dinâmica (DMA) 37
4.2.7. Análise Microscópica da Superfície 41
4.2.8. Análise microscópica de corte transversal 43
5. Conclusões 47
6. Avaliação do trabalho realizado 49
6.1. Objetivos Realizados 49
6.2. Sugestões de Trabalho Futuro 49
6.3. Apreciação Final 49
7. Referências 50
Apêndice A – Propriedades do Poliuretano 51
Apêndice B- Resultados Massa e Espessura 52
Apêndice C- Resultados Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) 53
C.1. Termogramas obtidos para os filmes realizadas logo após reticulação na primeira ronda de ensaios 53

C.2. Termogramas obtidos para os filmes realizadas 4 horas após reticulação na primeira ronda de ensaios 56

C.3. Termogramas obtidos para os filmes realizadas 8 horas após reticulação na primeira ronda de ensaios 60

Apêndice D- Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... 65

D.1. Tabela de Correlação entre o tipo de vibração e comprimento de onda do espetro de infravermelho correspondente 65

D.2. Resultados Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) – Primeira Ronda de Ensaios..... 66

D.3. Resultados Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) – Segunda Ronda de Ensaios 68

Apêndice E- Análise microscópica de corte transversal 71

Lista de Figuras

Figura 1- Reação de formação de um poliuretano (adaptado de [5]). 4

Figura 2- Estrutura molecular do Poliól Poliéster (PEP), Poliól Policarbonato (PPC) e Poliól Poliéter (PETP), respetivamente. 5

Figura 3- Isocianatos aromáticos e alifáticos mais utilizados. 7

Figura 4- Etapas correspondentes aos diversos processos necessários à conceção de um artigo. 11

Figura 5- Processo de gravação em produção onde o artigo sem gravado se encontra representado com o número 1, atravessa o painel de aquecimento exibido pelo número 2, seguido dos cilindros de pressão (número 3) e de gravado (número 4) e por fim, obtém-se o artigo gravado (número 5)..... 13

Figura 6- Esquema de um artigo típico TMG. 18

Figura 7- Sequência para a produção laboratorial de um artigo de recobrimento CT: 19

Figura 8- Termograma correspondente ao filme da pasta 2AAA realizado logo após reticulação. 26

Figura 9- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2AAA, 2BBB, 2CCC, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos logo após reticulação. 29

Figura 10- Sobreposição dos vários termogramas obtidos para as amostras 2HCAT, 2NFUD, 2GGG, 2HHH e 2III para uma gama de temperaturas de -90 ºC até 220 ºC. 32

Figura 11- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR às pastas 2NFUD, 2GGG, 2HHH e 2III. 33

Figura 12- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2NFUD, 2GGG, 2HHH e 2III. 34

Figura 13- Sobreposição dos espetros obtidos através do FTIR para o filme e pasta correspondentes à amostra 2III. 35

Figura 14- Evolução da viscosidade em função da tensão de corte, à escala logarítmica, para a amostra de referência 2NFUD e para as amostras novas, 2GGG, 2HHH e 2III. 36

Figura 15- Amostras 2GGG, 2HHH e 2III após o ensaio de resistência ao frio, respetivamente. 37

Figura 16- Evolução do módulo de armazenamento em função da temperatura para as amostras 2GGG, 2HHH, 2III e 2HCAT. 38

Figura 17- Evolução da razão entre o módulo dissipativo e o módulo de armazenamento em função da temperatura para as amostras 2GGG, 2HHH, 2III e 2HCAT. 39

Figura 18- Comparação entre a amostra 2III antes (a) e depois (b e c) do ensaio de DMA no modo relaxação. 40

Figura 19- Micrografias da superfície dos artigos Teppel (esquerda) e 2NFUD (direita) depois de gravados a 210 ºC. 41

Figura 20- Micrografia da superfície dos 2NFUD (esquerda) e 2HCAT (direita) depois de gravados a 220 ºC. 41

Figura 21- Micrografia da superfície dos artigos 2HCAT (esquerda) e 2IIII (direita) depois de gravados a 210 ºC. 42

Figura 22- Micrografia da superfície dos artigos 2NFUD com aplicação de laca (esquerda) e sem aplicação de laca (direita) depois de gravados a 210 ºC. 42

Figura 23- Micrografias de corte transversal do artigo 2NFUD depois do processo de gravação por cilindro a várias temperaturas. 43

Figura 24- Micrografias de corte transversal do artigo 2HCAT depois do processo de gravação por cilindro a várias temperaturas. 44

Figura 25- Micrografias de corte transversal do artigo 2III depois do processo de gravação por cilindro a várias temperaturas. 45

Figura 26- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2BBB, realizado logo após reticulação. 53

Figura 27- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2CCC, realizado logo após reticulação. 53

Figura 28- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2DDD, realizado logo após reticulação. 54

Figura 29- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2EEE, realizado logo após reticulação. 54

Figura 30- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2FFF, realizado logo após reticulação. 55

Figura 31- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAT, realizado logo após reticulação. 55

Figura 32- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAQ, realizado logo após reticulação. 56

Figura 33- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2AAA, realizado 4 horas após reticulação. 56

Figura 34- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2BBB, realizado 4 horas após reticulação. 57

Figura 35- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2CCC, realizado 4 horas após reticulação. 57

Figura 36- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2DDD, realizado 4 horas após reticulação. 58

Figura 37- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2EEE, realizado 4 horas após reticulação. 58

Figura 38- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2FFF, realizado 4 horas após reticulação. 59

Figura 39- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAT, realizado 4 horas após reticulação. 59

Figura 40- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAQ, realizado 4 horas após reticulação. 60

Figura 41- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2AAA, realizado 8 horas após reticulação. 60

Figura 42- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2BBB, realizado 8 horas após reticulação. 61

Figura 43- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2CCC, realizado 8 horas após reticulação. 61

Figura 44- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2DDD, realizado 8 horas após reticulação. 62

Figura 45- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2EEE, realizado 8 horas após reticulação. 62

Figura 46- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2FFF, realizado 8 horas após reticulação. 63

Figura 47- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAT, realizado 8 horas após reticulação. 63

Figura 48- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAQ, realizado 8 horas após reticulação. 64

Figura 49- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2AAA, 2BBB, 2CCC, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos 4 horas após reticulação..... 66

Figura 50- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2AAA, 2BBB, 2CCC, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos 8 horas após reticulação..... 66

Figura 51- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2DDD, 2EEE, 2FFF, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos logo após reticulação. 67

Figura 52- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2DDD, 2EEE, 2FFF, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos 4 horas após reticulação. 67

Figura 53- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2DDD, 2EEE, 2FFF, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos 8 horas após reticulação. 68

Figura 54- Sobreposição dos espetros obtidos através do FTIR para o filme e pasta correspondentes à amostra 2GGG..... 68

Figura 55- Sobreposição dos espetros obtidos através do FTIR para o filme e pasta correspondentes à amostra 2HHH..... 69

Figura 56- Sobreposição dos espetros obtidos através do FTIR para o filme e pasta correspondentes à amostra 2NFUD..... 69

Figura 57- Estrutura química do plastificante 1 (Retirado da ficha técnica da matéria-prima fornecida pela TMG)..... 70

Figura 58- Estrutura química do plastificante 2, constituído por 85 % do composto a) e 15 % do composto b) (Retirado da ficha técnica da matéria-prima fornecida pela TMG). 70

Figura 59- Espetro obtido através da análise FTIR ao plastificante 2. 70

Figura 60- Micrografias de corte transversal do 2GGG depois do processo de gravação por cilindro a várias temperaturas..... 71

Figura 61- Micrografias de corte transversal do artigo 2HHH depois do processo de gravação por cilindro a várias temperaturas..... 72

Lista de Tabelas

Tabela 1- Receitas das pastas de referência e das pastas novas utilizadas na primeira parte da componente experimental. 15

Tabela 2- Receitas das pastas de referência e das pastas novas utilizadas na segunda parte da componente experimental. 17

Tabela 3- Possíveis parâmetros para um ensaio de viscosidade. 22

Tabela 4- Valores da temperatura de transição vítrea correspondentes aos filmes realizados logo após reticulação, 4 horas depois e por fim, 8 horas depois. 27

Tabela 5- Valores correspondentes aos parâmetros massa e espessura para as amostras utilizadas na segunda ronda de experiências. 31

Tabela 6- Valores correspondentes à temperatura de transição vítrea das diferentes amostras 2HCAT, 2NFUD, 2GGG, 2HHH e III. 32

Tabela 7- Valores de viscosidade correspondentes às amostras 2NFUD, 2GGG, 2HHH e 2III... 36

Tabela 8- Resultados dos testes de alongamento (A_{max}) e carga (F_{max}) à rotura. 46

Tabela 9- Propriedades do PUR com base na sua estrutura (adaptado de [11]). 51

Tabela 10- Valores médios relativos à massa e à espessura das compactas obtidas logo após reticulação, 4 horas depois e 8 horas depois, assim como os seus respetivos desvios padrão. 52

Tabela 11- Atribuição das bandas do espetro de infravermelho. 65

Notação e Glossário

Letras gregas

τ	Tensão de Corte	m.Pa
η	Viscosidade	mPa.s

Lista de Siglas

PEP	Poliól Poliéster
PPC	Poliól Policarbonato
PETP	Poliól Poliéter
PVC	Policloreto de Vinilo
PUR	Poliuretano
PUR-HS	Poliuretano *High-Solid*
VOCs	Compostos Orgânicos Voláteis
FTIR	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
DMA	Análise Mecânica Dinâmica
TMG	Têxteis Manuel Gonçalves

1. Introdução

Os produtos formulados pela TMG Automotive são, na grande maioria, materiais para revestimento do interior automóvel e apresentam como uma das principais matérias-primas, o poliuretano (PUR).

O PUR é um material polimérico extremamente versátil usado em inúmeras aplicações em todo o mundo, sendo possível moldá-lo em diferentes formas, melhorando a performance dos produtos industriais e de consumo. É caraterizado por conferir conforto, comodidade e toque agradável, motivo pelo qual é considerado como um dos elementos fundamentais para a indústria automóvel. Este material é aplicado na forma de revestimento ou, maioritariamente, sob a forma de espuma, revelando-se como um contributo essencial na melhoria do design, facilitando a moldagem dos respetivos materiais nos componentes pretendidos, aperfeiçoando assim a estética e a funcionalidade das peças [1]. Atualmente é usado em vários elementos do interior automóvel, desde estofos, volante, painel de instrumentos, painel de portas, apoios de braços e cobertura da alavanca de velocidades [2].

Existem inúmeros benefícios associados à utilização de materiais plásticos na indústria automóvel, dos quais se destacam a redução de peso, melhorias na aparência relacionadas com o novo design, manutenção mais simples, redução do consumo de combustível e desempenho otimizado. Estima-se que a utilização de materiais plásticos num automóvel constitua um peso de 150 kg face aos 1163 Kg de ferro e aço utilizados, e que ao reduzir em 10% o peso do automóvel, a poupança de combustível será entre 5% a 7% [1].

A indústria automóvel tem por base uma estratégia de inovação alinhada com as diretivas europeias para a sustentabilidade e a neutralidade carbónica, cada vez mais alicerçada no eco design dos materiais para interior automóvel e na eficiência dos seus processos produtivos. Neste contexto, tem-se verificado uma grande pressão por parte do setor automóvel para a substituição de determinados materiais por alternativas mais "verdes", e esta tem sido a estratégia seguida pela TMG Automotive no desenvolvimento de produtos de maior valor acrescentado e alinhados com as megatendências do mercado automóvel. Os materiais de base poliuretano não são uma exceção e, nesse sentido, a empresa tem procurado desenvolver soluções que privilegiem o uso de matérias-primas com menor impacto ambiental, mas que mantenham as características diferenciadoras do material, como o toque *"premium"* e a flexibilidade, e ainda que permitam a sua gravação por cilindro de metal. Esta é uma das limitações atuais do processo produtivo, pelo que se pretende estudar os fatores que influenciam a qualidade e retenção do gravado dos materiais de base poliuretano produzidos pela técnica de recobrimento (*transfer coating*). Esta é uma problemática transversal ao setor, envolvendo fornecedores de matérias-primas e empresas transformadoras, que em parceria

procuram encontram as melhores soluções técnicas. O processo de gravação é responsável pela atribuição de relevo ao artigo e pode suceder-se através de dois métodos diferentes. No caso de um gravado de papel, a amostra é exposta a uma temperatura superior a 180 ºC e a cura é realizada com a forma do gravado do papel. Por outro lado, o gravado de cilindro requer que a cura seja realizada em papel liso, sendo submetida posteriormente a uma temperatura superior a 180 ºC, de modo que o processo de gravação se concretize. A elevada temperatura a que a amostra é sujeita no primeiro caso, degrada gradualmente o papel, fazendo com que o número de vezes que este possa ser utilizado diminua consideravelmente. Aliado ao custo que este processo acarreta, esta é a principal razão pela qual se pretende substituí-lo pelo gravado de cilindro. O processo de gravação por cilindro de alguns materiais de base poliuretano é complexo e requer um estudo que correlacione a natureza química dos poliuretanos, as suas propriedades mecânicas e reológicas e as condições do processo.

Deste modo, o presente projeto tem como objetivo iniciar o estudo de diferentes formulações de poliuretano (dispersões aquosas, base solvente e *High-Solids*) para o desenvolvimento de artigos têxteis plastificados para interior automóvel, com enfoque no estudo das condições do processo de gravação por cilindro, com vista à melhoria da qualidade e retenção do gravado, reduzindo os custos de produção por via da substituição do processo de gravação por papel. Este estudo, para além de constituir uma primeira abordagem ao tema, pretende estabelecer o ponto de partida a uma melhor compreensão do processo de gravação de materiais de base poliuretano, com a identificação das principais limitações técnicas, quer do ponto de vista do processo como das matérias-primas.

1.1. Apresentação da Empresa

Em 1937, a partir da visão de Manuel Gonçalves, foi criada a Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale, em São Cosme do Vale, Vila Nova de Famalicão. Em 1965 foi transformada em sociedade anónima, originando o atual Grupo TMG, que congrega mais de 75 anos de sucesso de um projeto genuinamente português.

Apesar de inicialmente concentrada na indústria têxtil, a TMG cedo iniciou o processo de diversificação para outras áreas, entre as quais se incluem atualmente sectores tão distintos como interiores para automóveis (TMG Automotive), retalho e distribuição de vestuário desportivo (Lightning Bolt), meios aéreos (HeliPortugal), sistemas e soluções para energia, engenharia, ambiente e transportes (Efacec), produção e distribuição vinícola (Caves Transmontanas e Casa de Compostela), produção de energia através de cogeração e hídrica e ainda participações na área financeira.

Resultado das ideias de Manuel Gonçalves, que tinha como lema «tecnologia e qualidade de mãos dadas», a empresa é hoje um dos grandes agentes exportadores nacionais, com uma

aposta permanente na inovação. A TMG Automotive, que surgiu em 1952 na Divisão de Tecidos Plastificados, é disso exemplo. Considerada como um dos destaques do grupo, sobretudo em termos de desenvolvimento, integrou a equipa pioneira na certificação do Sistema de Gestão de Investigação, Desenvolvimento e Inovação (SGIDI) pela NP 4457:2007.

Numa indústria tão competitiva como a automóvel, em que as componentes de suporte estão em constante evolução e requerem tecnologia de ponta, a TMG Automotive é a segunda principal entidade fornecedora de exigentes soluções de interiores de automóveis, a nível europeu, constituindo um símbolo da indústria e do "know-how" português [3].

1.2. Contributos da autora para o Trabalho

Inicialmente, procurei conhecer o processo de gravação, assim como as características das matérias-primas que iria utilizar na componente prática da presente dissertação. O primeiro contacto laboratorial foi a concretização das diferentes pastas e respetivos filmes através de recobrimento Werner. Posteriormente, realizei diversos ensaios químicos e mecânicos que me permitiram adquirir conhecimento sobre as propriedades viscoelásticas das amostras e após esta análise, prossegui com a elaboração dos artigos completos em Centro Técnico. Estes foram gravados na Fábrica Piloto, permitindo avaliar as condições mais vantajosas do processo e ainda verificar o comportamento do material quando é submetido a condições específicas de gravação, nomeadamente temperatura, aperto entre cilindros e velocidade. Com a realização deste trabalho, sinto que contribuí para o desenvolvimento da indústria automóvel, onde a sustentabilidade e o sucesso caminham de mão dadas.

1.3. Organização da Dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos, descritos sucintamente:

- **Introdução:** enquadramento e abordagem do projeto, apresentação da empresa onde o mesmo foi desenvolvido e respetivos contributos da autora para o trabalho realizado;
- **Contexto e Estado de Arte:** descrição detalhada das matérias-primas a utilizar e apresentação do processo de fabrico adotado pela empresa.
- **Materiais e Métodos:** explicação pormenorizada do procedimento realizado na componente prática, apresentação das matérias-primas, pastas e artigos utilizados e por fim, descrição das diversas técnicas de caracterização de pastas e filmes realizadas.
- **Resultados e Discussão:** apresentação dos resultados provenientes das técnicas de caracterização realizados e respetiva discussão dos mesmos;
- **Conclusões:** compilação das principais conclusões retiradas do projeto;
- **Avaliação do Trabalho:** apreciação global do trabalho realizado e possíveis sugestões para o desenvolvimento futuro deste projeto.

2. Contexto e Estado da Arte

Há cada vez mais consciência de que uma mudança é necessária para fazer frente ao paradigma que defende a existência de desenvolvimento económico e social, abdicando da qualidade ambiental. Neste contexto, surge o modelo de desenvolvimento sustentável, no qual a preocupação com a natureza, via de extração da matéria-prima, é máxima. Consequentemente, a procura de materiais isentos de solventes orgânicos por parte do setor industrial automóvel tem sido cada vez maior, realçando-se desta forma, a importância das dispersões aquosas de PUR e dos PUR-HS, que possuem na sua constituição uma percentagem muito elevada de sólidos (tipicamente acima dos 90 %). Por outro lado, os PVC são constituídos por plastificantes e outros elementos prejudiciais para as emissões de VOCs, daí a intenção de os substituir por componentes isentos de solventes e deste modo, dar início ao estudo de diferentes formulações de poliuretano na presente dissertação.

2.1. Química dos Poliuretanos

Os PUR constituem uma extensa família de polímeros com propriedades bastante distintas, mas que possuem em comum o grupo uretano. A grande diversidade de polímeros resulta da possibilidade de integração de outros grupos funcionais na sua cadeia molecular, tais como, grupos ureia, éter, éster, ligações biureto ou alofanato, ou ainda grupos aromáticos e alifáticos, entre outros [4].

Genericamente, a formulação dos PUR resulta da reação entre um diol, um diisocianato e um extensor de cadeia de baixo peso molecular, na presença de aditivos e catalisadores adequados para o efeito, tal como se verifica na Figura 1 [5].

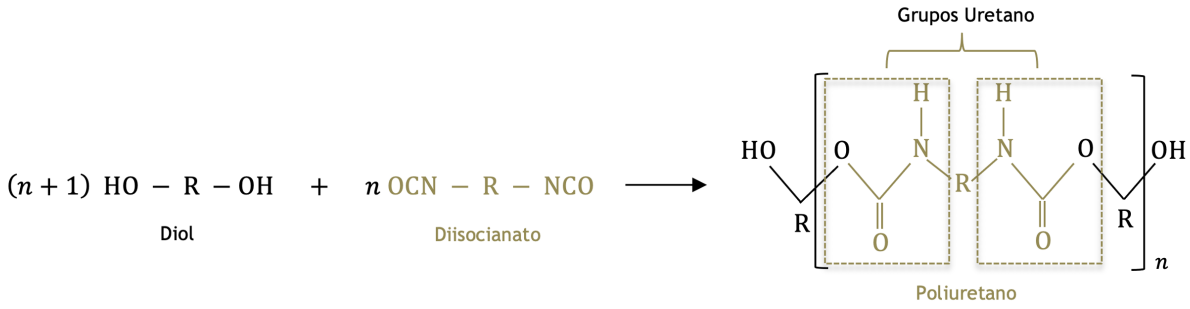


Figura 1- Reação de formação de um poliuretano (adaptado de [5]).

A presença dos diferentes grupos reativos e a estrutura da cadeia hidrocarbonada (cadeia principal) é um fator decisivo nas propriedades do polímero final. Desta forma, as características dos PUR são controladas através do seu peso molecular, da estequiometria dos seus componentes, do número de monómeros e aditivos que se utilizam na sua síntese, da possibilidade de reticulação e dos diferentes métodos de preparação do composto [6]. A sua

versatilidade deve-se, em grande parte, à relação entre o isocianato e o poliól, na medida em que uma proporção de NCO/OH compreendida entre 1 e 1.1, confere ao produto formado uma resistência mecânica considerável, enquanto que em situações onde o valor do rácio NCO/OH diminui, propriedades como resistência mecânica e rigidez também diminuem, contudo, propriedades como o alongamento, aumentam acentuadamente [7]. Tendo em conta os fatores mencionados, é possível obter diferentes poliuretanos, como espumas flexíveis, espumas rígidas, elastómeros, poliuretanos termoplásticos (TPU), dispersões aquosas de poliuretano (PUD), Poliuretanos High-Solid (PUR-HS), poliuretanos termoendurecíveis ou poliuretanos coagulados. Estes polímeros podem ser utilizados em diversas aplicações, desde espumas rígidas e flexíveis no setor da construção como isolantes térmicos e acústicos, espumas flexíveis para interior automóvel, lacas e vernizes para acabamentos de diferentes materiais como madeiras, plásticos e cerâmicas e, no que concerne o caso em estudo nesta dissertação, a produção de têxteis plastificados para interior automóvel que visam substituir a pele natural, oferecendo ao mercado automóvel materiais com qualidade percecionada superior e mais sustentáveis.

2.2. Matérias-Primas

2.2.1. Polióis

Os polióis são compostos polifuncionais de cadeia flexível com pelo menos dois grupos OH nas suas extremidades [8]. A ligação proveniente deste grupo possui a reatividade necessária para reagir com outros compostos, tal como acontece com isocianatos, formando-se poliuretanos [9]. Por sua vez, os polióis são utilizados para a produção de revestimentos de poliuretano, sendo que os mais comuns são os polióis poliéster (PEP), polióis poliéter (PETP) e polióis policarbonato (PPC), cujas estruturas estão representadas na Figura 2.

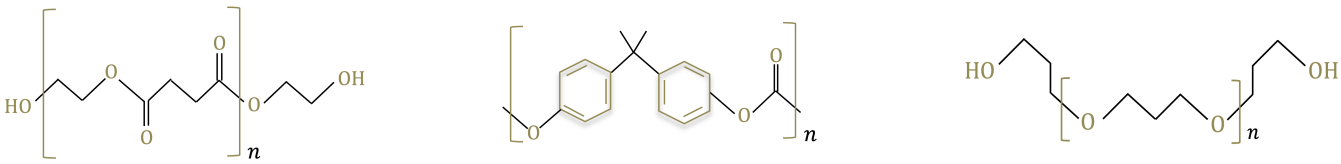


Figura 2- Estrutura molecular do Poliól Poliéster (PEP), Poliól Policarbonato (PPC) e Poliól Poliéter (PETP), respetivamente.

A escolha do poliól adequado apresenta um impacto significativo no poliuretano formado, não só ao nível da sua flexibilidade, mas também nas propriedades que apresenta quando é sujeito a baixas temperaturas [8]. Deste modo, a utilização do PEP, de elevado peso molecular, é recomendável para PUR flexíveis, enquanto o PETP, de baixo peso molecular, para PUR rígidos. Por outro lado, as espumas rígidas de poliuretano de base poliéter proporcionam uma espuma suave e com melhor resistência à hidrólise, enquanto as espumas rígidas de PUR de base

poliéster apresentam melhor resistência química. Além da sua aplicabilidade em espumas, o PEP exibe excelente resistência à luz e ao envelhecimento, sendo utilizado em tintas ou vernizes à base de PUD [10]. Por sua vez, o poliól policarbonato apresenta uma resistência à hidrólise notória, assim como uma boa resistência química. Comparativamente ao PEP, o PPC apresenta uma melhor resistência à hidrólise, uma vez que os produtos regularmente formados numa reação de hidrólise, como ácidos, não se formam neste caso.

Quando os polióis poliéster, PEP, reagem com um isocianato difuncional, formam-se cadeias lineares que dão origem a elastómeros de PUR. Por outro lado, quando a espécie reagente é uma amina trifuncional, por exemplo, as estruturas formadas são não lineares (reticuladas) e dão origem a espumas rígidas de PUR. Os PUR possuem uma química bastante complexa, mas também muito versátil, razão pela qual podem ser customizados de acordo com a aplicação pretendida.

Na Tabela 9 presente no Apêndice A é possível observar as principais vantagens e desvantagens associadas ao produto final, de acordo com as propriedades do polímero utilizado para a sua produção.

A preferência por métodos mais ecológicos e de menor impacto ambiental tem sido cada vez mais uma vertente a ter em conta e, desta forma, surge a alternativa por polióis derivados de matérias-primas renováveis, como é o caso do Óleo de Ricínio, Liprol® Óleo de Palma ou Óleo de Soja.

2.2.2. Isocianatos

Os isocianatos, utilizados na síntese de poliuretanos, podem ser alifáticos, cicloalifáticos, policíclicos e aromáticos, sendo que os aromáticos são mais reativos que os restantes [10], reagindo facilmente com qualquer componente que contenha hidrogénios ativos na sua constituição [8]. Os isocianatos de maior importância industrial, cuja estrutura molecular se encontra representada na Figura 3, são o diisocianato de tolueno (2,4-TDI e 2,6-TDI), utilizado na produção de espumas flexíveis, o diisocianato de metileno-4,4'-difenileno (MDI), utilizado na produção de espumas rígidas, o diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), o diisocianato de isoforona (IPDI) e ainda o diisocianato de m-tetrametilxilileno (TMXDI).

Os isocianatos alifáticos, como o caso do HDI, não apresentam o grupo NCO ligado ao anel aromático, contrariamente aos isocianatos aromáticos como o 2,4-TDI, 2,6-TDI e MDI, que por sua vez são menos reativos, mais caros e a sua reação é mais complicada, devido à sua baixa reatividade. Contudo, estes compostos não descoloram com tanta facilidade, apresentando boa resistência a radiação ultravioleta (UV), razão pela qual estão destinados a aplicações sujeitas à exposição climática, como é o caso das embalagens alimentares. Quando formados, os poliuretanos assumem-se, em termos de natureza química, como aromáticos ou alifáticos,

sendo que os primeiros iniciam a sua despolimerização por volta dos 180ºC e os segundos rondam os 160ºC [7].

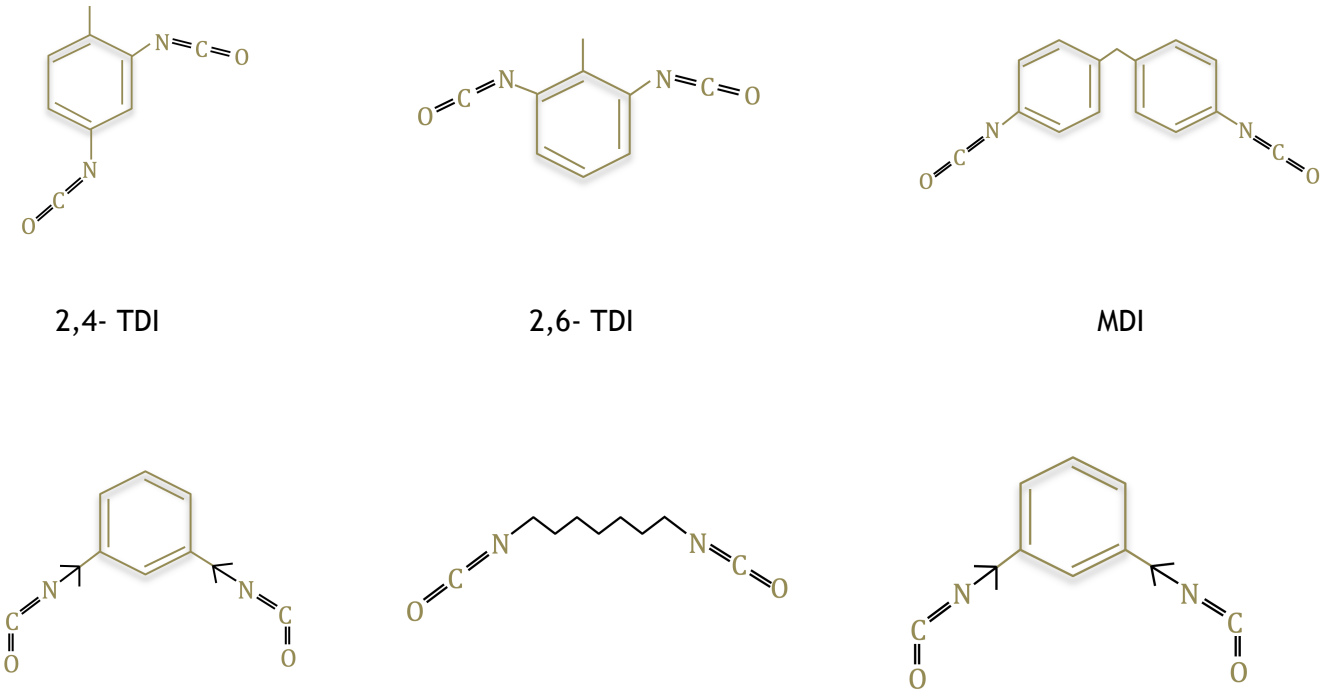


Figura 3- Isocianatos aromáticos e alifáticos mais utilizados.

Além da principal reação de formação do poliuretano, o isocianato pode reagir com diversos compostos, formando produtos secundários. Este facto deve-se à sua alta reatividade, quando comparada com outros polímeros, e ainda ao carater positivo do átomo de carbono presente na sua estrutura. A formação de ureias através da reação com aminas, assim como a formação de ácido carbâmico através da reação com a água ou ainda, a auto condensação do isocianato, são algumas das reações com principal destaque.

Também neste contexto têm sido desenvolvidas novas vias de síntese que permitam a utilização de matérias-primas mais amigas do ambiente, uma vez que o isocianato é considerado como um componente tóxico. Assim sendo, uma vertente mais sustentável e "verde" passa pela produção de poliuretanos livres de isocianatos.

2.2.3. Aditivos PUR

2.2.3.1. Extensor de Cadeia

Os extensores de cadeia têm a função de reagir com os isocianatos residuais, incrementando a massa molecular do poliuretano, uma vez que integram parte dos seus segmentos rígidos, incluindo grupos como dióis e diaminas. São compostos que possuem cadeia curta e baixo peso

molecular com grupos funcionais OH, como é o caso do etilenoglicol, o dietilenoglicol, ou ainda a água, que forma um poliuretano com extremidades de uretano e ureia. Os PUR formados pela extensão de cadeia recorrendo a dióis apresentam menor rigidez e resistência do que as poliureias, formadas pela extensão de cadeia utilizando aminas [8].

2.2.3.2. Agente de reticulação

O grau de funcionalidade desta molécula de base isocianato ou amina é igual ou superior a três, permitindo a criação de uma rede tridimensional e consecutivamente a ocorrência de reticulação. O processo inicia-se por meio de uma ligação covalente entre duas macromoléculas e depende fundamentalmente das propriedades mecânicas e químicas do material em questão [9]. Por um lado, nas espumas rígidas de poliuretano termoendurecível, verifica-se que o grau de reticulação é elevado, assim como a rigidez da cadeia polimérica. Por outro lado, no contexto de revestimentos superficiais é estimável um grau de reticulação elevado e uma rigidez da cadeia intermédia [7]. Quando se utilizam compostos como polióis poliéster (PEP), a reticulação ocorre pela reação com grupos OH provenientes do poliól [9], conferindo de imediato um incremento de rigidez ao material.

2.2.3.3. Agente de Expansão

Os agentes de expansão empregues em formulações de PUR assumem como principal função a formação de materiais celulares, de modo a conferir características de uma espuma a estes compostos. O processo pode realizar-se através de métodos físicos ou químicos, sendo que no caso do PUR, a geração do material celular ocorre através de uma reação química. Concisamente, quando a reação de polimerização ocorre em simultâneo com a reação entre o isocianato e a água, produz-se ácido carbâmico, que por sua vez se decompõe, produzindo CO_2. Este é o gás responsável pela formação do material celular [11], criando uma estrutura de espuma fechada com uma rede interligada, que forma as bordas e faces das células [10].

2.3. Poliuretanos High-Solids

Do ponto de vista ambiental, os revestimentos de PUR *High-Solid* (poliuretanos de elevado teor de sólidos), assim como os revestimentos em pó e os revestimentos de base aquosa [12], surgem como os materiais eleitos pela indústria automóvel, sendo que os seus principais objetivos são a redução do nível de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) e a melhoria das suas propriedades [13]. Além de fazerem parte da constituição do interior automóvel, também podem ser utilizados na sua parte exterior, nomeadamente em processos de pintura por spray [14].

Estes materiais possuem a vantagem de conferir um revestimento com concentrações mais elevadas de componentes sólidos (superior a 70%) [15] e pequenas quantidades de solvente orgânico (<5%), existindo casos em que a concentração de sólidos é de 100%, evidenciando

assim a ausência de qualquer fração de solvente na sua constituição. A matéria-prima comercializada empregue na formação de revestimentos high-solid contém um pré-polímero com terminação NCO, formado através da reação entre dois componentes reativos, como é o caso do poliól e do isocianato. Na sua formulação, estes polímeros encontram-se no estado líquido (independentemente da ausência de solventes) e devido à sua reatividade, reagem durante o processo de cura, formando um polímero de maior peso molecular. É desta forma que o revestimento solidifica, e não por evaporação de solventes como se verifica nas formulações de poliuretanos convencionais.

Os "sólidos" de um "*high-solid coating*" são o ligante (polímero), pigmentos e aditivos, sendo que no caso particular das formulações estudadas na presente dissertação, um dos aditivos (o plastificante) também atua como solvente não volátil, uma vez que permite a diminuição da viscosidade do polímero.

Além da vantagem relacionada com o impacto ambiental dos PUR-HS, é importante destacar a menor quantidade de solventes envolvida, as propriedades mecânicas e químicas aperfeiçoadas, a boa relação custo-benefício, a boa resistência à abrasão e à hidrólise, a elevada flexibilidade, poupança de energia, segurança, melhor háptica e aparência final do filme, e por fim, a grande versatilidade resultante das diferentes combinações provenientes dos polióis e isocianatos [16]. Por outro lado, os PUR-HS também apresentam algumas desvantagens, como a elevada viscosidade, que dificulta o processamento das pastas de PUR e a sua aplicação, o alto custo, o facto de poderem apresentar um nível de toxicidade considerável na fase de pré-aplicação e necessitarem de uma maior temperatura no processo de gravação por cilindro [17].

Apesar de estes materiais já se encontrarem presentes no mercado há algum tempo, a sua aplicação em componentes têxteis para interior automóvel continua a ser alvo de pesquisa e desenvolvimento, sobretudo devido à constante pressão por parte do setor automóvel no que diz respeito a legislações e requisitos ambientais. Segundo a literatura, o desenvolvimento deste material terá sido iniciado antes de 1980 [15], de forma a substituir os revestimentos de base solvente, caminhando de acordo com os parâmetros e regulamentos da emissão de compostos orgânicos voláteis, através de novas técnicas, novos materiais e/ou limitações quanto à quantidade utilizada.

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

2.4. Processo de Fabrico na TMG Automotive

O caminho adotado para a realização da componente prática da presente Dissertação engloba todos os processos que se realizam na TMG Automotive para a obtenção de um artigo de recobrimento. No que diz respeito à escala/ dimensão deste artigo, a sua execução inicia-se em Centro Técnico, seguido de Escala Piloto e, por fim, Produção.

Primeiramente, em Centro Técnico, é seguida uma formulação que contém todas as matérias-primas necessárias à formação de uma pasta que constituirá, após cura, a camada de um artigo. Após a obtenção das pastas, o primeiro processo de fabrico é o de recobrimento no equipamento *Werner Mathis AG*. Desta forma, simula-se em escala laboratorial, o que acontecerá em escala piloto, dimensão abaixo de produção. De acordo com a aplicação pretendida, o artigo formado em recobrimento poderá seguir para o processo de lacagem, que antecede o processo de gravação. Por sua vez, este ocorre pelo método de gravação por papel em centro técnico, substituindo o método de gravação por cilindro, assumindo as dimensões de uma folha A4.

Após o estudo realizado em centro técnico, o mesmo procedimento é adotado em escala Piloto, obtendo-se um artigo com dimensões mais próximas do artigo obtido em produção com um comprimento estipulado até 80 cm de largura.

Por fim, o artigo segue para produção, seguindo os mesmos processos de fabrico mencionados anteriormente, com a particularidade de possuírem o formato de venda ao cliente, assim como as características desejadas. Nesta última etapa, o artigo apresenta as dimensões na ordem das centenas de metros de comprimento e valores de largura que podem atingir os 2 metros.

No diagrama de blocos apresentado na Figura 4 é possível verificar as principais etapas do processo de criação de um artigo (esquema processual genérico), sendo que na presente dissertação, a gravação terá um maior enfoque.

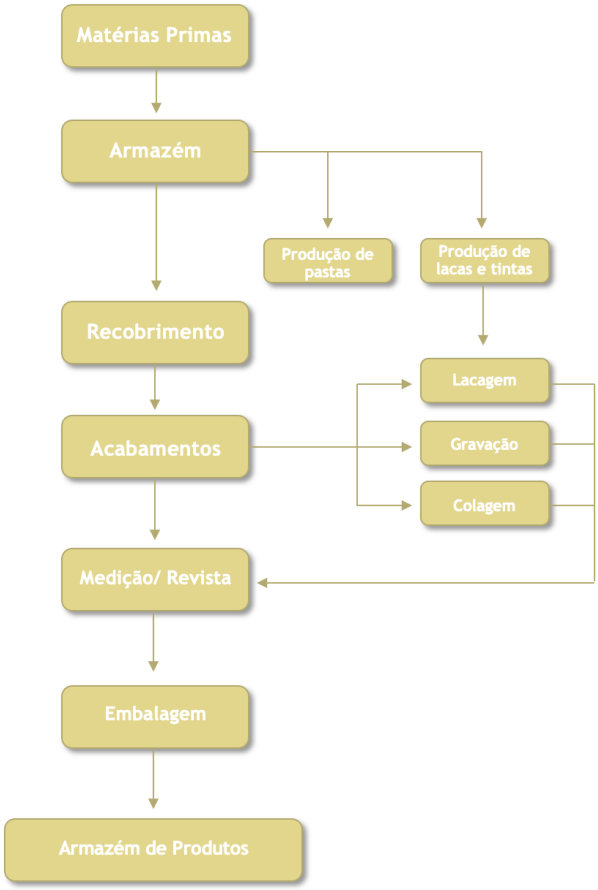


Figura 4- Etapas correspondentes aos diversos processos necessários à conceção de um artigo.

2.4.1. Recobrimento em Produção

O processo de recobrimento transforma as pastas previamente preparadas na cozinha de pastas em filmes, complementando o produto final com propriedades importantes. O equipamento utilizado em produção é constituído por três cabeças de aplicação de pasta, seguidas pelas respetivas estufas de gelificação. Complementando a instalação, existe um sistema de alimentação de papel de suporte com as características ideias para que a adesão pasta-suporte seja a melhor. O processo inicia-se pela regulação da altura da faca em relação ao suporte, permitindo o controlo e uniformização da espessura, confirmada posteriormente por uma balança, que utiliza uma fonte radioativa como emissão de radiação beta.

Após formação da primeira camada do artigo (camada compacta), este é arrefecido e preparado para a aplicação da segunda camada (camada de espuma), na segunda cabeça. Por fim, ainda é aplicada uma terceira e última camada (camada adesiva), responsável pela colagem do suporte têxtil. Esta operação é efetuada camada por camada a elevadas temperaturas, conforme definido no processo de fabrico do artigo e quando terminada, o material é arrefecido e descolado do papel, sendo enrolado em carros de transporte, que o direcionam para o armazém de produtos acabados.

2.4.2. Lacagem em Produção

Após preparação e controlo da laca, esta é enviada para produção e colocada junto da respetiva cabeça de lacagem. Posteriormente, é transportada para um balseiro de modo a entrar em contacto com o cilindro de lacagem, responsável pela transferência da laca para o artigo quando os dois entram em contacto. Neste momento, a laca é transferida para o artigo por intermédio de células que estão gravadas no próprio cilindro e de seguida é introduzido numa estufa que permite a sua secagem. A máquina está equipada com quatro cabeças de lacagem, quatro estufas que se encontram a altas temperaturas e uma estufa a temperatura reduzida, que antecede a zona de enrolamento do artigo. Essencialmente, é a combinação entre os parâmetros aperto da cabeça de lacagem, temperatura da estufa e tensão nos rolos da máquina que permitem realizar um processo de fabrico personalizável para cada artigo.

2.4.3. Gravação em Produção

O processo de gravação é responsável pela atribuição de relevo ao artigo, podendo ser evitado caso o suporte onde é aplicada a pasta for um gravado de papel, o que acontece em centro técnico. Um gravado de papel incorpora no artigo um relevo mais firme e consistente, enquanto um gravado de cilindro apresenta um relevo mais ténue ou até impercetível. Esta diferença deve-se ao processo realizado, uma vez que no caso de um gravado de papel, a amostra é exposta a uma temperatura tipicamente superior a 180 ºC e a cura já é realizada com a forma do gravado do papel. Pelo contrário, quando o gravado é de cilindro, a amostra cura em papel liso, sendo submetida posteriormente a uma temperatura superior a 180 ºC (dependendo da química do material), de modo que o processo de gravação se realize. Após este procedimento, o artigo apresenta um gravado mais suave, podendo até desaparecer devido a propriedades viscoelásticas do material de que é constituído, tal observa-se mais frequentemente em artigos de poliuretano.

Dito isto, é possível afirmar que no processo de gravação por papel, consegue-se reter mais facilmente o gravado, comparativamente com o gravado de cilindro, uma vez que a polimerização do poliuretano ocorre no processo de recobrimento, permitindo que o polímero retenha a estrutura do papel mantendo essa conformação. No processo de gravação por cilindro, a polimerização ocorre após a formação do polímero, sendo mais difícil alterar a conformação da estrutura polimérica (as moléculas já se encontram com o seu alinhamento definido e só com o aumento de temperatura acima do ponto de fusão será possível induzir uma deformação). Contudo, o processo de gravação por cilindro é mais adequado para longas-metragens, devido ao seu menor custo e à sua personalização mais célere e mais flexível do tipo de gravado.

O processo de gravação em produção inicia-se com o pré-aquecimento do filme, através de processos de transferência de calor por radiação, com o intuito de lhe conferir a elasticidade adequada à retenção do gravado, quando submetido ao cilindro. Posteriormente, ocorre o processo mecânico de modificação do "desenho" da superfície do artigo por ação de calor, em que o material é aquecido a temperaturas compreendidas entre 150 e 200 ºC e prensado por um cilindro com o gravado apropriado e um contra cilindro de borracha.

Para aumentar a espessura dos materiais, de forma que estes adquiram um efeito almofadado, é usado um sistema de colagem de espumas de poliuretano que promovem a sua adesão por processos de fusão. Na Figura 5 encontra-se representado o esquema correspondente ao processo produtivo de gravação.

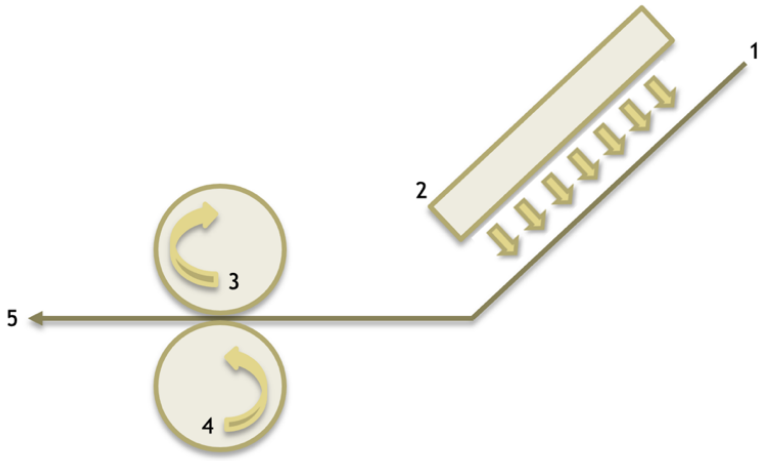


Figura 5- Processo de gravação em produção onde o artigo sem gravado se encontra representado com o número 1, atravessa o painel de aquecimento exibido pelo número 2, seguido dos cilindros de pressão (número 3) e de gravado (número 4) e por fim, obtém-se o artigo gravado (número 5).

3. Materiais e Métodos

Inicialmente, é necessário efetuar a distinção entre matérias-primas, pastas, filmes e artigos. As matérias-primas são componentes constituintes das pastas, sendo que estas se caracterizam como uma mistura das primeiras. Os filmes são as pastas após recobrimento Werner, ou seja, após processos de cura/gelificação pela influência da temperatura, que permite a sua formação com uma espessura previamente estipulada. Por fim, os artigos são constituídos pela deposição das pastas recorrendo a processos de recobrimento.

A componente experimental da presente dissertação baseia-se primeiramente na preparação de formulações para diferentes compactas de PUR-HS e pré-*skin* de PUR (compacta de PUR de base solvente), com o objetivo de estudar as suas propriedades químicas, avaliar o impacto da adição de aditivos na viscosidade e flexibilidade das mesmas, determinar a importância do tempo de repouso da pasta após reticulação para o aspeto dos filmes, bem como aferir as diferenças nas propriedades viscoelásticas entre uma pasta de PUR-HS e uma pré-skin PUR, para futuramente correlacionar os resultados com o comportamento dos artigos na gravação. Para o efeito, são utilizadas matérias-primas cuja utilização não é restringida por patentes, de origem natural e aquosas, com adição de diferentes quantidades de plastificante, que diminui a viscosidade das pastas, adição de agente nivelador (tensioativo), que ajuda no seu espalhamento (baixando a tensão superficial da pasta) e estabilizante térmico, que inibe a degradação por oxidação térmica, assegurando uma maior estabilidade do material quando atravessa o painel de infravermelhos durante o processo de gravação.

Posteriormente, é produzido material à escala laboratorial correspondente ao artigo completo (diferentes camadas + suporte têxtil), de acordo com o procedimento descrito no capítulo 2.4.

Com o intuito de testar propriedades mecânicas segundo as normas das diferentes OEM's, realizam-se ensaios de análise química (FTIR), morfológica (Microscópio ótico), estabilidade térmica (DSC, DMA), entre outras técnicas consideradas pertinentes para complementar a análise das amostras. Pretende-se ainda correlacionar o comportamento reológico da compacta com a retenção de gravado e com as propriedades mecânicas (flexões e alongamentos, por exemplo), onde se espera que o desempenho seja superior ao material que é atualmente fabricado na TMG.

3.1. Matérias-Primas, Pastas e Artigos Utilizados

A componente experimental da presente dissertação é dividida em duas partes. A primeira tem como objetivos estudar as propriedades químicas de diferentes compactas de PUR-HS, avaliar o impacto da adição de plastificantes na viscosidade e flexibilidade das mesmas e determinar a importância do tempo de repouso da pasta após reticulação para o aspeto dos filmes. Para o

efeito, são utilizadas 6 matérias-primas, entre as quais, o poliéter principal, dois estabilizantes térmicos, dois plastificantes e ainda uma compacta de PVC. Estas matérias-primas são constituintes de diferentes pastas, cujas receitas estão apresentadas na Tabela 1. As pastas de referência são utilizadas pela TMG no seu processo produtivo, contudo, através das pastas novas pretende-se aperfeiçoar as suas formulações, facilitando o seu manuseio e aplicação. Por motivos de confidencialidade, não será possível revelar a quantidade aplicada nas diferentes pastas, contudo, a sua presença é evidenciada com um "X" e a sua ausência com "…". As quantidades de cada matéria-prima foram estipuladas a partir de projetos anteriores e/ou ajustadas de acordo com a formulação das pastas pretendidas.

Tabela 1- Receitas das pastas de referência e das pastas novas utilizadas na primeira parte da componente experimental.

	Referências		**Pastas Novas**					
Descritivo de MP	**2HCAT**	**2HCAQ**	**2AAA**	**2BBB**	**2CCC**	**2DDD**	**2EEE**	**2FFF**
PUR-HS base	X	X	X	X	X	X	X	X
Estabilizante 1	X	…	X	X	X	X	X	X
Estabilizante 2	X	…	X	X	X	X	X	X
Plastificante 1	…	…	X	X	X	…	…	…
Plastificante 2	…	…	…	…	…	X	X	X
Reticulante	X	X	X	X	X	X	X	X
PVC Compacta	…	X	…	…	…	…	…	…

Como se pode verificar na Tabela 1, todas as pastas apresentam na sua constituição a mesma quantidade do poliuretano alifático de base poliéter e dos dois estabilizantes térmicos. Além disso, todas elas são constituídas por quantidades crescentes de plastificante, sendo que as pastas 2AAA e 2DDD são o ponto de partida e contêm a menor quantidade de plastificante, seguindo-se as pastas 2BBB e 2EEE com o dobro desta quantidade e por fim, as pastas 2CCC e 2FFF, com o triplo. É importante salientar que nas pastas 2AAA, 2BBB e 2CCC foi adicionado o plastificante 1, enquanto nas pastas 2DDD, 2EEE e 2FFF optou-se pela utilização de um bio

plastificante à base de óleo de mamona, o plastificante 2. A adição de plastificante é uma necessidade devido à elevada viscosidade das pastas, que dificulta o seu processamento na ausência deste aditivo. Também por essa razão é necessário submeter as pastas ao vácuo, evitando a formação de bolhas de ar, que posteriormente iriam reagir com os seus diferentes constituintes.

Através da comparação com as pastas de referência, pretende-se tirar conclusões sobre a influência da adição dos plastificantes e estabilizantes às pastas novas, uma vez que a 2HCAT não contém plastificante na sua constituição e a 2HCAQ, pelo contrário, é uma pasta híbrida constituída por uma compacta de PVC (que já possui cinco vezes mais plastificante do que a pasta 2AAA e 2DDD na sua constituição) e o mesmo poliuretano base das restantes pastas. Conhecidas as propriedades mecânicas das pastas de referência, é possível verificar se as caraterísticas pretendidas são alcançadas apenas com a adição de plastificante às novas pastas.

O reticulante deve ser adicionado antes do vácuo, mas apenas se a pasta for usada logo de seguida, uma vez que após reticulação as suas propriedades alteram-se, endurecendo continuamente até ficar inutilizável. Visto que um dos objetivos desta componente experimental é estudar a influência do tempo de repouso da pasta após reticulação, fizeram-se filmes logo após reticulação, 4 horas depois e 8 horas depois. O tempo de residência em Werner foi de 1 minuto a uma temperatura de 60 ºC e 1 minuto a 140 ºC.

Por outro lado, a segunda parte da componente experimental tem como objetivo aferir as diferenças nas propriedades viscoelásticas entre uma pasta de HS e uma pré-skin PUR, para futuramente correlacionar os resultados com o comportamento dos artigos na gravação. Neste caso, são utilizadas duas pastas de referência e três pastas novas, sendo que todas elas sofreram alterações na sua composição, com o intuito de melhorar as características das pastas feitas anteriormente. Às pastas 2DDD, 2EEE e 2FFF foi adicionado um agente nivelador, que favorece o espalhamento da pasta e optou-se pela utilização do plastificante 2 em quantidades crescentes, devido à sua natureza biológica e sustentável. De forma a distinguir a formulação das pastas novas, estas são agora denominadas por 2GGG, 2HHH e 2III. A pasta 2HCAT manteve-se, uma vez que não possui plastificante nem o agente nivelador na sua formulação e adicionou-se a pasta de referência 2NFUD, que apresenta uma constituição completamente diferente das anteriores, possuindo dois poliuretanos de base solvente e um terceiro estabilizante, permitindo-nos neste caso a comparação entre um material 100 % PUR, mas com a particularidade de não ser *high-solid*. Todas estas alterações estão apresentadas na Tabela 2, onde é possível verificar a composição e receita das diferentes pastas.

Tabela 2- Receitas das pastas de referência e das pastas novas utilizadas na segunda parte da componente experimental.

	Referências		**Pastas Novas**		
Descritivo de MP	**2HCAT**	**2NFUD**	**2GGG**	**2HHH**	**2III**
PUR-HS base	X	...	X	X	X
Estabilizante 1	X	…	X	X	X
Estabilizante 2	X	…	X	X	X
Plastificante 2	X	…	X	X	X
Agente Nivelador	…	…	X	X	X
Reticulante	X	…	X	X	X
PUR 1 (base solvente)		X			
PUR 2 (base solvente)		X			
Solvente		X			
Estabilizante 3		X			

Tal como se pode constatar através da análise da Tabela 2, as pastas 2HCAT, 2GGG, 2HHH e 2III são constituídas pela mesma quantidade do poliuretano base, dos dois estabilizantes térmicos e do reticulante. No que diz respeito ao agente nivelador, este é utilizado nas proporções indicadas na sua ficha técnica e por fim, o bio plastificante é adicionado em quantidades crescentes, uma vez que se pretende tirar conclusões sobre a sua presença nas pastas. As condições do recobrimento também foram alteradas, sendo que neste caso não se submeteram as pastas ao vácuo e o tempo de residência em Werner foi de 2 minutos a 170 ºC para as pastas high-solid, com um peso aplicado em papel liso de 150 g. Quanto à pasta 2NFUD, o seu peso aplicado foi de 80 g, permanecendo 1 minuto a 60 ºC, seguido de 1 minuto a 140 ºC em Werner.

Na Figura 6 é possível verificar a representação de um artigo típico TMG, constituído primeiramente por uma camada superficial, denominada "compacta", seguida de uma camada de espuma, uma camada adesiva e, por fim, a última e quarta camada corresponde ao suporte têxtil.

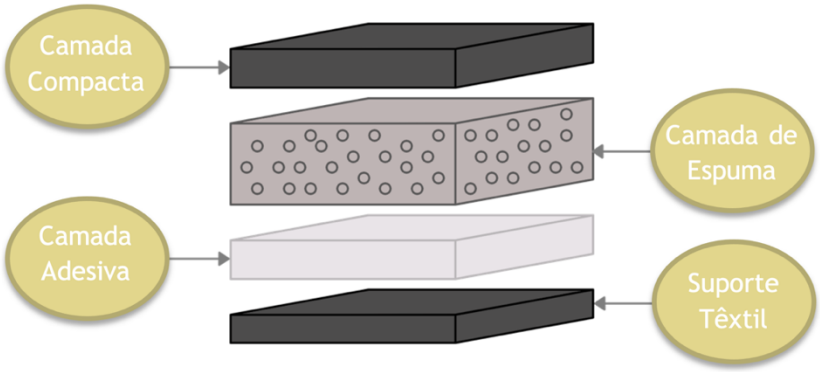


Figura 6- Esquema de um artigo típico TMG.

3.2. Técnicas de Caracterização das Pastas e Filmes

Previamente à realização dos ensaios mecânicos, realizaram-se filmes referentes à primeira camada do artigo, camada compacta, e ainda se fez amostras de artigo completo, de forma a proceder posteriormente à gravação dos mesmos em escala piloto. O processo de recobrimento complementa o produto final com propriedades importantes, sendo que em centro técnico é iniciado com a preparação da pasta, seguindo devidamente uma formulação com todas as matérias-primas presentes na sua constituição. Com a pasta devidamente misturada, procede-se à sua aplicação fazendo uso do equipamento Werner (Figura 7), e utilizando como suporte um papel próprio com uma certa rugosidade e composição, para que a adesão pasta-suporte seja a melhor.

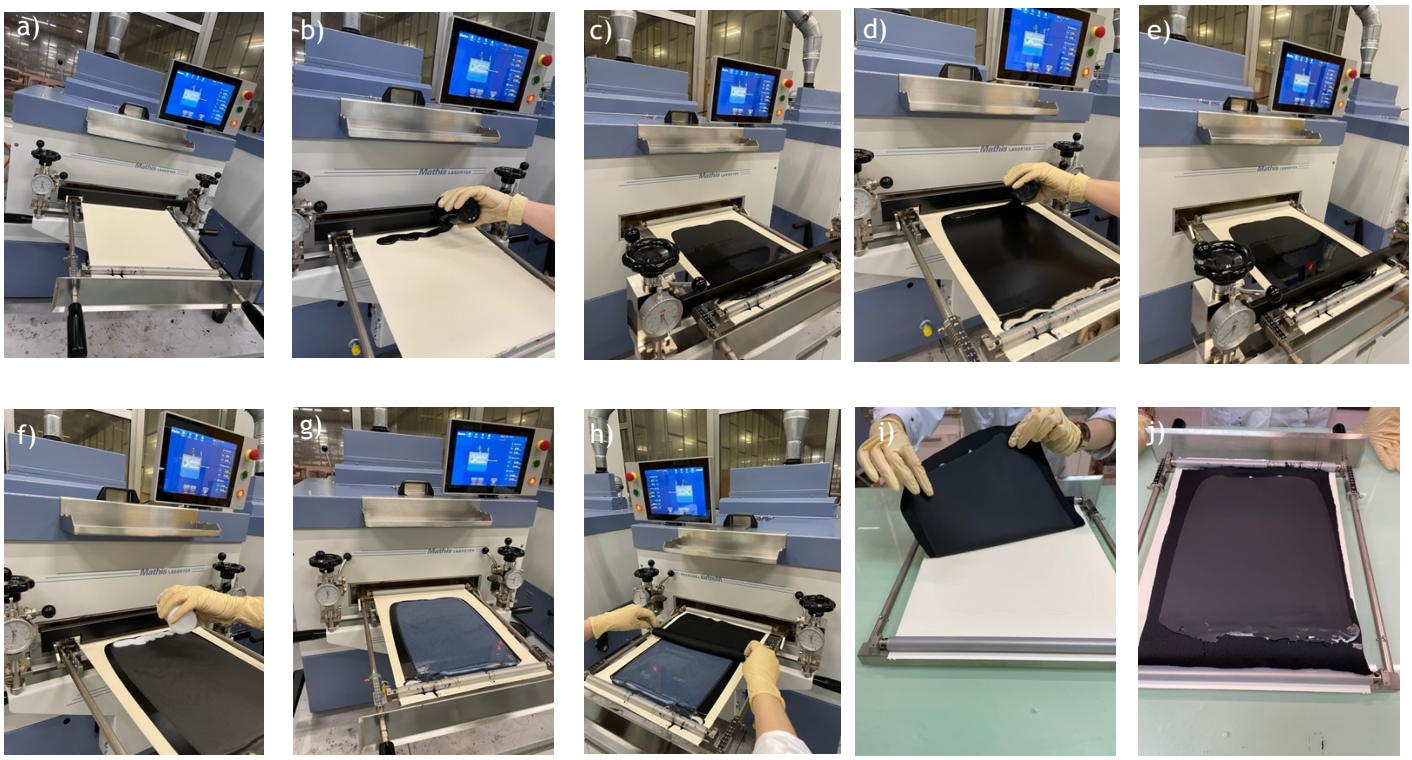


Figura 7- Sequência para a produção laboratorial de um artigo de recobrimento CT:

(a) Colocação do papel no suporte; b) Aplicação da pasta compacta; c) Deslocamento da faca, espalhamento da pasta e introdução na Werner; d) Aplicação da pasta espuma; e) Deslocação da faca, espalhamento da pasta e introdução na Werner; f) Aplicação da pasta adesiva; g) Deslocação da faca, espalhamento da pasta e introdução na Werner; h) Aplicação do suporte têxtil; i) Descolagem da amostra do papel; j) Obtenção do artigo.

Em primeiro lugar determina-se a quantidade de pasta que se pretende aplicar, regulando a altura da faca em relação ao suporte através do controlo de espessura. De seguida, a pasta é aplicada no suporte e com o auxílio de um cilindro, move-se a faca lentamente ao longo do substrato, possibilitando a formação do filme. Concluída esta etapa, o filme é colocado no interior da estufa, que é responsável pela gelificação e cura do material. Este procedimento é realizado quatro vezes, sendo que a primeira aplicação é destinada à obtenção da primeira camada superficial, denominada “compacta”, a segunda aplicação diz respeito à camada de espuma, a terceira aplicação à camada adesiva e, por fim, a última e quarta aplicação destina-se à colocação do suporte têxtil, tal como se pode comprovar pela observação da Figura 6.

A gravação pode ser realizada em simultâneo com o processo de recobrimento, utilizando um papel com gravado para o efeito. Este processo incorpora no artigo um relevo mais firme e consistente, quando comparado com o processo de gravação por cilindro, que por sua vez apresenta um relevo mais ténue ou até impercetível.

Após a obtenção dos filmes das pastas formuladas através de recobrimento Werner, estes foram caracterizados através de diferentes testes, nomeadamente Massa e Espessura, DSC, FTIR, Viscosidade, Resistência ao Frio, DMA, Alongamento e Carga.

3.2.1. Determinação da Massa e da Espessura

A massa e a espessura são parâmetros determinados com o auxílio de uma balança com resolução igual ou inferior a 1 mg e de um paquímetro, respetivamente. Para o efeito, cortam-se provetes circulares de área equivalente a 100 cm^2. Desta forma, é possível validar a replicabilidade dos filmes elaborados por recobrimento em Werner.

3.2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O método designado de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), permite a medição da temperatura e do fluxo de calor associado às transições ocorridas nos materiais em função do tempo e da temperatura. Os resultados obtidos fornecem informações qualitativas e quantitativas acerca das mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou alterações da capacidade calorífica, permitindo a determinação das temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea dos diferentes materiais.

Neste caso, como os materiais em questão são de natureza amorfa, apenas se obtém informação sobre a temperatura de transição vítrea (Tg), sendo esta uma das propriedades térmicas fundamentais, que pode ser usada para distinguir duas categorias de polímeros: os plásticos e os elastómeros (borrachas). Em termos experimentais e no caso de materiais não reticulados, esta é a temperatura de aquecimento a partir da qual o material se torna num líquido viscoso e escoa. Por outro lado, nos revestimentos utilizados na presente dissertação, acima da Tg o material continua sólido, mas muito menos rígido.

É, por isso, essencial conhecer o seu valor quando se pretende selecionar um polímero amorfo para uma determinada aplicação.

O ensaio de DSC foi realizado na TMG Automotive de acordo com a norma D4318-12. O equipamento utilizado foi um *TA Instruments*, modelo *DSC Q200*, usando um cadinho em alumínio vazio como referência e outro com a matriz polimérica.

3.2.3. Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

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

Inicialmente é necessário proceder à medição da transmitância sem amostra, com o intuito de obter o *Background*, sendo espectável a observação de um espectro IR com uma transmitância de 100%. Caso isto não se verifique, o cristal deve ser limpo e uma nova medição deve ser efetuada até à obtenção do espetro pretendido. No caso de a amostra ser um líquido ou uma pasta, a limpeza após a realização do ensaio é de extrema importância, de modo a eliminar quaisquer impurezas que permaneçam na base do equipamento. No caso dos filmes estudados nesta dissertação, baixa-se o braço de pressão para a realização adequada do ensaio.

Obtidos os espetros da amostra, são analisados os resultados com base na Tabela 11 presente no Apêndice D.1., onde se observa o comprimento de onda correspondente às ligações químicas mais importantes, determinando assim a presença de um certo grupo funcional, podendo manifestar-se dois ou mais picos.

3.2.4. Determinação da Viscosidade

Tipicamente as pastas compactas de PUR-HS possuem valores de viscosidade bastante elevados, maioritariamente compreendidos entre 20 000 000 e 40 000 000 $mPa \cdot s$, dificultando desta forma a preparação da pasta, bem como a dispersão de aditivos e ainda o seu bombeamento para o caleiro de alimentação do equipamento. Sendo assim, torna-se uma necessidade executar ensaios de viscosidade às pastas utilizadas, de forma a compará-las entre si e apurar as alterações observadas com a adição de plastificante, garantindo a obtenção de valores ideais para a realização do processo.

Para a execução deste ensaio foi utilizado um reómetro rotacional de cilindros coaxiais, *Rheomat 115*. Primeiramente, é necessário fazer a seleção do sistema de medição e do cilindro a utilizar, tendo em conta o seu diâmetro e o intervalo de viscosidades medidas pelo instrumento em questão. Existe uma relação entre o diâmetro do cilindro e a quantidade de amostra a utilizar em cada ensaio, na medida em que o aumento do diâmetro requer um volume superior e consequentemente, maior será a quantidade de material necessária.

Previamente à realização do ensaio, faz-se o acondicionamento da pasta formulada, colocando-se o copo que a contém num banho de água termostático a 20 ºC durante um período de 30 minutos. De seguida, uma certa quantidade de amostra é colocada no interior do cilindro, onde se encontra uma bobina, cujo binário exercido é acionado por um motor elétrico, variando entre 0 e 50×10^{-3} N.m. A taxa de corte no cilindro é função da velocidade de rotação da bobina, sendo ela tanto maior quanto maior for a velocidade de rotação da mesma. As características do sistema de medição escolhido (DIN 114), como o diâmetro, volume, intervalos de viscosidade e tensão de corte são referias na Tabela 3.

Tabela 3- Possíveis parâmetros para um ensaio de viscosidade.

Sistema de Medição	Diâmetro (mm)	Volume (cm^3)	Intervalos Viscosidade $(mPa \cdot s)$	Tensão de Corte $(m \cdot Pa)$
DIN 145	45	94	[3 a 900 000]	195,5
DIN 114	14	3,50	[15 a 30 000 000]	6500
DIN 108	8	0,75	[80 a 150 000 000]	34800

Após a colocação da porção necessária da amostra no interior do cilindro e posterior remoção do seu excesso, inicia-se o ensaio. Para isso, regista-se o valor que surge no ecrã de 15 em 15 s, aumentando a velocidade da bobina, continuamente. O valor que aparece no ecrã é resultado do binário exercido pelo motor elétrico na bobina, sendo posteriormente necessário converter todos os valores obtidos através de um fator de conversão, de forma a obter os resultados pretendido para o parâmetro viscosidade. Os valores da taxa de corte, estipulados pelo manual do utilizador, dependem do módulo de velocidades utilizado, sendo que neste caso foi utilizado o módulo 7/7, permitindo o estudo para valores de velocidade mais elevados e consequentemente, taxas de corte máximas permitidas pelo equipamento.

O valor do fator de conversão (Fc) é dado pelo quociente entre o valor da tensão de corte (τ) e o valor da taxa de corte (D), medidos para cada valor de velocidade, tal como se verifica através da equação 1.

$$\mathrm{Fc} = \frac{\tau\ (\mathrm{m{\cdot}Pa})}{\mathrm{D}\ (\mathrm{s^{-1}})} \qquad (1)$$

Assim sendo, a equação 5 permite a determinação do valor da viscosidade (η), através do produto entre o valor de cada fator de conversão (Fc) e o valor que surge no ecrã do aparelho (θ).

$$\eta\ (\mathrm{mPa \cdot s}) = \mathrm{Fc} \times \theta \qquad (2)$$

O valor da viscosidade selecionado para cada pasta foi o registado na velocidade 5, uma vez que o método TMG considera que este é o valor empregue em produção. Este *set point* corresponde à mesma tensão de corte induzida na linha de recobrimento para a velocidade de máquina correspondente ao processo.

3.2.5. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

Num ensaio mecânico dinâmico o módulo de armazenamento (resposta elástica) e o módulo dissipativo (resposta viscosa) da amostra são medidos, sob carga oscilante, em função do

tempo, temperatura ou frequência de oscilação. O ensaio é realizado com controlo de temperatura, numa atmosfera específica. Uma vez que o DMA mede a rigidez e o amortecimento dos materiais, é um ensaio particularmente útil para avaliação de materiais viscoelásticos, como polímeros que exibem um comportamento dependente do tempo, frequência e temperatura [18].

Considerando que é imposta uma deformação sinusoidal:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \, sin(\omega t) \qquad (3)$$

A resposta de um sólido elástico ideal (mola) será:

$$\sigma = E\varepsilon = E\varepsilon_0 \sin(\omega t) \qquad (4)$$

Ou seja, a resposta está em fase com a deformação imposta. Por outro lado, a resposta de um líquido Newtoniano (amortecedor) será:

$$\sigma = \mu \frac{d\varepsilon}{dt} = \mu\varepsilon_0\omega \cos(\omega t) =$$
$$= \mu\varepsilon_0\omega \sin(\omega t + \pi/2) \qquad (5)$$

Neste caso, a resposta está desfasada 90 ° relativamente à deformação. Num material real, este desfasamento é intermédio:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \qquad (6)$$
$$\text{com } 0 \leq \sigma \leq \pi/2$$

Pode demonstrar-se que $\boldsymbol{\sigma_0}$ e $\boldsymbol{\delta}$ podem ser redefinidos em termos de dois outros parâmetros, E' e E'', que têm significado físico:

$$\sigma_0 = \varepsilon_0\sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \qquad (7)$$
$$\delta = \tan^{-1}(E''/E') \qquad (8)$$

Uma vez que $\mathbf{E''/E'} = \mathbf{\tan \delta}$, tem-se:

- Para um sólido elástico ideal $(\delta = 0) \rightarrow E'' = 0$
- Para um líquido Newtoniano $(\delta = \pi/2) \rightarrow E' = 0$

3.2.6. Resistência ao Frio

Este ensaio assume uma importância relevante na seleção de materiais e é uma ferramenta essencial na verificação dos efeitos diferenciais de resistência que estes apresentam, quando submetidos a baixas temperaturas. Assim sendo, as amostras são previamente preparadas de acordo com a norma do ensaio (VDA 230-225) e de seguida são colocadas numa câmara que se encontra a –30 ºC durante 1 hora. Posteriormente a este processo de acondicionamento, os provetes são colocados na base de um batente que ao cair livremente sobre a dobra do provete

(de acordo com a Figura 15) pode induzir fissuramento. Com este método pretende-se avaliar o aparecimento de fraturas parciais ou totais.

3.2.7. Análise Microscópica de Corte Transversal

Fizeram-se observações microscópicas de um corte transversal dos artigos depois do processo de gravação por cilindro, às várias temperaturas referidas, para perceber qual o impacto do processo e da temperatura na estrutura da espuma. Para o efeito, utilizou-se um microscópico estereoscópico do modelo *Olympus SZ61*, com um ampliação de 4x.

3.2.8. Alongamento e Carga

O ensaio de tração consiste na aplicação de uma força de tração axial num provete padronizado, promovendo a deformação do material na direção do esforço, que tende a alongá-lo até fraturar. Devido à facilidade de execução e reprodutibilidade dos resultados, este ensaio é amplamente utilizado, permitindo a obtenção de uma curva que traduz a evolução da tensão em função da deformação e medição da resistência à tração.

A equação 9 possibilita a determinação da tensão que uma estrutura aguenta sob tração. Quando esta tensão é máxima corresponde à tensão de rotura (representada pelo maior ponto presente no diagrama tensão deformação), que por sua vez é muito útil para complementar a análise matemática envolvida no processo.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \qquad (9)$$

Onde σ é a tensão suportada pelo provete, F é a força ou carga instantânea aplicada numa direção ortogonal à secção reta (A_0) e A_0 representa a área da sua seção (antes da aplicação da força). Por outro lado, o módulo de elasticidade (módulo de Young) corresponde ao declive do segmento linear no diagrama tensão-deformação, sendo definido de acordo com a equação 10:

$$E_{max} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \qquad (10)$$

Onde pode ser observado a proporcionalidade entre a tensão aplicada (σ) e a deformação (ε).

Esta experiência detém uma extrema importância em situações de desenvolvimento e fabrico de novos produtos, assim como na escolha e manuseamento de matérias-primas, uma vez que permite o conhecimento das propriedades mecânicas do material em questão, tais como fragilidade ou ductilidade, avaliando as suas características e direcionando as suas corretas aplicações. Neste caso, o ensaio foi realizado com base no método ISO 1421 Método 1:2016, no dinamómetro *F 176-Shimadzu* a uma velocidade de 100 mm/min, utilizando amostras de 100 mm de comprimento, 50 mm de largura, aplicando-se uma pré-carga de 2,0 N, à temperatura ambiente. Da análise dos resultados, pode aferir-se diferentes parâmetros como força de tensão máxima e alongamento na força máxima, bem como a força e alongamento à rotura.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos na base de dados da TMG Automotive e ainda os que se obteve através do trabalho prático, relativos às caracterizações mencionadas e descritas no capítulo anterior.

Primeiramente serão apresentados os resultados relativos à massa e espessura dos filmes obtidos na primeira ronda de ensaios da componente prática, assim como os resultados dos ensaios de DSC e FTIR. Seguidamente, serão apresentados os resultados adquiridos através do ensaio de viscosidade às pastas produzidas na segunda ronda de ensaios da componente prática. O ensaio de FTIR foi realizado às pastas e aos filmes e por fim, os ensaios de massa e espessura, DMA, DSC e resistência ao frio, foram realizados apenas aos filmes obtidos por recobrimento.

4.1. Primeira Ronda de Ensaios

4.1.1. Massa e Espessura

Foram realizadas 3 medições para as compactas obtidas logo após reticulação, 4 horas depois e 8 horas depois, de forma a aferir a massa e espessura dos filmes em estudo. Os resultados correspondentes aos valores médios registados para as três réplicas efetuadas, bem como os respetivos desvios padrão, encontram-se apresentados na Tabela 10, Apêndice B.

Este ensaio permite aferir a replicabilidade dos filmes produzidos por recobrimento em Werner. Uma vez que todos eles possuem valores de massa e espessura bastante próximos entre si, é possível afirmar que os resultados foram bem conseguidos e o método utilizado é oportuno.

4.1.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O conceito de temperatura de transição vítrea (Tg) é uma das propriedades térmicas fundamentais e pode ser usada para seleção do material mais adequado para uma aplicação específica.
A temperatura de transição vítrea está associada unicamente com a fase amorfa dos polímeros e, portanto, é observada em polímeros amorfos e semi cristalinos.
Esta é a temperatura em que ocorre a transição de um estado vítreo, no qual as moléculas da fase amorfa não possuem mobilidade, para um estado maleável, em que as moléculas da fase amorfa passam a ter mobilidade.

A análise por calorimetria diferencial de varrimento foi realizada aos filmes obtidos logo após reticulação, 4 horas depois e 8 horas depois, de forma a determinar as transições de fase (do ponto de vista térmico) de cada uma das amostras estudadas no presente relatório. O ensaio teve início a 40 ºC, seguido de um aumento contínuo de temperatura a uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min até se atingir os 180 ºC. Terminando o primeiro ciclo, ocorre a etapa

de arrefecimento até -90 ºC, sucedendo-se um novo aquecimento até 180 ºC, ambos separados por um momento de equilíbrio durante 5 min. Na Figura 8 está apresentado um termograma de uma das amostras com as transições de fase correspondentes aos últimos dois ciclos do ensaio identificadas.

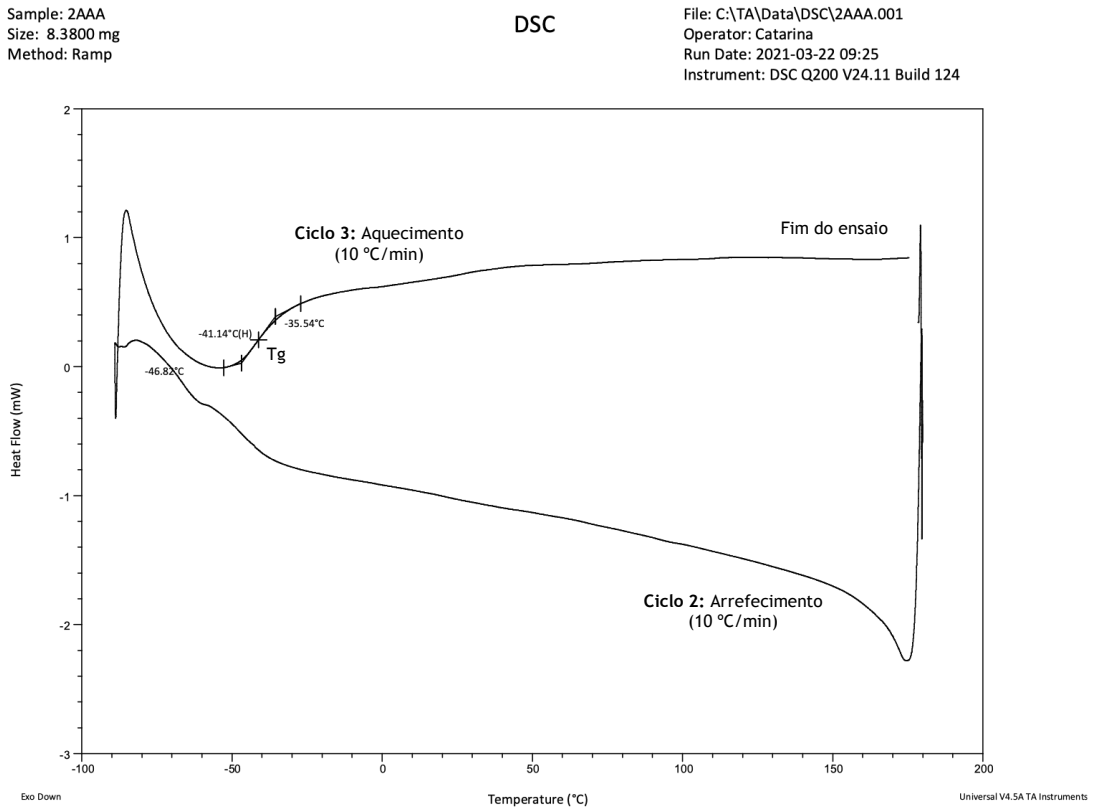


Figura 8- Termograma correspondente ao filme da pasta 2AAA realizado logo após reticulação.

Nos termogramas obtidos por DSC apenas é possível observar uma mudança na linha de base, correspondente à temperatura de transição vítrea (Tg) da amostra. Desta forma, é possível afirmar que estes materiais são de natureza amorfa, pelo que não possuem cristalinidade. Também é possível concluir que o filme está completamente curado, uma vez que não se observa nenhum pico exotérmico correspondente à cura residual de material ainda não reagido. Tal como se pode deduzir pela observação da Figura 8, a Tg da amostra é -41,14 ºC. Os termogramas obtidos para as restantes amostras encontram-se apresentadas no Apêndice C.

O mesmo ensaio foi realizado a todos os filmes produzidos por recobrimento logo após reticulação (0 h), 4 horas depois e 8 horas depois, com o intuito de averiguar a influência deste parâmetro nos filmes curados. Deste modo, todos os valores da Tg obtidos através do ensaio de DSC são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Valores da temperatura de transição vítrea correspondentes aos filmes realizados logo após reticulação, 4 horas depois e por fim, 8 horas depois.

	Amostra	$Tg\ (°C)$ $0\ h$	$Tg\ (°C)$ $4\ h$	$Tg\ (°C)$ $8\ h$
Plastificante 1	2AAA (Quantidade de referência)	-41,14	-41,46	-40,55
	2BBB (2x quantidade de referência)	-46,72	-47,13	-46,07
	2CCC (3x quantidade de referência)	-46,39	-47,14	-47,27
Plastificante 2	2DDD (Quantidade de referência)	-41,97	-44,06	-43,94
	2EEE (2x quantidade de referência)	-46,28	-45,92	-45,23
	2FFF (3x quantidade de referência)	-46,62	-47,42	-47,83
	2HCAT (Sem plastificante)	-38,11	-39,31	-39,89
	2HCAQ PUR+PVC (5x quantidade de referência)	-49,40	-51,09	-51,50

Existem fatores externos dos quais depende o valor da Tg, como é o caso da quantidade de plastificante existente em cada amostra. Isto verifica-se devido ao facto destes aditivos solvatarem as cadeias poliméricas, afastando-as umas das outras e aumentando o volume livre. Assim, há uma redução das forças de atração intermoleculares secundárias, aumentando a mobilidade das cadeias. Isto reduz o nível energético necessário para dar mobilidade à cadeia, reduzindo a Tg.

Consequentemente, seria de esperar que o valor da Tg diminuísse com a adição de plastificante, ou seja, que a amostra 2AAA apresentasse o maior valor de Tg, seguida da amostra 2BBB e por fim, da amostra 2CCC, visto que a quantidade de plastificante 1 que contêm na sua formulação é crescente. Seria expectável que o mesmo se verificasse nas amostras que possuem quantidades crescentes do plastificante 2, sendo a amostra 2DDD a que contém a menor quantidade e por isso a que deveria apresentar o maior valor de Tg, seguida da amostra 2EEE e por fim, da amostra 2FFF. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4 e apesar dos valores serem muito próximos entre si, pode concluir-se que essa tendência se verifica e a

diferença mais significativa é observada entre as amostras que não contêm plastificante (referências 2HCAT e 2HCAQ) e as que contêm duas e três vezes a quantidade de referência, permitindo afirmar que acrescentar plastificante acima de um determinado valor, deixa de ter efeito na Tg.

Relativamente às amostras de referência e tal como era expectável, pode concluir-se que a 2HCAT apresenta uma Tg significativamente superior às restantes amostras, dado a ausência de plastificante na sua formulação. Por outro lado, a amostra 2HCAQ apresenta um valor bastante inferior, uma vez que a sua composição é bastante distinta das anteriores. Além do poliuretano base, esta pasta é constituída por uma compacta de PVC, cuja formulação apresenta cinco vezes mais plastificante do que as pastas 2AAA e 2DDD e ainda contém outros compostos que podem influenciar o valor da Tg.

Também é possível tirar conclusões sobre o efeito de medir a Tg vários tempos após reticulação, pelo que se pode afirmar que este parâmetro não influencia os resultados obtidos através do ensaio de DSC. Teoricamente este comportamento era esperado, uma vez que o pré-polímero se encontra bloqueado por um agente bloqueador que impede a reação do isocianato com o poliól até à sua ativação a 165 ºC (durante o processo de cura). Existe a possibilidade de ocorrer polimerização à superfície devido à reação secundária com a humidade do ar, contudo, esta é minimizada pelo acondicionamento da pasta.

4.1.3. Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de FTIR foi realizado a todos os filmes, com o objetivo de avaliar a influência da adição de plastificante às diferentes amostras na intensidade das bandas obtidas e ainda perceber as ligações químicas presentes nas mesmas. Cada espetro é analisado conforme a Tabela 11, presente no Apêndice D.1, onde se demonstram as ligações químicas presentes, tendo em conta os valores obtidos em cada comprimento de onda.

Na Figura 9 é possível observar a sobreposição dos espetros correspondentes às amostras que contêm o plastificante 1, nomeadamente, 2AAA, 2BBB e 2CCC, assim como as amostras de referência, 2HCAT e 2HCAQ, obtidas logo após reticulação (0 h). Os espetros correspondentes às amostras realizadas 4 e 8 horas após reticulação encontram-se apresentados no Apêndice D.2.

Por outro lado, e devido à similaridade entre resultados, os espetros obtidos através da análise aos filmes que contêm o plastificante 2, ou seja, 2DDD, 2EEE e 2FFF, também eles comparados com as amostras de referência, para os filmes realizados logo após reticulação, 4 horas depois e 8 horas depois encontram-se apresentados no Apêndice D.2.

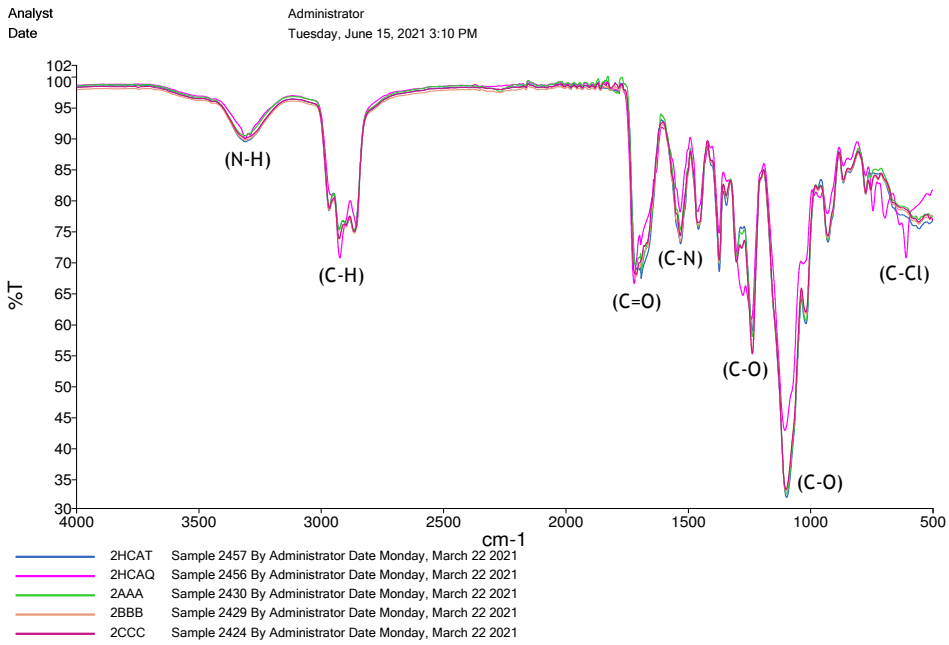


Figura 9- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2AAA, 2BBB, 2CCC, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos logo após reticulação.

Nos espetros apresentados na Figuras 9, assim como nos que constam no Apêndice D.2, é possível observar um pico de média intensidade a 3314 cm^{-1}, correspondente ao estiramento do grupo amida (N-H), assim como a presença de grupos metileno e alcano (C-H) a 2970 cm^{-1} e 2928 cm^{-1}, respetivamente. A 1711 cm^{-1} verifica-se um pico de média intensidade correspondente à vibração do grupo carbonilo (C=O) e a 1530 cm^{-1} a formação de grupos amina (C-N). Destaca-se ainda a formação de ligações éter (C-O) a 1238 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}, devido à natureza do poliuretano alifático de base poliéter que as amostras contêm na sua formulação. A presença de PVC na formulação da amostra 2HCAQ é evidenciada pelos picos de baixa intensidade entre 540 e 785 cm^{-1}, característicos de vibrações do grupo cloreto (C-Cl).

As bandas características de ambos os plastificantes estão presentes no intervalo de 2820 a 2980 cm^{-1}, correspondente às ligações (C-H), a 1740 cm^{-1} característica da ligação (C=O), a 1480 cm^{-1} associada à flexão dos grupos CH_2 e no intervalo de 1100 a 1238 cm^{-1} relativas à ligação (C-O) [19]. No Apêndice D.4 estão representadas as estruturas químicas de ambos os plastificantes (Figura 57 e 58, respetivamente), assim como o espetro de FTIR relativo ao plastificante 2 (Figura 59).

Também é possível observar uma tendência relativamente à intensidade das bandas, sendo que a amostra 2HCAT apresenta picos ligeiramente mais intensos, seguindo-se as amostras 2AAA, 2BBB e por fim, 2CCC. Esta ordenação possivelmente está relacionada com a quantidade de plastificante presente nas amostras, uma vez que a referência 2HCAT não possui plastificante na sua formulação e apresenta os picos mais intensos e por outro lado, as amostras 2CCC e 2FFF são as que contemplam a maior quantidade de plastificante e consequentemente, as que

traduzem picos menos intensos. Relativamente à amostra 2HCAQ, é possível concluir que a maior quantidade de plastificante que possui na sua formulação se traduz em bandas bastante menos intensas no espetro, particularmente na ligação (C-O) a 1100 cm^{-1}. Em relação ao tempo de repouso após reticulação e pela semelhança que as figuras presentes no Apêndice D apresentam, pode concluir-se que este não influencia os espetros obtidos. Este era o comportamento esperado, uma vez que previamente ao processo de cura, não ocorre a reação entre o isocianato e o poliól e todos os filmes foram realizados nas mesmas condições.

4.2. Segunda Ronda de Ensaios

Finalizada a primeira ronda de experiências, que tinha como objetivos o estudo das propriedades químicas de diferentes compactas de PUR-HS, a avaliação da influência da adição de plastificantes à formulação das pastas e a determinação da importância do tempo de repouso após reticulação, procede-se à realização da segunda ronda de ensaios. Neste caso, os objetivos residem na aferição das diferenças nas propriedades viscoelásticas entre uma pasta de PUR-HS e uma pré-skin PUR, com o intuito de futuramente correlacionar os resultados com o comportamento dos artigos na gravação. Dado os resultados obtidos anteriormente, conclui-se que as novas pastas apresentam um comportamento mais próximo da referência 2HCAT, pelo que se excluiu a pasta de referência híbrida na segunda ronda de ensaios. Ainda foi possível aferir que o tempo de repouso após reticulação não é um parâmetro significativo, pelo que igualmente se excluiu esse procedimento. Em relação à seleção das diferentes pastas, optou-se por dar preferência às que possuem o plastificante 2 na sua constituição, devido à sua natureza biológica e sustentável. Além desse componente, foi adicionado um agente nivelador com o objetivo de melhorar o espalhamento e aplicação da pasta. As novas pastas são denominadas 2GGG, 2HHH e 2III, mantendo-se a quantidade de plastificante crescente, visto que se pretende avaliar a influência deste componente. Para o efeito são realizados novos ensaios mecânicos, além dos que foram concretizados anteriormente, nomeadamente resistência ao frio, alongamento e carga, DMA e viscosidade. Neste caso, optou-se por manter a pasta de referência 2HCAT, que além de não contar com a presença de agente nivelador, também não possui plastificante e ainda se adicionou uma nova pasta de referência, que ao contrário da 2HCAQ, é constituída inteiramente por PUR, já que esse é o objetivo principal da presente dissertação. Além dessa particularidade, esta nova pasta de referência contém dois poliuretanos de base solvente e um terceiro estabilizante, permitindo desta forma a comparação com as restantes.

4.2.1. Massa e Espessura

Tal como na primeira ronda de ensaios, foram realizadas três medições, de forma a determinar a massa e espessura das diferentes compactas. Assim sendo, os valores médios correspondentes

a cada parâmetro, bem como os respetivos desvios padrão encontram-se apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Valores correspondentes aos parâmetros massa e espessura para as amostras utilizadas na segunda ronda de experiências.

Amostra	$\boldsymbol{Massa}\ (\boldsymbol{g})$	$\boldsymbol{Espessura}\ (\boldsymbol{mm})$
2HCAT	$0{,}86 \pm 0{,}52$	$0{,}72 \pm 0{,}44$
2NFUD	$0{,}24 \pm 0{,}43$	$0{,}14 \pm 0{,}69$
2EEE	$0{,}99 \pm 0{,}16$	$0{,}81 \pm 0{,}18$
2FFF	$0{,}87 \pm 0{,}59$	$0{,}75 \pm 0{,}12$

Através dos valores apresentados na Tabela 5 é possível observar uma grande disparidade entre a massa e a espessura da amostra de referência NFUD, quando comparada com as restantes. Isto é justificado pelo facto da sua formulação possuir dois PUR de base solvente ao invés de PUR-HS, contendo por isso uma percentagem de sólidos muito reduzida, que se traduz na espessura e massa do filme obtido por recobrimento. Neste caso, além de se confirmar a replicabilidade dos filmes produzidos por recobrimento em Werner, a determinação destes parâmetros tem uma extrema importância para dar continuidade aos restantes ensaios mecânicos realizados, tais como alongamento e carga, resistência ao frio e DMA.

4.2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Tal como no procedimento adotado na primeira ronda de ensaios, neste caso realizaram-se três ciclos de aquecimento/arrefecimento, separados por um momento isotérmico com duração de 5 min. A taxa de aquecimento foi de 20 ºC/min e o fluxo de massa foi de 50 mL/min. Os resultados obtidos através do ensaio de DSC relativos à Tg das amostras 2HCAT, 2NFUD, 2GGG, 2HHH e 2III encontram-se apresentados na Tabela 6. Consequentemente, na Figura 10 estão representados os vários termogramas correspondentes a cada amostra através da evolução do fluxo de calor em função da temperatura. Através da comparação com as pastas de referência, é possível avaliar a influência da adição do agente nivelador, bem como da adição de diferentes quantidades de plastificante.

Tabela 6- Valores correspondentes à temperatura de transição vítrea das diferentes amostras 2HCAT, 2NFUD, 2GGG, 2HHH e III.

Amostra	Tg (°C)
2HCAT (Sem plastificante)	-38,11
2NFUD (Sem plastificante)	-25,09
2GGG (Quantidade de referência)	-42,11
2HHH (2x quantidade de referência)	-44,82
2III (3x quantidade de referência)	-46,88

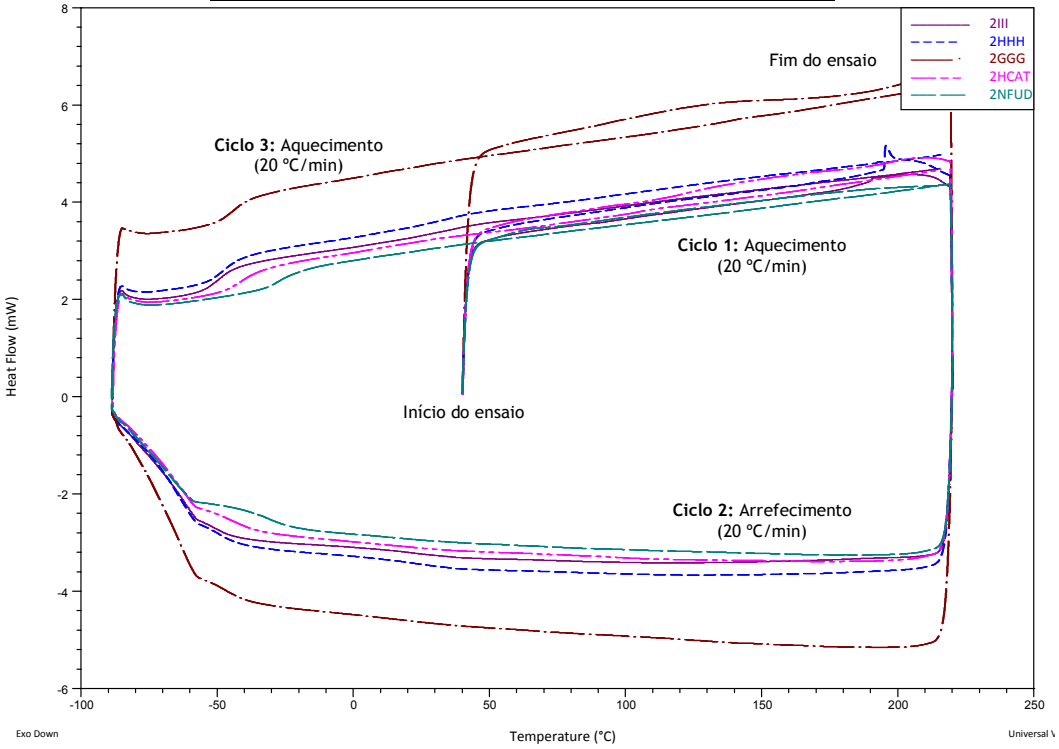


Figura 10- Sobreposição dos vários termogramas obtidos para as amostras 2HCAT, 2NFUD, 2GGG, 2HHH e 2III para uma gama de temperaturas de -90 ºC até 220 ºC.

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 6 e tal como era expectável, o valor da Tg diminui com a adição de plastificante. Desta forma, o valor inferior corresponde à amostra 2III, que contém o triplo da quantidade de plastificante, seguindo-se a amostra 2HHH, com o dobro e por fim, a 2GGG, que é a amostra de referência e por isso possui a menor quantidade de plastificante. Em relação às pastas 2HCAT e 2NFUD, estas apresentam um valor de Tg superior

às restantes pastas, uma vez que não contêm plastificante na sua composição.

O facto de não se verificarem picos de fusão e cristalização, permite confirmar a natureza maioritariamente amorfa das amostras em estudo. Além disso, os picos observados a 190 ºC, aproximadamente, poderão estar associados ao início da oxidação do plastificante 2, uma vez que apenas se observa este comportamento de curva nas amostras que contêm este composto na sua formulação [20].

4.2.3. Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Este ensaio contempla, numa primeira abordagem, a sobreposição dos espetros obtidos através do FTIR às pastas e filmes das amostras em estudo, com o objetivo de avaliar não só a influência da presença de plastificante às diferentes amostras, mas também o efeito da adição do agente nivelador nas bandas obtidas. Assim sendo, as Figuras 11 e 12 correspondem à sobreposição dos espetros relativos às pastas e aos filmes das amostras 2NFUD, 2GGG, 2HHH e 2III, respetivamente. Posteriormente, os espetros obtidos através do FTIR de cada uma das pastas são comparados com os espetros dos filmes que lhes são correspondentes, com o objetivo de avaliar as principais disparidades entre as amostras antes e depois do processo de cura. Uma vez que a reação entre o poliól e o isocianato apenas ocorre a 165 ºC, é expetável que se observem bandas diferentes em cada um dos espetros. A título de exemplo, a pasta 2III é comparada com o seu respetivo filme, tal como se pode observar nos espetros presentes na Figura 13. Cada espetro é examinado com base na Tabela 11, presente no Apêndice D.1, onde se demonstram as ligações químicas presentes, tendo em conta os valores obtidos em cada comprimento de onda.

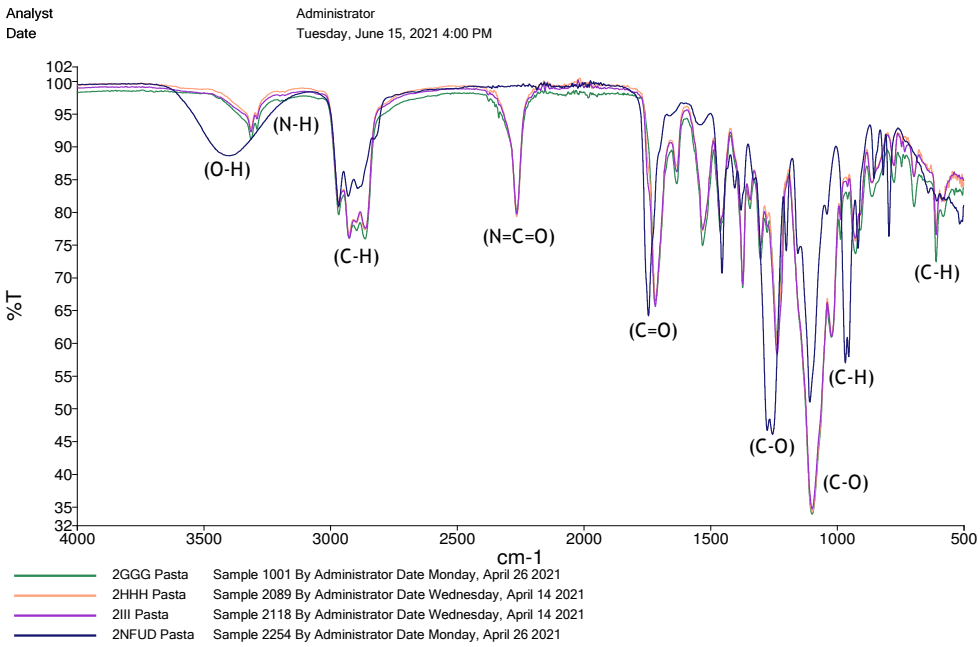


Figura 11- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR às pastas 2NFUD, 2GGG, 2HHH e 2III.

Através dos espetros presentes na Figura 11 é possível observar uma diferença significativa nas bandas obtidas para amostra 2NFUD, dado a sua distinta formulação. Assim sendo, verifica-se que a pasta 2NFUD, ao contrário das restantes, apresenta um pico bastante largo a 3399 cm^{-1} devido à presença do grupo hidroxilo, proveniente da maior quantidade de plastificante que contém na sua formulação. A 1276 cm^{-1} verifica-se a presença da ligação éter (C-0) associada a dois picos de média intensidade e ainda a vibração de ligações (C-H) a 955 cm^{-1}, associados ao dobramento fora do plano, característicos dos polióis de base carbonato que constitui a respetiva pasta.

Pelo contrário, nas restantes pastas verifica-se a presença de um pico de média intensidade a 2265 cm^{-1}, característico da ligação do isocianato (N=C=O).

Por fim, há uma diferença de intensidade nas bandas observadas a 2970 cm^{-1} associadas ao estiramento (C-H) característico dos grupos metileno, a 1717 cm^{-1} e 1745 cm^{-1}, relacionados com a presença do grupo carbonilo (C=O) do uretano (pré-polímero de baixo peso molecular bloqueado, presente na mistura reacional) e ainda a 863 cm^{-1}, característico de ligações (C-H) provenientes da componente aromática das matérias-primas utilizadas.

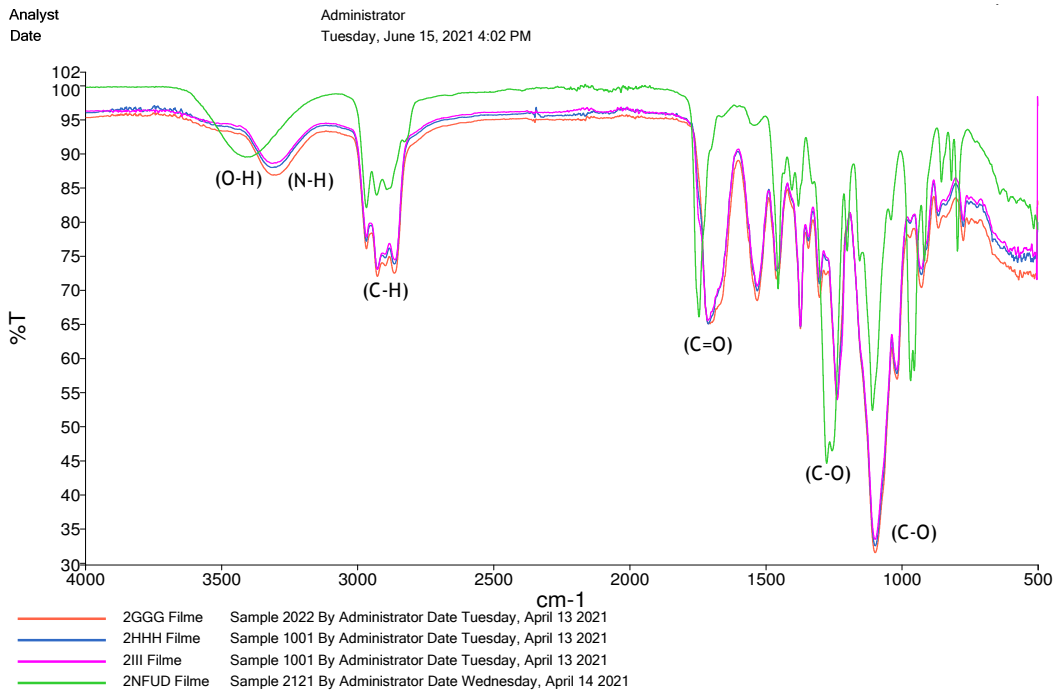


Figura 12- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2NFUD, 2GGG, 2HHH e 2III.

Através da análise da Figura 12 é possível comparar os espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos diferentes filmes, concluindo-se que as diferenças observadas nos espetros obtidos para as respetivas pastas (Figura 11) são bastante idênticas, à exceção dos picos de média intensidade a 2265 cm^{-1} e baixa intensidade a 863 cm^{-1}, que neste caso não se verificam e ainda

nos picos a 1717 cm^{-1} e 1745 cm^{-1}, relacionados com a presença do grupo carbonilo (C=O) do uretano, que neste caso, geram picos mais intensos, relacionados com a formação de moléculas de poliuretano de maior peso molecular por via da polimerização.

Na Figura 13 encontra-se a sobreposição dos espetros correspondentes à pasta e ao filme da amostra 2III, permitindo avaliar a influência da temperatura nas bandas obtidas. A sobreposição dos espetros correspondentes às restantes pastas e filmes encontram-se apresentadas no Apêndice D.3.

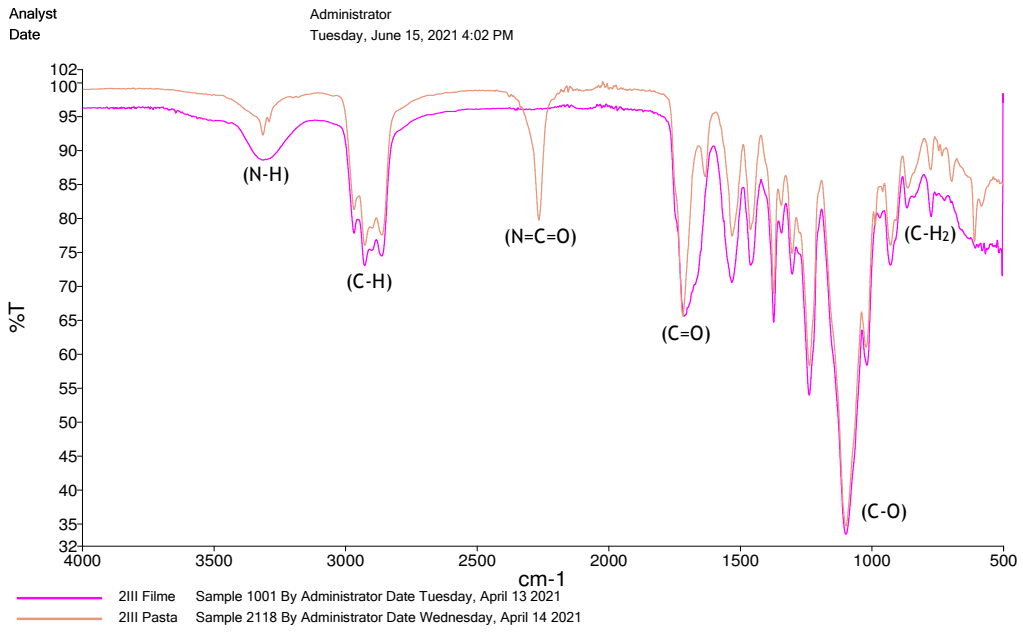


Figura 13- Sobreposição dos espetros obtidos através do FTIR para o filme e pasta correspondentes à amostra 2III.

Analisando os espetros presentes na Figura 13, possível identificar claramente as principais diferenças entre a amostra 2III antes e após o processo de cura. Primeiramente, destaca-se a reação do grupo (N=C=O) a 2265 cm^{-1}, uma vez que este pico apenas se observa no espetro da pasta. Denota-se também a perda de intensidade e um aumento na área do pico relativo ao grupo carbonilo da ureia (C=O) a 1715 cm^{-1} no espetro do filme. Pode concluir-se que este grupo está ligado a um anel aromático, proveniente do PUR-HS presente na formulação da respetiva pasta, uma vez que a sua absorção aparece a 1633 cm^{-1}. O grupo aromático ($C-H_2$) é visível a 863 cm^{-2} no espetro da pasta, sendo que posteriormente ao programa de temperaturas a que a amostra é sujeita, esse pico já não é visível, devido à ocorrência da reação. Por fim, a 1100 cm^{-1} verifica-se a presença da ligação éter (C-0) característica do poliuretano alifático de base poliéter presente na sua formulação.

4.2.4. Viscosidade das Pastas

Na Tabela 7 é possível observar os valores da viscosidade obtidos após a realização do ensaio, seguindo o sistema de medição DIN 114, para a velocidade 5. Consequentemente, a Figura 14 apresenta a evolução da viscosidade de todas as amostras em função da tensão de corte, representada à escala logarítmica.

Tabela 7- Valores de viscosidade correspondentes às amostras 2NFUD, 2GGG, 2HHH e 2III.

Amostra	$\boldsymbol{Viscosidade\ (mPa.s)}$
2NFUD	$3{,}73 \times 10^{6}$
2GGG	$4{,}66 \times 10^{7}$
2HHH	$3{,}77 \times 10^{7}$
2III	$2{,}89 \times 10^{7}$

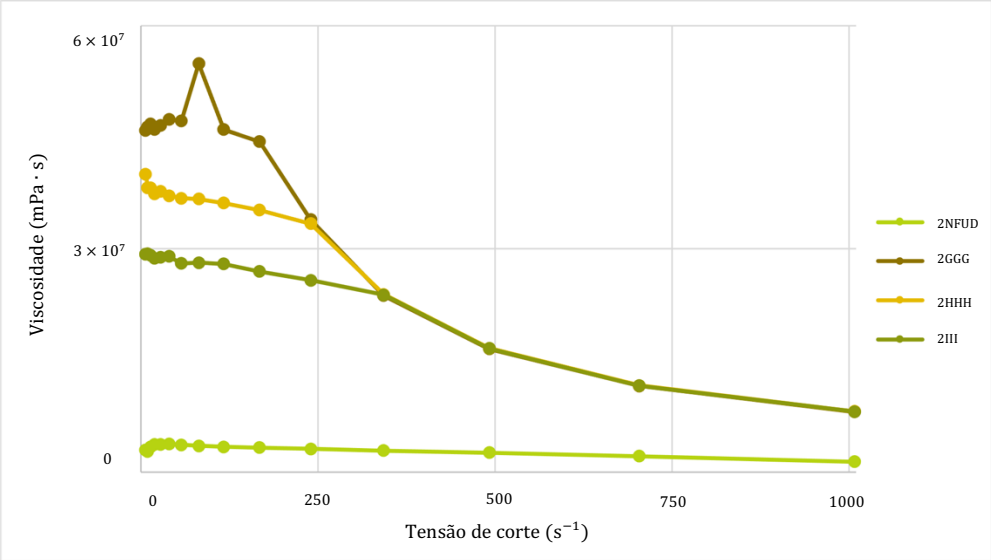


Figura 14- Evolução da viscosidade em função da tensão de corte, à escala logarítmica, para a amostra de referência 2NFUD e para as amostras novas, 2GGG, 2HHH e 2III.

Pela observação da Figura 14, é possível concluir que a pasta 2GGG apresenta valores de viscosidade superiores para baixas tensões de corte, quando comparada com as restantes pastas. Contudo, para taxas de corte superiores, as viscosidades das amostras tendem a igualar-se. A adição de PUR-HS nas pastas 2GGG, 2HHH e 2III promove o aumento da sua viscosidade e a ausência desta matéria-prima na pasta 2NFUD faz com que a sua viscosidade seja bastante inferior. Relativamente ao comportamento reológico, podemos afirmar que as pastas em causa apresentam um comportamento característico de um material pseudoplástico, pois apresentam alta viscosidade para taxas de corte reduzidas e quando submetidas a altas taxas de corte, este

valor diminui, sendo que simultaneamente se tornam bastante semelhantes para todas as amostras. Assim sendo, pode concluir-se que a adição de plastificante promove a diminuição da viscosidade, requisito que se pretendia alcançar com a realização deste ensaio.

4.2.5. Resistência ao Frio

Realiza-se o ensaio de resistência ao frio, uma vez que este é um dos testes de interior automóvel exigido pelas normas, comumente feito a temperaturas entre -10 ºC e -30 ºC. Neste caso selecionou-se a temperatura mais reduzida, de forma a submeter o material a condições extremas pelo período de tempo de 1 hora, aproximadamente. No final do ensaio foi possível verificar que nenhuma das amostras apresentou a existência de *cracks*, ou seja, deformação da sua estrutura. Este era o resultado esperado, uma vez que a temperatura a que foram submetidas as amostras é superior à Tg de todas elas, pelo que não seria habitual que se verificassem alterações. Esta análise foi efetuada com o auxílio de uma lupa e permitiu aferir que a adição de plastificante não tem qualquer influência na resistência do material a baixas temperaturas.

Na Figura 15 é possível observar as amostras 2GGG, 2HHH e 2III no final do ensaio e a seta representada a amarelo, indica o local da amostra onde se verifica a existência de *cracks com auxílio da lupa*.

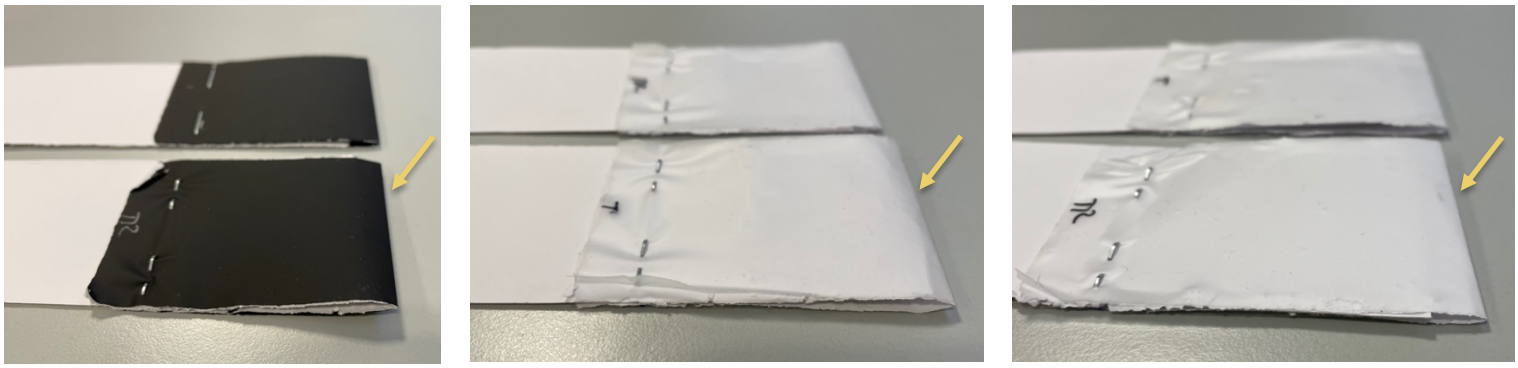


Figura 15- Amostras 2GGG, 2HHH e 2III após o ensaio de resistência ao frio, respetivamente.

4.2.6. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

O DMA é uma técnica na qual o módulo de armazenamento e módulo dissipativo da amostra, sob carga oscilante, são avaliados em função do tempo, temperatura ou frequência de oscilação, enquanto a temperatura da amostra é programada numa atmosfera específica.

O ensaio de DMA no modo de tensão foi realizado com uma rampa de temperaturas de -100 ºC até 200 ºC a uma taxa de aquecimento de 2 K/min. É utilizado azoto gasoso com o intuito de evitar a condensação do vapor de água à volta da amostra, o que iria comprometer os resultados obtidos.

Na Figura 16 é possível observar a evolução do módulo de armazenamento com a temperatura, que avalia a energia armazenada elasticamente pelo material (recuperável) durante a deformação, relacionando-se, desta forma, com a sua elasticidade. Optou-se por apresentar os resultados do E' à escala logarítmica, de modo a distinguir melhor os valores baixos, facilitando a sua interpretação.

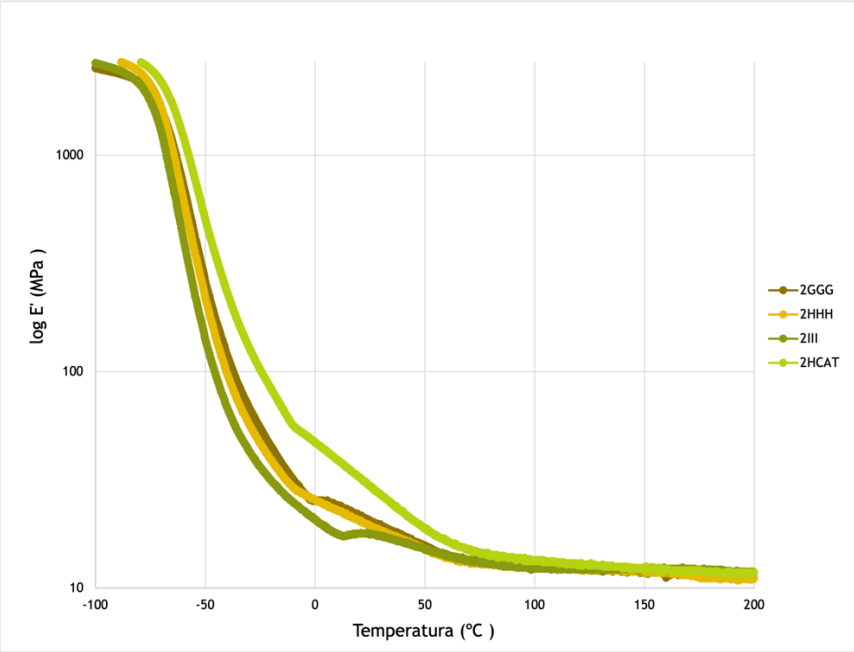


Figura 16- Evolução do módulo de armazenamento em função da temperatura para as amostras 2GGG, 2HHH, 2III e 2HCAT.

Pela observação da Figura 17 é possível concluir, numa primeira abordagem, que a componente real do módulo dos filmes analisados diminui com o aumento da temperatura, sendo que o decréscimo acentuado corresponde ao momento em que o material está a sofrer transição vítrea, pelo que perde a sua rigidez e torna-se maleável.

Neste caso, todos os filmes são constituídos pelo mesmo PUR alifático de base poliéter, pelo que as diferenças observadas na evolução do módulo de armazenamento de cada amostra em função da temperatura estão diretamente relacionadas com a quantidade de plastificante nas suas formulações. Assim sendo, é possível afirmar que a amostra 2HCAT, que não contém plastificante na sua constituição, apresenta o maior valor para o módulo de armazenamento e consequentemente um comportamento mais rígido, seguindo-se a 2GGG, 2HHH e por fim, 2III. Uma vez que esta é a ordem crescente de plastificante que as amostras contêm, pode concluir-se que a adição de plastificante reduz a rigidez do material e consequentemente torna-o mais elástico, contudo, às temperaturas de gravação, as diferenças entre as 3 pastas (2GGG, 2HHH e 2III) atenuam-se.

Por outro lado, é possível observar a razão entre o módulo dissipativo e o módulo de armazenamento, que corresponde à tangente de δ e permite identificar a Tg das diferentes amostras, sendo possível fazer a comparação com os resultados obtidos através do DSC.

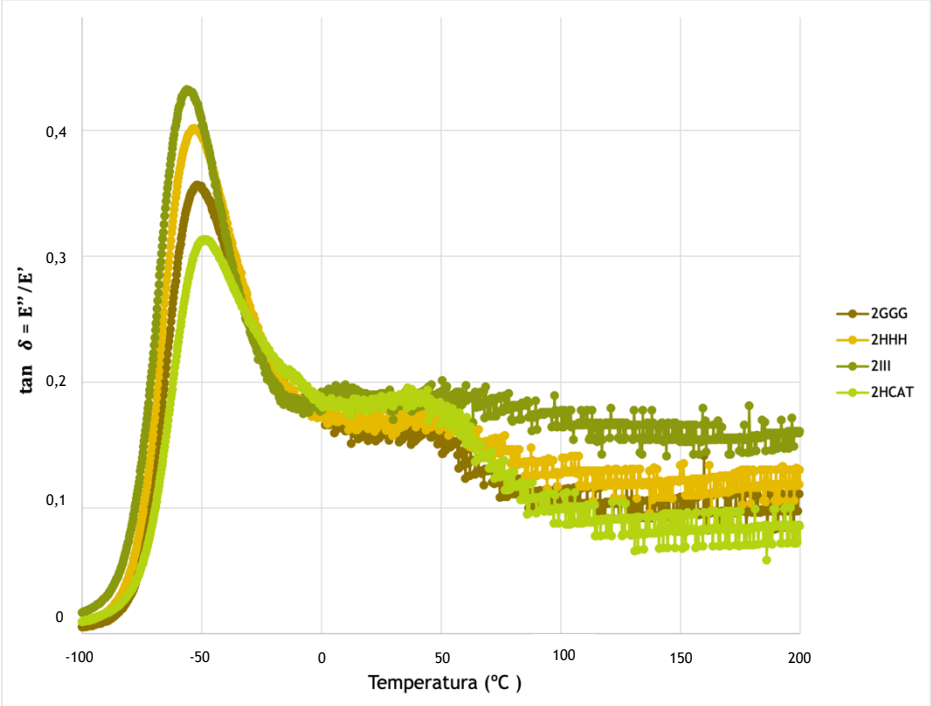


Figura 17- Evolução da razão entre o módulo dissipativo e o módulo de armazenamento em função da temperatura para as amostras 2GGG, 2HHH, 2III e 2HCAT.

Através da análise da Figura 17 é possível identificar o valor da Tg das diferentes amostras, uma vez que graficamente este corresponde ao pico máximo observado. Assim sendo, conclui-se que a amostra 2HCAT apresenta a Tg mais elevada e igual a -49,06 ºC, seguida da 2GGG com um valor de -50,49 ºC, a 2HHH com -52,37 ºC e por fim, a 2III com -55,49 ºC. Apesar de serem ligeiramente diferentes dos valores obtidos através do ensaio de DSC, pode-se afirmar que a tendência é a mesma e a adição de plastificante à formulação das pastas diminui o valor da Tg.

Constata-se também, que à temperatura de gravação dos materiais, a tan ($\boldsymbol{\delta}$) é inferior no caso do filme 2HCAT e aumenta com a quantidade de plastificante adicionada às amostras. Assim, a componente dissipativa, tan ($\boldsymbol{\delta}$), da pasta com mais plastificante é superior. De facto, a adição de plastificante torna o filme mais "fluido" à temperatura de gravação, o que facilita o preenchimento da estrutura do gravado do cilindro. Esta é uma característica importante para a definição do gravado, contudo, não pressupõe a retenção do mesmo no artigo final. Para tal, deverá ocorrer uma deformação plástica permanente, mas de acordo com os gráficos de DSC parece não ocorrer nenhuma recristalização do material, tal também é comprovado pela forma da curva de log (E'), em que é observado um patamar correspondente a um comportamento elástico dos materiais, sem deformação permanente (comportamento viscoso). Assim, a retenção do gravado do cilindro não é verificada em nenhuma das amostras testadas.

Posteriormente, foi realizado um ensaio de relaxação usando o equipamento de DMA, com o intuito de aferir se a tensão exercida pelo material diminui ao longo do tempo quando sujeito a uma deformação constante. Isso seria indicativo de irreversibilidade da deformação (comportamento não elástico), condição fundamental para permitir a gravação permanente da superfície. A distância inicial entre amarras é de 12 mm e a deformação imposta na amostra foi de 200 μm, correspondente a 1,7 %. Não foi possível obter resultados coerentes, o que se demonstrou ser devido à degradação da amostra no processo de aquecimento lento no equipamento de DMA. A degradação é demonstrada pelas imagens antes e depois do ensaio (Figura 18).

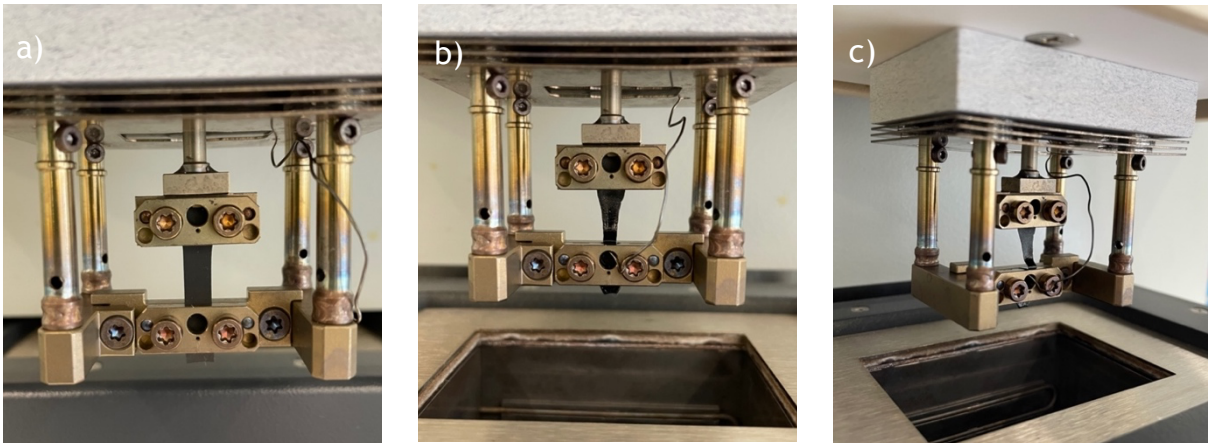


Figura 18- Comparação entre a amostra 2III antes (a) e depois (b e c) do ensaio de DMA no modo relaxação.

Finalizada a caracterização química e física das diferentes compactas, procedeu-se à produção de artigos em Werner, no Centro Tecnológico. Foram produzidas 10 amostras A4 de cada artigo, que posteriormente foram lacadas e gravadas por cilindro em diferentes condições. As camadas de espuma e adesiva foram selecionadas de acordo com as formulações já utilizadas pela TMG, tendo em atenção a vertente sustentável que se pretende adotar, pelo que a primeira é constituída por dois poliuretanos *high-solid* e a segunda por um poliuretano de base aquosa.

Depois de lacadas no laboratório de aplicações, as amostras foram gravadas na Fábrica Piloto. Para a realização do processo, foram cosidos 5 lotes de 10 artigos A4, 2 amostras de cada versão. Cada lote foi gravado com condições de temperatura diferente, mais precisamente 170, 200 ºC, 210 ºC e 220 ºC. Devido à má definição do gravado nos artigos, foi equacionada a sua regravação por cilindro. No entanto, devido às limitações técnicas da máquina piloto, e consequente mau controlo dos parâmetros do processo, foi decido não o fazer, utilizando as amostras para realizar novos testes laboratoriais, uma vez que apesar de apresentarem um gravado muito ténue, a nível de toque e flexibilidade os resultados foram muito positivos, não evidenciando uma destruição química do material.

4.2.7. Análise Microscópica da Superfície

Para que os vários lotes de artigo ficassem separados e se pudesse proceder às alterações de parâmetros programadas, foi cosido artigo Teppel entre eles. Na Figura 19 é possível observar a diferença na definição do gravado que se pretendia obter, artigo Teppel, e os artigos em estudo.

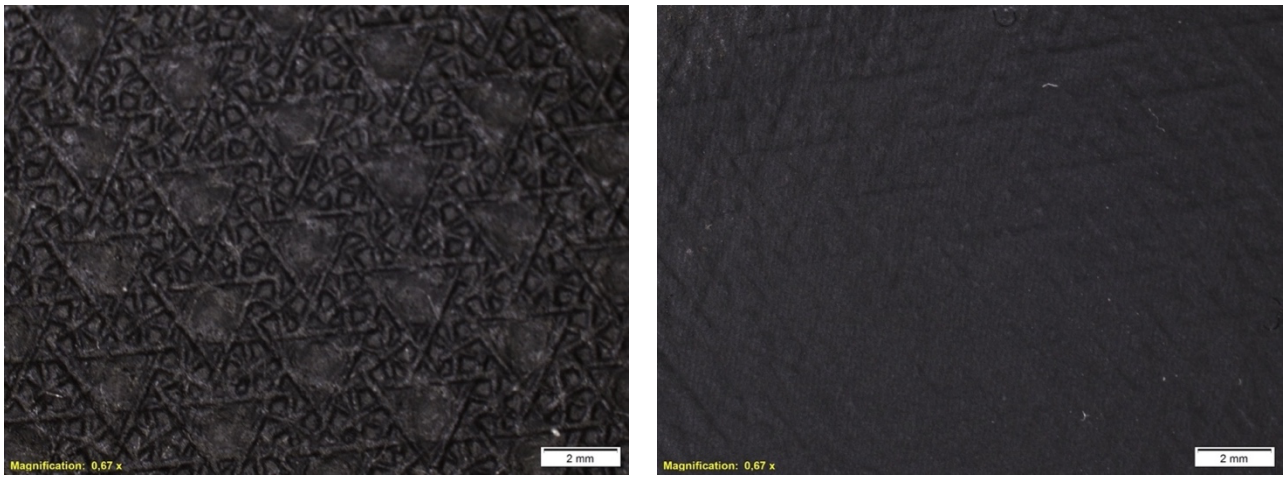


Figura 19- Micrografias da superfície dos artigos Teppel (esquerda) e 2NFUD (direita) depois de gravados a 210 ºC.

Na Figura 20 apresentam-se duas micrografias representativas da diferença em definição de gravado entre as amostras de referência 2NFUD e 2HCAT quando gravadas a 220 ºC, sendo que a primeira apresenta uma ligeira melhoria na definição, mas nada comparável com a definição do artigo Teppel usado entre lotes de versões.

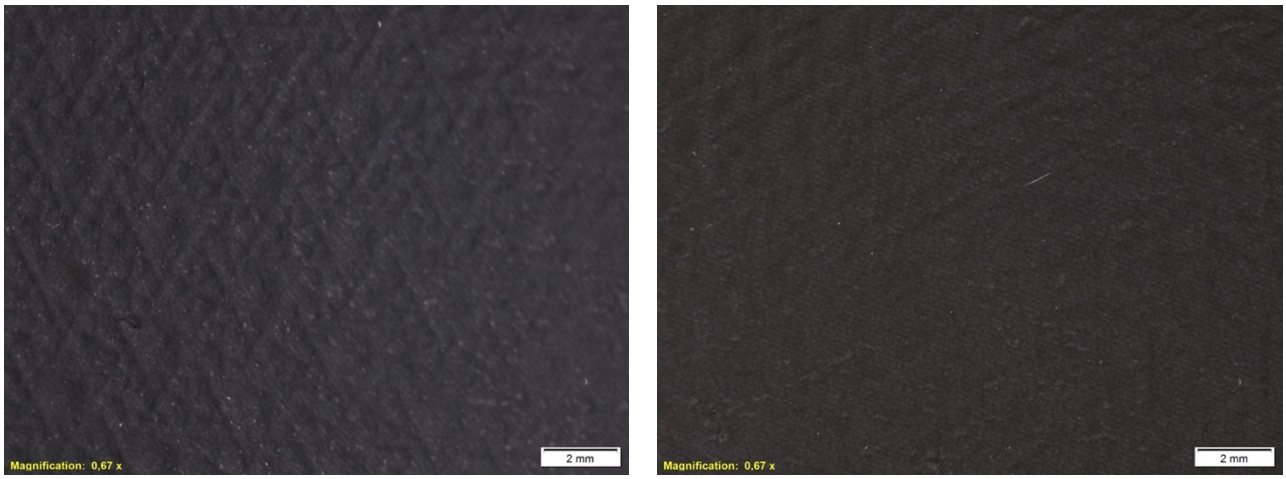


Figura 20- Micrografia da superfície dos 2NFUD (esquerda) e 2HCAT (direita) depois de gravados a 220 ºC.

Relativamente aos artigos de PUR-HS, e entre as versões com e sem adição de plastificante, não se observam diferenças muito significativas. Apesar de existir uma ligeira melhoria no gravado das versões com plastificante, esta é muito ténue e só observável para altas

concentrações de plastificante (3 vezes a quantidade de referência) e a altas temperaturas (>210ºC), pelo que não se considera uma melhoria ao processo. Na Figura 21 observam-se estas ligeiras diferenças entre o gravado dos materiais com a compacta 2HCAT e 2IIII, quase impercetíveis.

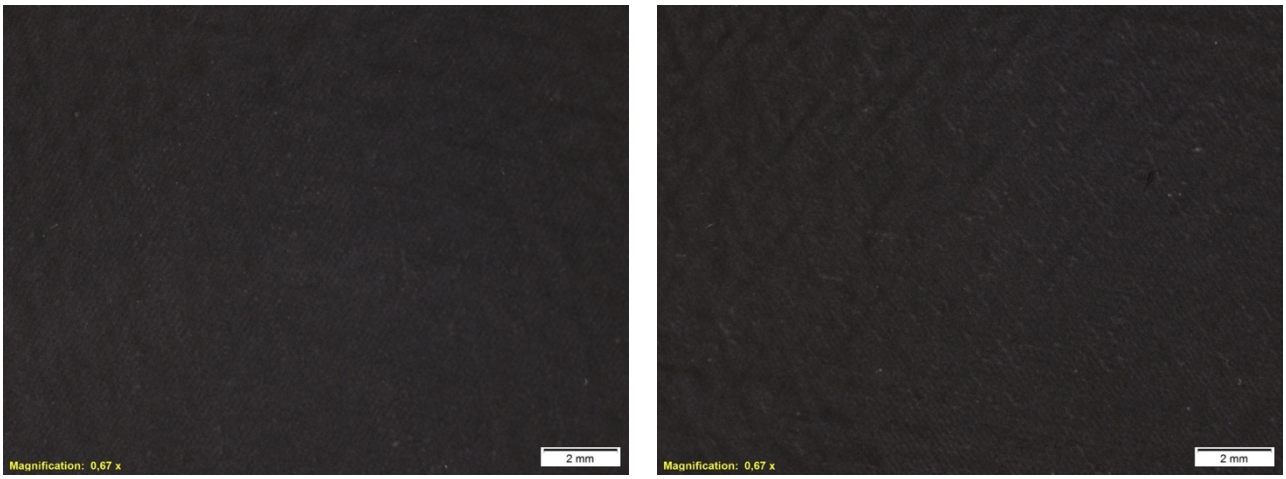


Figura 21- Micrografia da superfície dos artigos 2HCAT (esquerda) e 2IIII (direita) depois de gravados a 210 ºC.

Durante o processo de lacagem dos artigos, não foi aplicada laca numa pequena zona no topo das amostras A4, o que permitiu observar que a definição do gravado nas zonas sem laca é melhor do que nas zonas com laca. Apesar de ser possível que tal se deva às diferenças de brilho entre material não lacado e lacado com uma laca que possui agente mateante na sua formulação, esta observação indica que a quantidade de laca terá, inevitavelmente, influência na gravação por cilindro destes materiais. Além da quantidade, o tipo de laca, a quantidade de reticulante e a dureza são parâmetros que também terão impacto na definição de gravado no final do processo. A Figura 22 permite observar as diferenças de definição de gravado tipicamente encontradas.

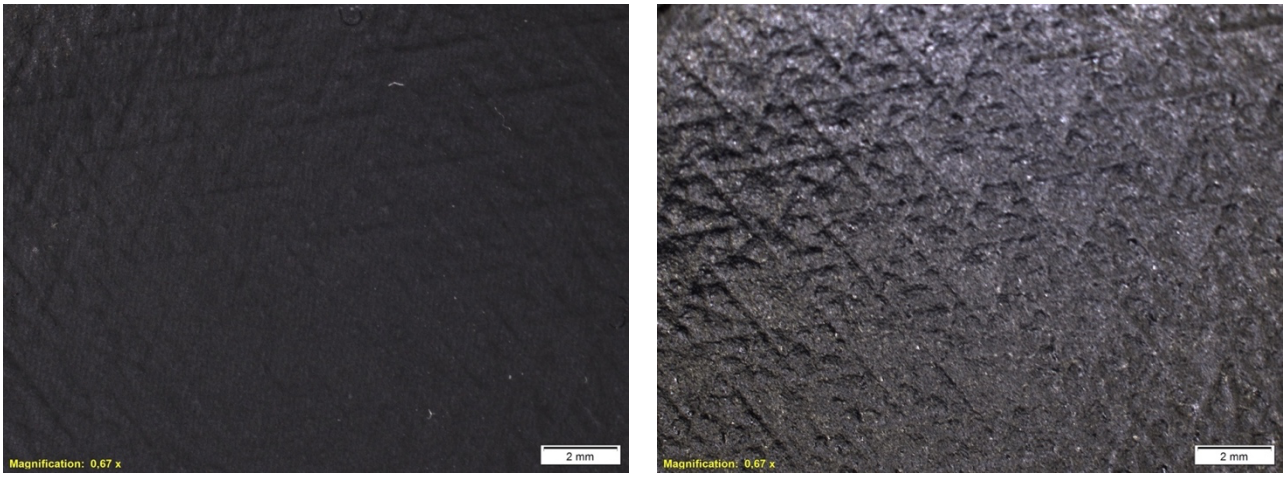


Figura 22- Micrografia da superfície dos artigos 2NFUD com aplicação de laca (esquerda) e sem aplicação de laca (direita) depois de gravados a 210 ºC.

4.2.8. Análise microscópica de corte transversal

Fizeram-se observações microscópicas aos cortes transversais feitos em todos os artigos para as diferentes temperaturas a que foram gravados, com o intuito de avaliar o impacto deste parâmetro e do próprio processo na estrutura da espuma. Apesar de serem notórias as diferenças observadas na camada de espuma das diferentes micrografias, não é possível afirmar que esta se vai degradando com o aumento da temperatura de gravação.

Outro fator importante é a perda de espessura das várias camadas do artigo, mais especificamente, do suporte têxtil. Isto permite concluir que a malha absorve uma parte da energia aplicada durante o processo de gravação, atuando como "amortecedor" e consequentemente, impedindo que esta energia seja transferida para o poliuretano.

Analisando o artigo de referência 2NFUD gravado a diferentes temperaturas (Figura 23), observa-se uma certa tendência na decomposição da espuma com a temperatura de gravação, sendo que a 210 ºC começa a ser notória a diminuição do tamanho das "bolhas" características desta camada, havendo o colapso total da sua estrutura a 220 ºC, assemelhando-se a uma camada compacta.

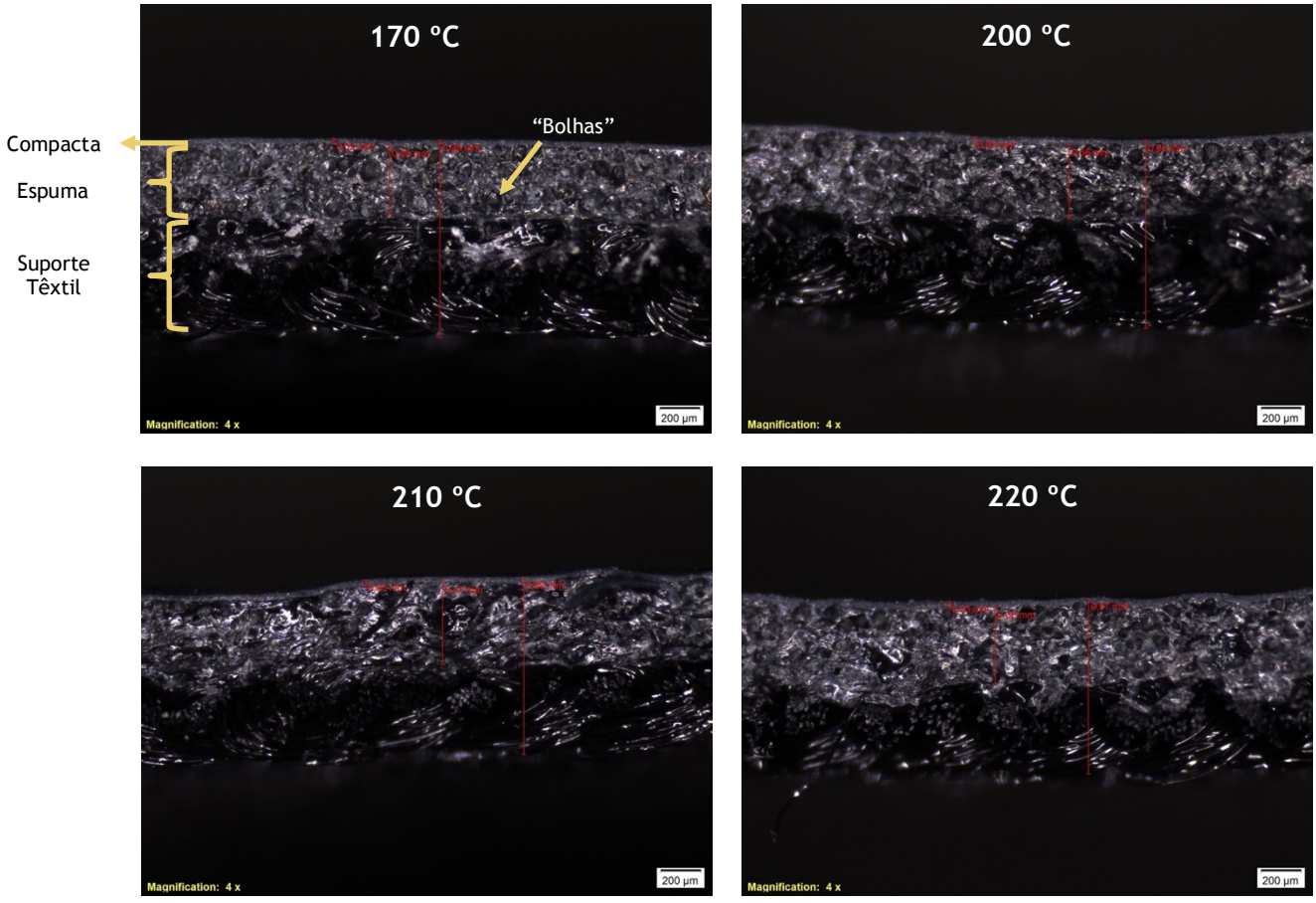


Figura 23- Micrografias de corte transversal do artigo 2NFUD depois do processo de gravação por cilindro a várias temperaturas.

No artigo de referência 2HCAT observa-se o colapso da espuma a 220 ºC, tal como no artigo anterior, mas a 210 ºC esse fenómeno não é tão notório (Figura 24). Esta diferença pode ser justificada pela espessura que ambas apresentam, uma vez que a pré-skin do artigo 2NFUD tem aproximadamente 0,03 mm, ao contrário da compacta 2HCAT que possui cerca de 0,10 mm, pelo que poderá ajudar a manter a estrutura da espuma, visto que tem mais capacidade de compressão e proteção relativamente à temperatura excessiva do processo de gravação.

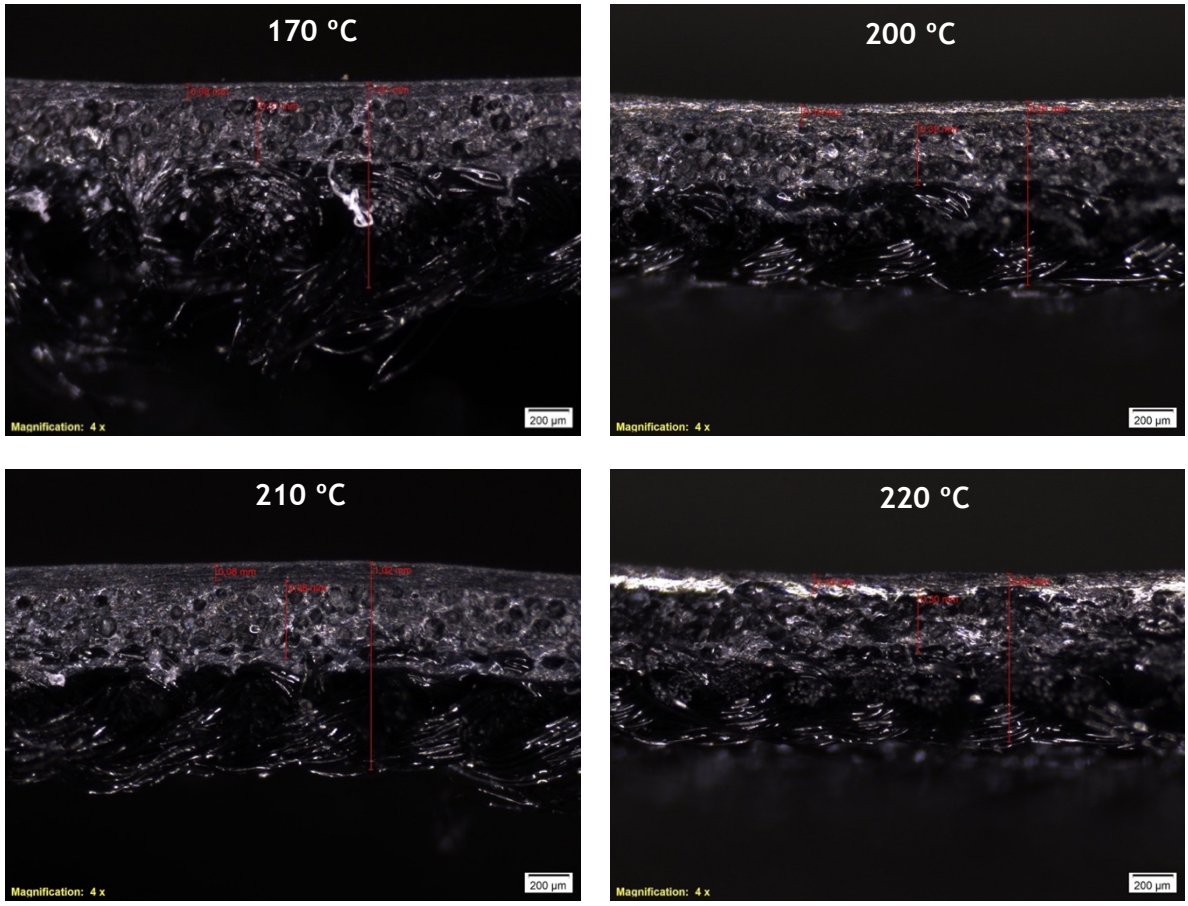


Figura 24- Micrografias de corte transversal do artigo 2HCAT depois do processo de gravação por cilindro a várias temperaturas.

No artigo 2GGG (Figura 60, Apêndice E) observa-se a degradação da estrutura da espuma a 220 ºC, tal como nos artigos anteriores, porém, neste caso não é um colapso total. Ainda que pequenas, observam-se algumas "bolhas" características da camada de espuma, pelo que não ocorre a formação de uma estrutura semelhante a uma compacta, como se verificou nos artigos 2NFUD e 2HCAT. Uma vez que o artigo 2GGG já apresenta plastificante na formulação da pasta da camada superior, a componente dissipativa do filme é superior. Deduz-se assim que a deformação da camada compacta 2GGG será superior à das amostras restantes, pelo que poderá explicar a menor deformação da camada de espuma adjacente. Contudo, seria necessário fazer um estudo mais rigoroso para aferir este mecanismo de falha. Por fim, nos artigos 2HHH (Figura 61, Apêndice E) e 2III (Figura 25), onde há a adição do dobro e do triplo de plastificante à pasta

da camada superior, não se observam diferenças na estrutura da espuma a nenhuma temperatura. O artigo perdeu espessura e inclusive ganhou defeitos na sua superfície (ligeira ondulação, verificada também nos restantes artigos), mas não se verifica, microscopicamente, a degradação desta camada.

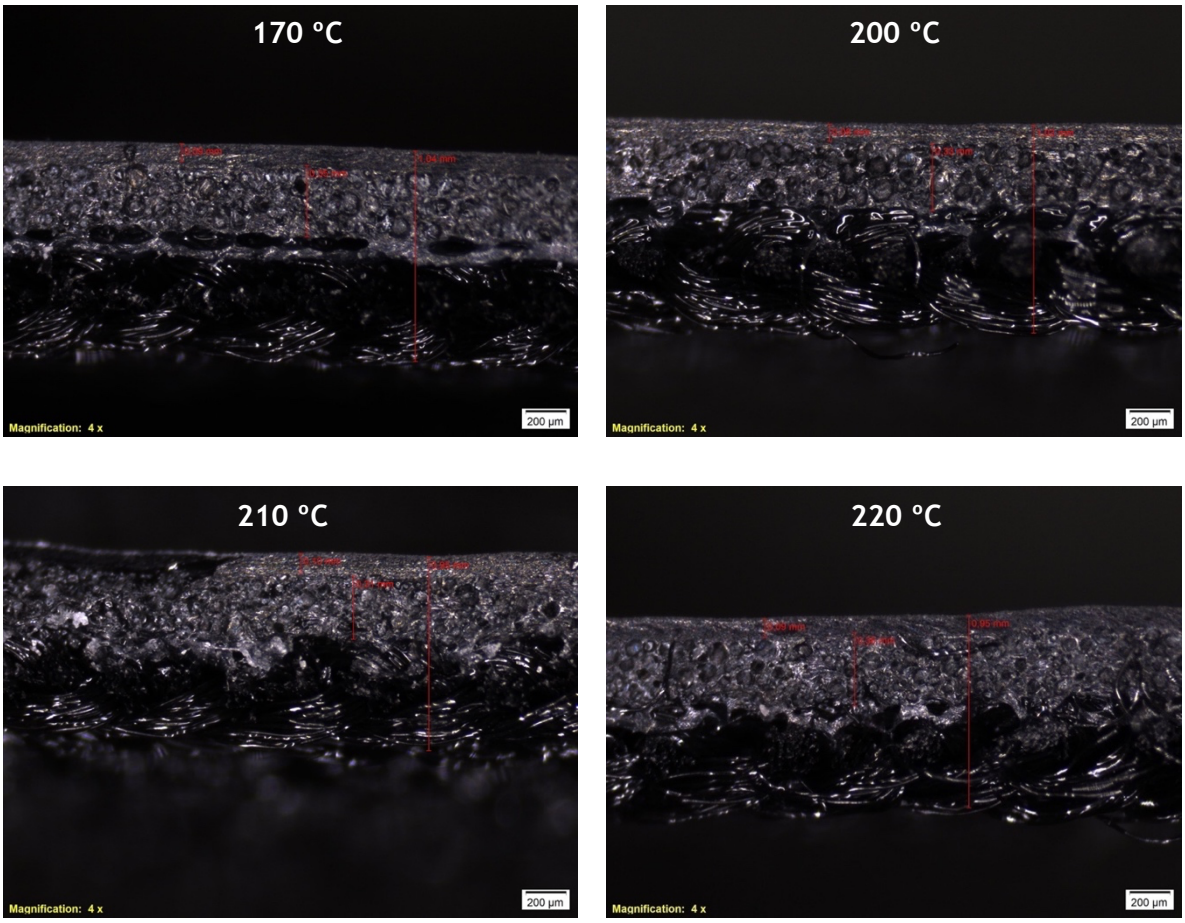


Figura 25- Micrografias de corte transversal do artigo 2III depois do processo de gravação por cilindro a várias temperaturas.

Assim, são evidentes as diferenças encontradas entre os artigos de referência (sem adição de plastificante), 2NFUD e 2HCAT, e os artigos 2GGG, 2HHH e 2III (com adição de quantidades crescentes de plastificante) referentes ao colapso da estrutura da espuma a altas temperaturas de gravação. As diferenças poderão estar associadas à adição deste componente, uma vez que apesar de ser usado apenas na primeira camada do artigo, pode haver alguma transferência deste para outras camadas, devido à pressão aplicada, melhorando a resistência dos artigos a elevadas temperaturas. A utilização de plastificante torna o material mais maleável, logo mais dúctil e menos quebradiço, fazendo com que a estrutura da espuma suporte melhor as condições extremas da gravação. Adicionalmente, a camada compacta fica mais compressível, pelo que quando são aplicadas pressão e temperatura decorrente do processo de gravação, esta absorve muita dessa energia, deformando e evitando assim a maior deformação da camada de

espuma, protegendo-a. Apesar de não contribuir diretamente para o processo de gravação por cilindro deste tipo de artigo (objetivo da presente dissertação), estes resultados são muito interessantes para perceber os mecanismos de colapso da espuma que advêm deste processo e que poderão contribuir para defeitos no artigo final.

1.1.1. Alongamento e Rotura

Foram realizados testes de alongamento e carga à rotura, à teia e à trama das amostras que foram gravadas às temperaturas de 170 ºC, 200 ºC e 220 ºC, temperaturas extremas e intermédia. Os resultados apresentam-se na Tabela 8.

Tabela 8- Resultados dos testes de alongamento (A_{max}) e carga (F_{max}) *à rotura.*

	170 ºC			200 ºC			220 ºC		
Amostra	**A_{max} (%)**	**F_{max} (N)**	**E_{max} (Pa)**	**A_{max} (%)**	**F_{max} (N)**	**E_{max} (Pa)**	**A_{max} (%)**	**F_{max} (N)**	**E_{max} (Pa)**
2NFUD Teia	150	960	1232	148	897	1212	151	1061	1279
2HCAT Teia	161	982	1248	153	988	1166	137	952	1306
2GGG Teia	161	997	1238	153	996	1306	158	1001	1216
2HHH Teia	160	1021	1301	157	1006	1307	171	1051	1220
2III Teia	165	989	1214	149	974	1360	157	990	1235
2NFUD Trama	215	551	493	204	577	565	253	525	377
2HCAT Trama	207	561	554	214	570	480	214	576	506
2GGG Trama	210	573	545	213	565	531	195	582	573
2HHH Trama	228	517	463	207	515	509	220	578	519
2III Trama	205	546	539	205	588	597	198	536	530

Normalizando os resultados de alongamento máximo (A_{max}) pela espessura do artigo, e da carga à rotura (F_{max}) pela área do provete, foi possível determinar o módulo de alongamento máximo do artigo (E_{max}) às várias temperaturas de gravação estudadas. Globalmente, estes resultados não aparentam uma tendência, tanto a nível da temperatura de gravação pela qual o artigo foi submetido, como ao nível do grau de plastificação das pastas. Os resultados para os testes realizados à teia e à trama são, claramente, diferentes, devido à anisotropia do suporte têxtil: à trama, este apresenta maior alongamento máximo e menor resistência à rotura.

5. Conclusões

Com a missão de fornecer soluções inovadoras em conformidade com meio ambiente, a TMG tem procurado desenvolver soluções que privilegiem o uso de matérias-primas com menor impacto ambiental. É desta forma que surge a intenção de estudar diferentes formulações de poliuretano (dispersões aquosas, base solvente e *high-solids*) para o desenvolvimento de artigos têxteis plastificados para interior automóvel, com principal foco no processo de gravação por cilindro, perspetivando uma melhoria na qualidade e retenção do gravado, bem como uma redução de custos de produção por via da substituição do processo de gravação por papel.

Uma vez que um dos propósitos da presente dissertação era o estudo das propriedades químicas de diferentes compactas de PUR-HS e avaliar o impacto da adição de plastificantes na viscosidade e flexibilidade das mesmas, iniciou-se a componente prática comparando-as com uma pasta híbrida de PUR e PVC. Através do ensaio de DSC, concluiu-se que o valor da Tg diminui com a adição de plastificante, contudo, a partir de uma determinada quantidade, este valor já não é afetado. Por outro lado, o ensaio de FTIR permitiu aferir as principais ligações químicas presentes nas diferentes amostras, sendo a formação de ligações éter (C-O) a 1238 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}, características do poliuretano alifático de base poliéter, utilizado na formulação de todas as pastas. Ainda foi possível aferir que o tempo de repouso após reticulação não é um parâmetro significativo, uma vez que previamente ao processo de cura, não ocorre a reação entre o isocianato e o poliól.

Terminada a primeira parte da componente experimental, o principal objetivo era agora aferir as diferenças nas propriedades viscoelásticas entre uma pasta de PUR-HS e uma pré-skin PUR, com o intuito de futuramente correlacionar os resultados com o comportamento dos artigos no processo de gravação.

Através de novos ensaios, concluiu-se que as pastas em causa apresentam um comportamento característico de um material pseudoplástico, pois apresentam alta viscosidade para taxas de corte reduzidas e quando submetidas a altas taxas de corte, este valor diminui e ainda se observou que a adição de plastificante diminui consideravelmente a viscosidade das pastas, requisito essencial para facilitar o seu manuseamento em produção. Além disso, através do ensaio de DMA no modo tensão, comprovou-se que este aditivo reduz a rigidez do material e consequentemente torna-o mais elástico, pelo que a adição de plastificante deve ser

moderada, de forma a não dificultar o processo de gravação, já que o parâmetro "elasticidade" é um indicativo de reversibilidade da deformação.

Finalizada a caracterização química e física das diferentes compactas, procedeu-se à produção de artigos em Werner, no Centro Tecnológico para posterior gravação na máquina piloto a diferentes temperaturas.

De um modo geral, o processo de gravação das amostras não correu como esperado, já que, a baixas temperaturas (170-200 ºC) não foi possível gravar os artigos, e a altas temperaturas (200-220 ºC) o gravado é muito ténue e pouco definido, observando-se uma ligeira recuperação do mesmo à sua forma original. Contudo, a nível de toque e flexibilidade os resultados foram muito positivos, não evidenciando uma destruição química do material.

Através da análise microscópica de corte transversal, verifica-se que o artigo com PUR do tipo policarbonato na camada superior apresenta uma melhoria na definição de gravado comparativamente com os artigos PUR do tipo poliéter, o que não era expectável dado que teoricamente, PURs do tipo policarbonato seriam mais difíceis de gravar, devido à sua rigidez. O facto destes artigos possuírem uma *pré-skin* com 80 g/m^2 poderá estar na base desta explicação, uma vez que esta camada tem pouca espessura, e será a camada intermédia (camada de espuma com mais espessura que nos outros artigos) que estará a deformar para definir o gravado.

Observou-se ainda que nas zonas onde não houve aplicação de laca, a definição do gravado está visivelmente melhor, possivelmente justificado pelo facto de a laca possuir agente mateante, diminuindo o brilho nessa zona.

Apesar dos resultados negativos do processo de gravação, o trabalho desenvolvido nesta dissertação foi muito importante, uma vez que permitiu aferir as propriedades químicas das diferentes matérias-primas utilizadas e quais os parâmetros que mais terão influência neste processo. O tipo de PUR da *top-coat*, a adição de plastificante às pastas HS e a temperatura de aquecimento são fatores relevantes, contudo, a refrigeração adequada do material posteriormente à gravação e a quantidade de laca aplicada poderão ser parâmetros chave. Posto isto, temperaturas relativamente altas (cerca de 200 ºC), em articulação com um arrefecimento adequado do contra cilindro (na máquina de produção é possível mantê-lo a 4 ºC) poderão ajudar o processo de gravação destes materiais. A somar, as pastas de PUR-HS deverão ser formuladas com a inclusão de plastificante, agente nivelador e estabilizantes térmicos e a quantidade de laca aplicada deverá ser mantida no mínimo possível.

6. Avaliação do trabalho realizado

6.1. Objetivos Realizados

Com a presente dissertação pretendia-se adquirir conhecimento sobre as propriedades químicas das diferentes formulações de poliuretano, nomeadamente dispersões aquosas, base solvente e *high-solids,* para o desenvolvimento de artigos têxteis plastificados para interior automóvel. Após a realização dos ensaios, onde se pretendia aferir as diferenças nas propriedades viscoelásticas entre uma pasta HS e uma pré-skin PUR, decidiu-se dar especial enfoque a estas formulações e também por falta de tempo, não se prolongou o estudo sobre poliuretanos de base aquosa. Os restantes objetivos foram cumpridos, avaliando-se o impacto da adição de plastificante, estabilizantes térmicos e agente nivelador na viscosidade e flexibilidade das diferentes amostras. Além disso, procedeu-se à sua gravação a diferentes temperaturas, em Fábrica Piloto, o que permitiu aumentar o conhecimento do processo de gravação de matérias de poliuretano de recobrimento, conferindo a importância dos aditivos funcionais na qualidade do gravado do material, uma vez que este apresentou resultados muito positivos em relação ao toque e flexibilidade.

6.2. Sugestões de Trabalho Futuro

Como sugestão de trabalho futuro, deverá ser realizado o processo de gravação por cilindro em Produção, onde as temperaturas do cilindro e do contra cilindro são facilmente controláveis. Para o efeito, deverão ser selecionadas altas temperaturas (acima de 200 ºC) e posterior arrefecimento brusco, a uma velocidade reduzida. Em relação ao aperto (*gap* entre os cilindros) este deverá ser testado de forma a permitir a gravação do material, sem que danifique a estrutura da espuma. As formulações estudadas na presente dissertação deverão ser utilizadas formulações, com adição de plastificante, estabilizador térmico e agente nivelador.

6.3. Apreciação Final

Embora a definição de gravado apresentada pelo artigo não ter sido a desejada, a flexibilidade e toque suave que este apresenta após o processo de gravação são parâmetros de extrema importância para a continuação do estudo iniciado na presente dissertação.

Esta foi a minha primeira experiência em ambiente empresarial, pelo que detém uma enorme importância no meu percurso académico. Não só porque contribuiu para o enriquecimento dos meus conhecimentos científicos, mas também porque me fez vivenciar o trabalho em equipa dentro de uma empresa, acrescentando-me muito do ponto de vista intelectual e pessoal.

7. Referências

1. H. Shi, X.L., and Y. Zhang, *Fabrication of novel antimicrobial poly(vinyl chloride) plastic for automobile interior applications*. 2014. p. 297-305.
2. Maxwell, J., *Plastics in the Automotive Industry*. 1970, Woodhead Publishing Limited Cambridge.
3. *TMG Automotive: uma referência nacional na área dos têxteis técnicos*. Disponível em: <https://www.tmg.pt>
4. Dounis, D.V.a.W., G.L., *Polymer*, in *Structure-property relationships of flexible polyurethane foams*. 1997. p. 2819-2828.
5. *The Chemistry of Polyurethane Coatings*. Bayer Material Science.
6. H. Janik, M.S., and J. Kucinska-Lipka, *Polyurethanes*, in *Handbook of Thermoset Plastics*. 2014. p. 253-295.
7. Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. Structure–Property Relations in Polyurethanes. 2012.
8. Formela, J.T.H.a.K., *PU Polymers, Their Composites, and Nanocomposites:*

   State of the Art and New Challenges, in *Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites*. 2017, Elsevier Inc. p. 1-20.
9. W.Nicholson, J., *Chemistry of polymers*. 2006, RSC Publising: United Kingdom.
10. Fahmina Zafar, E.S., *Polyurethane*. 2012.
11. Jr, S.V.C., *Ciência dos Polímeros*. 2ª ed. 2006, São Paulo: Artliber.
12. K. Somani, S.K., R. Parmar, and N. Patel, *High solids polyurethane coatings from castor-oil-based polyester-polyols*. 3ª ed. Vol. 53. 2004.
13. M. Slinckx, N.H., A. Krebs, G. U?tterhoe?en. , *High-solids automotive coatings*. Vol. 38. 2000.
14. Shane Parnell, K.M., *Reaction kinetics of thermoplastic polyurethane polymerization in situ with poly(vinyl chloride)*. Vol. 46. 2005.
15. Wu, S., *Analysis of Sagging and Slumping*. Journal of Applied Polymer Science, 1978. **22**: p. 2769-2782.
16. V. J. R. R. Pita, E.E.M.S., E. E. C. Monteiro, *Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing*, in *Polymer Testing*. 2002. p. 545-550.
17. C. H. Shen, Y.Y.W., *Compatibility of poly(vinyl chloride) and polyurethane blends*. Vol. 121. 1984.
18. Coelho, J.F.J., *Dynamic Mechanical Thermal Analysis: from the theoretical principles to the characterization of polymers*. 2020.
19. Saurabh Tayde, P.T., Amol Sonawane, *Synthesis of Polyurethane Coating Using Castor Oil as a Bio-polyol and Its Characterization*. Vol. 2. 2017.
20. Martínez-Monteagudo, M.D.A.S.a.a.S.I., *Oxidative Stability of Fats and Oils Measured by Differential Scanning Calorimetry for Food and Industrial Applications*. 2012.

Apêndice A- Propriedades dos Poliuretanos

Tabela 9- Propriedades do PUR com base na sua estrutura (adaptado de [11]).

Propriedades do material	PUR de base Poliéter	PUR de base Poliéster	PUR de base Policarbonato
Resistência à hidrólise	+++	+	++
Resistência à tração e alongamento	+	++	++
Resistência à abrasão	+	++	++
Resistência ao solvente	-	++	+++
Resistência ao calor	+	++	+++
Propriedades a baixas temperaturas	+	-	-
Resistência à oxidação	+	++	+++

Apêndice B- Resultados Massa e Espessura

Tabela 10- Valores médios relativos à massa e à espessura das compactas obtidas logo após reticulação, 4 horas depois e 8 horas depois, assim como os seus respetivos desvios padrão.

	Logo Após Reticulação		4 Horas Após Reticulação		8 Horas Após Reticulação	
Amostra	$\boldsymbol{Massa\ (g)}$	$\boldsymbol{Espessura\ (mm)}$	$\boldsymbol{Massa\ (g)}$	$\boldsymbol{Espessura\ (mm)}$	$\boldsymbol{Massa\ (g)}$	$\boldsymbol{Espessura\ (mm)}$
2AAA	$0{,}10 \pm 0{,}11$	$0{,}12 \pm 0{,}51$	$0{,}12 \pm 0{,}71$	$0{,}13 \pm 0{,}42$	$0{,}13 \pm 0{,}51$	$0{,}14 \pm 0{,}12$
2BBB	$0{,}11 \pm 0{,}58$	$0{,}13 \pm 0{,}38$	$0{,}12 \pm 0{,}54$	$0{,}14 \pm 0{,}31$	$0{,}12 \pm 0{,}27$	$0{,}13 \pm 0{,}34$
2CCC	$0{,}10 \pm 0{,}22$	$0{,}11 \pm 0{,}22$	$0{,}11 \pm 0{,}32$	$0{,}13 \pm 0{,}15$	$0{,}11 \pm 0{,}18$	$0{,}12 \pm 0{,}62$
2DDD	$0{,}09 \pm 0{,}53$	$0{,}12 \pm 0{,}65$	$0{,}12 \pm 0{,}11$	$0{,}14 \pm 0{,}78$	$0{,}12 \pm 0{,}72$	$0{,}14 \pm 0{,}51$
2EEE	$0{,}10 \pm 0{,}41$	$0{,}13 \pm 0{,}23$	$0{,}12 \pm 0{,}43$	$0{,}14 \pm 0{,}67$	$0{,}13 \pm 0{,}19$	$0{,}13 \pm 0{,}34$
2FFF	$0{,}10 \pm 0{,}28$	$0{,}13 \pm 0{,}45$	$0{,}12 \pm 0{,}15$	$0{,}13 \pm 0{,}32$	$0{,}12 \pm 0{,}11$	$0{,}13 \pm 0{,}15$
2GGG	$0{,}10 \pm 0{,}68$	$0{,}12 \pm 0{,}12$	$0{,}11 \pm 0{,}13$	$0{,}13 \pm 0{,}16$	$0{,}13 \pm 0{,}73$	$0{,}14 \pm 0{,}49$
2HCAT	$0{,}10 \pm 0{,}31$	$0{,}12 \pm 0{,}29$	$0{,}12 \pm 0{,}67$	$0{,}15 \pm 0{,}34$	$0{,}12 \pm 0{,}33$	$0{,}14 \pm 0{,}41$
2HCAQ	$0{,}12 \pm 0{,}62$	$0{,}12 \pm 0{,}53$	$0{,}13 \pm 0{,}29$	$0{,}14 \pm 0{,}28$	$0{,}13 \pm 0{,}56$	$0{,}14 \pm 0{,}13$

Apêndice C- Resultados Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

C.1. Termogramas obtidos para os filmes realizadas logo após reticulação na primeira ronda de ensaios

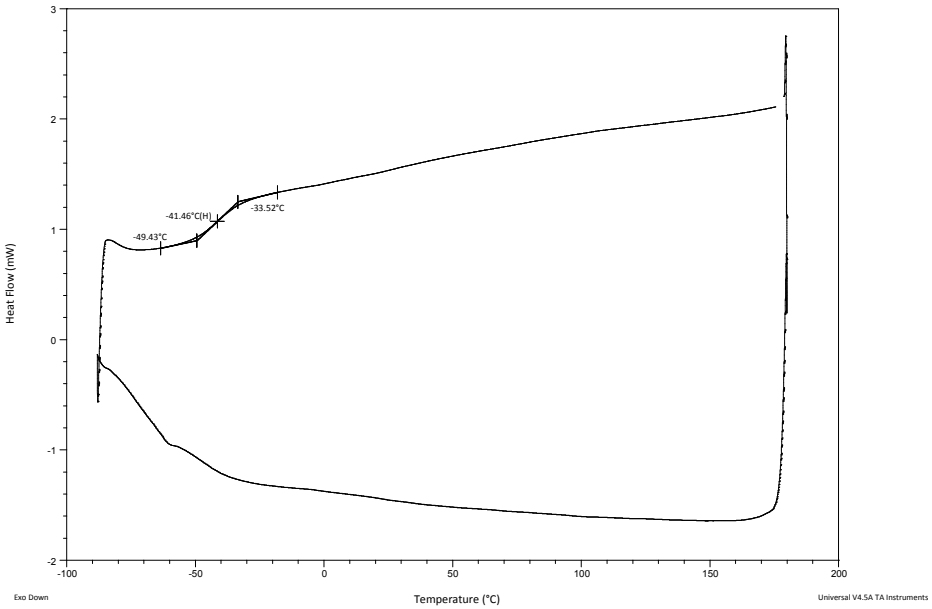


Figura 26- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2BBB, realizado logo após reticulação.

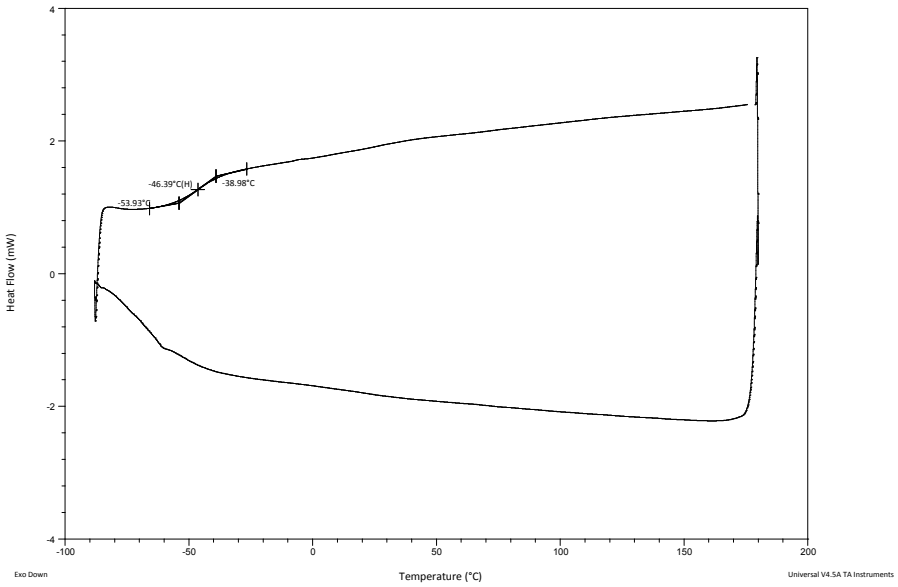


Figura 27- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2CCC, realizado logo após reticulação.

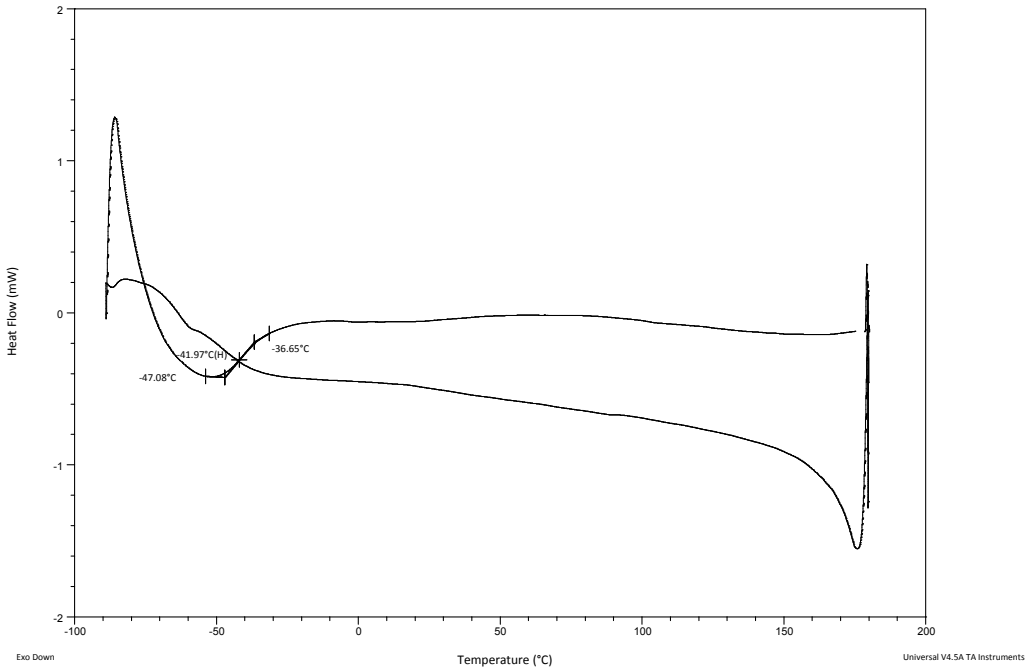


Figura 28- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2DDD, realizado logo após reticulação.

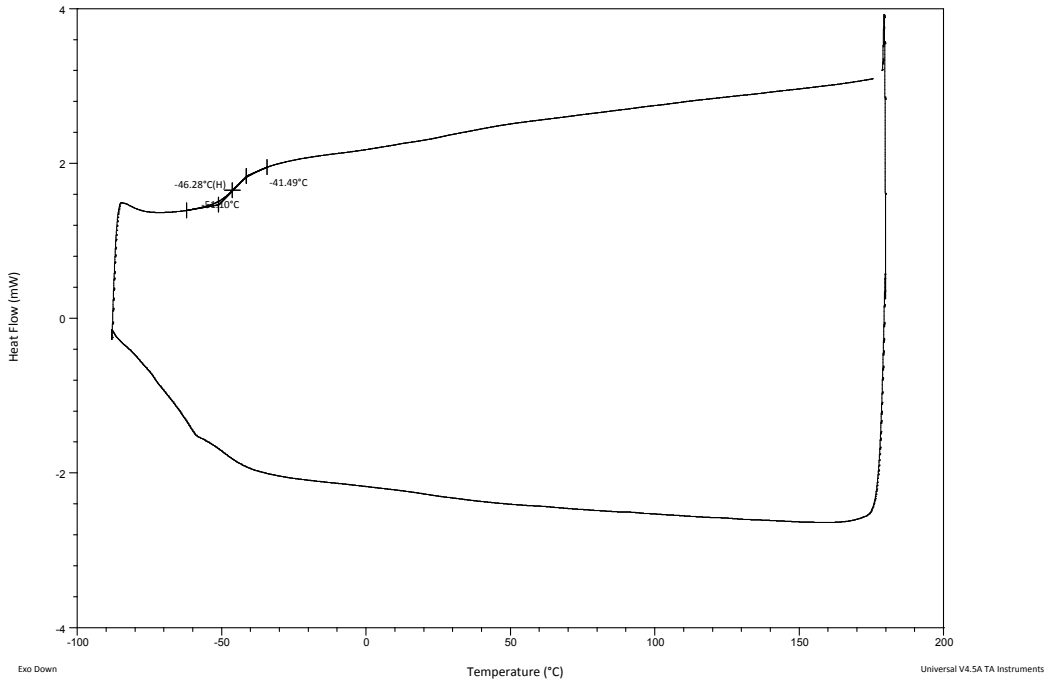


Figura 29- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2EEE, realizado logo após reticulação.

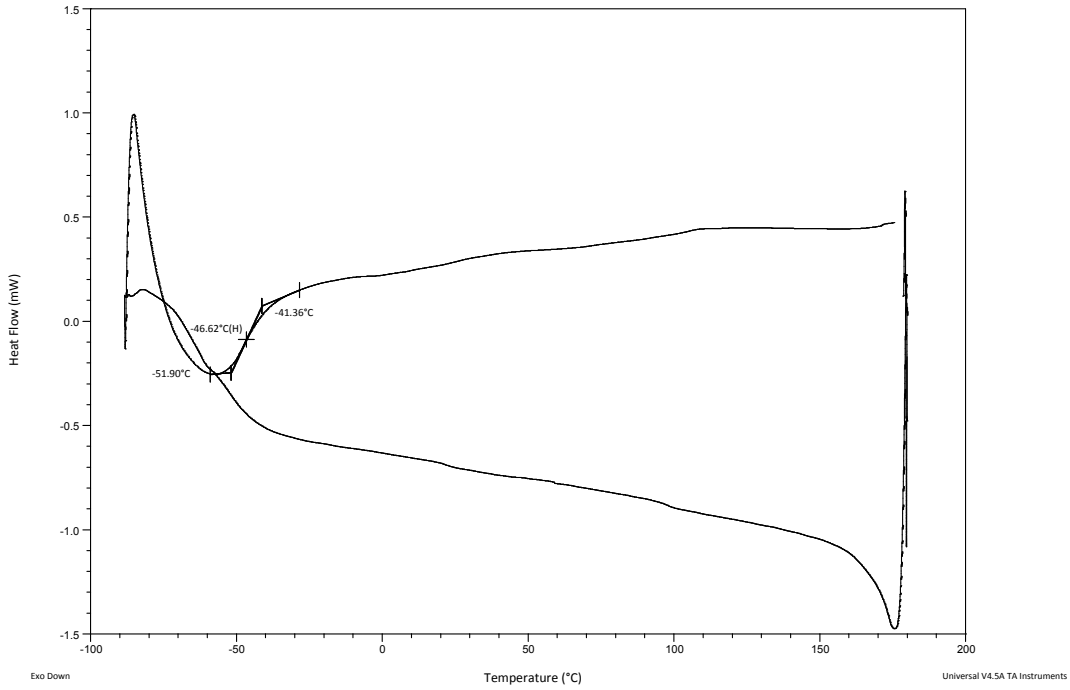


Figura 30- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2FFF, realizado logo após reticulação.

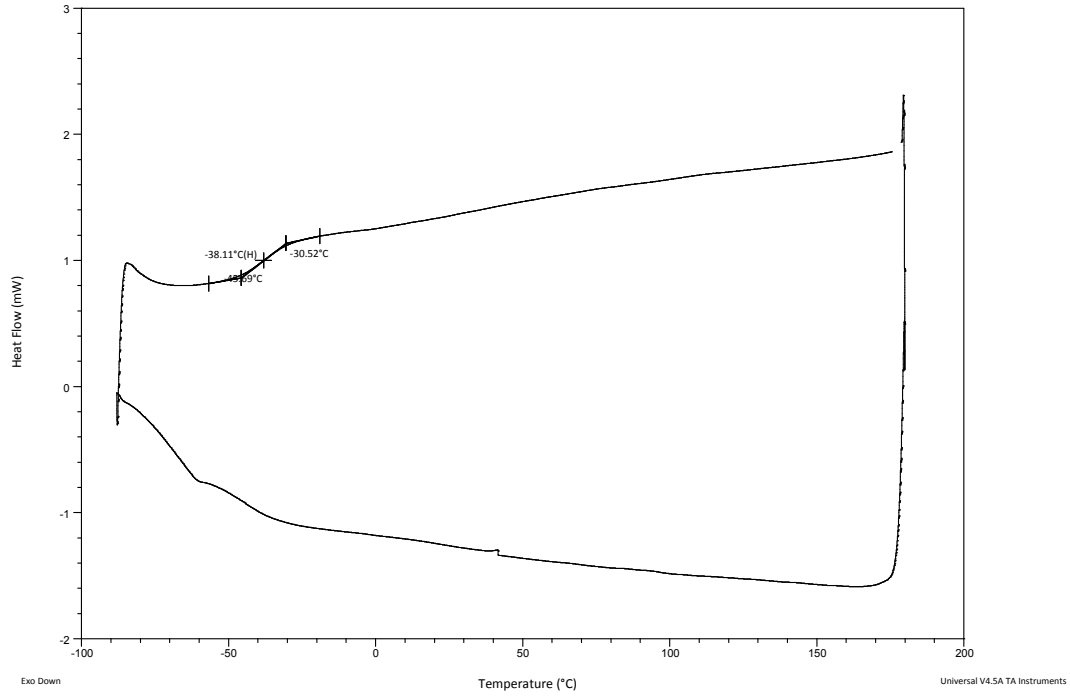


Figura 31- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAT, realizado logo após reticulação.

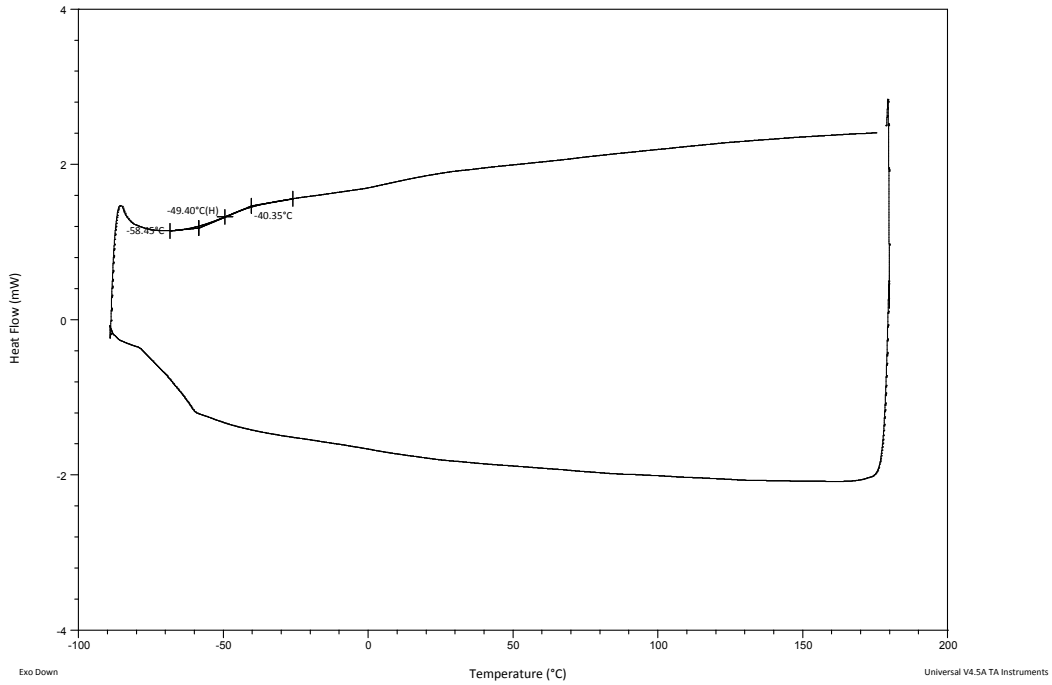


Figura 32- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAQ, realizado logo após reticulação.

C.2. Termogramas obtidos para os filmes realizadas 4 horas após reticulação na primeira ronda de ensaios

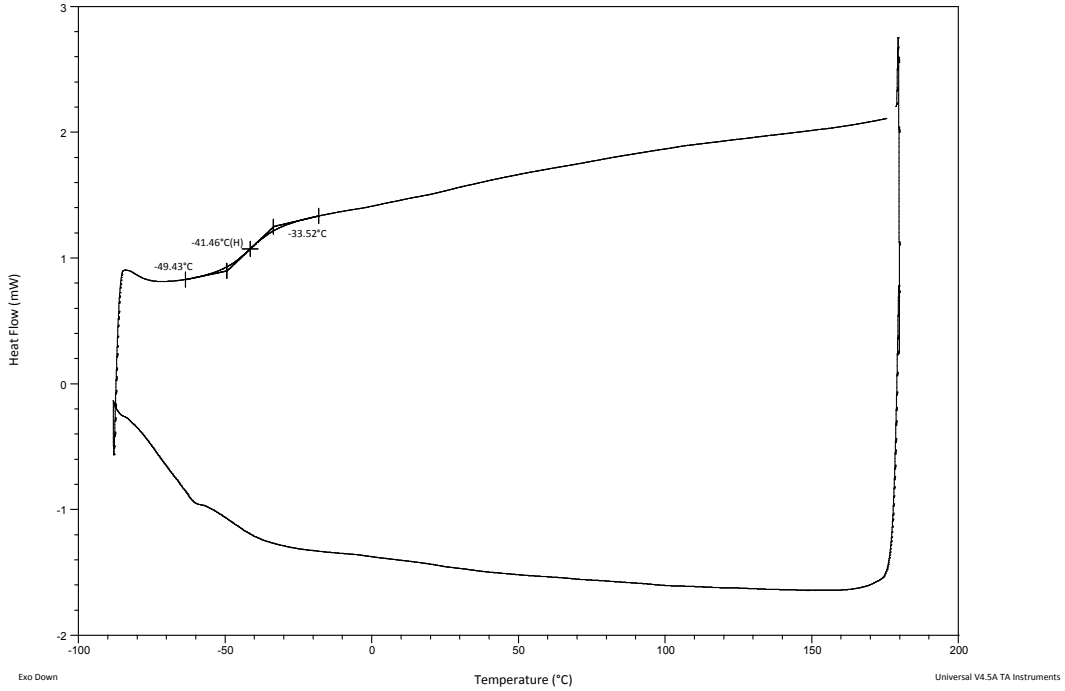


Figura 33- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2AAA, realizado 4 horas após reticulação.

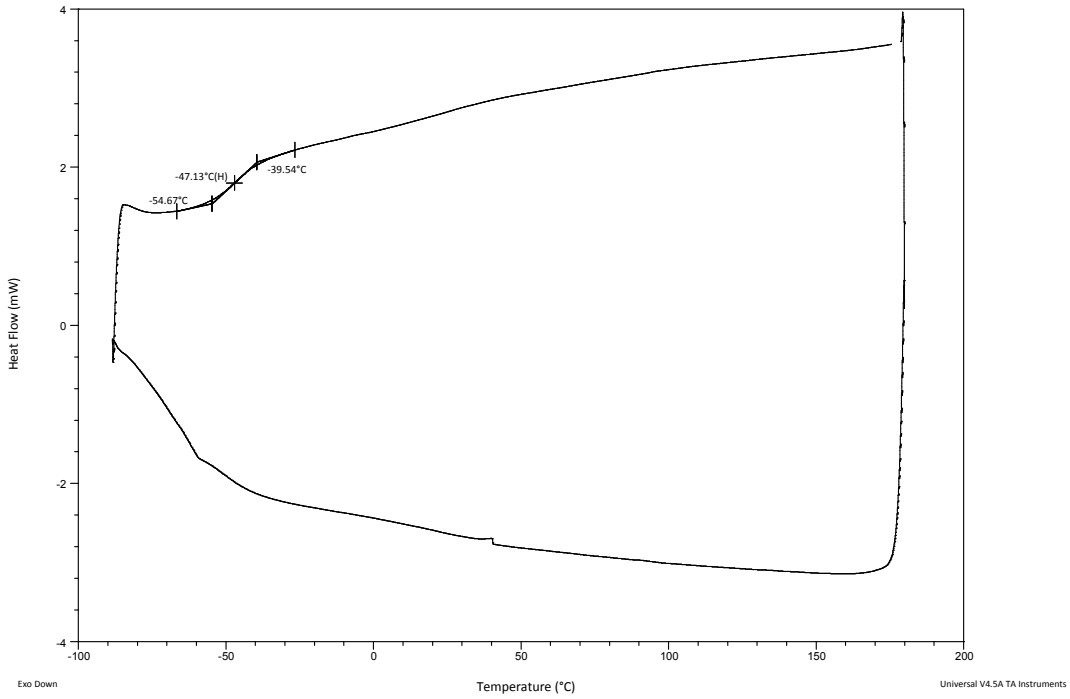


Figura 34- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2BBB, realizado 4 horas após reticulação.

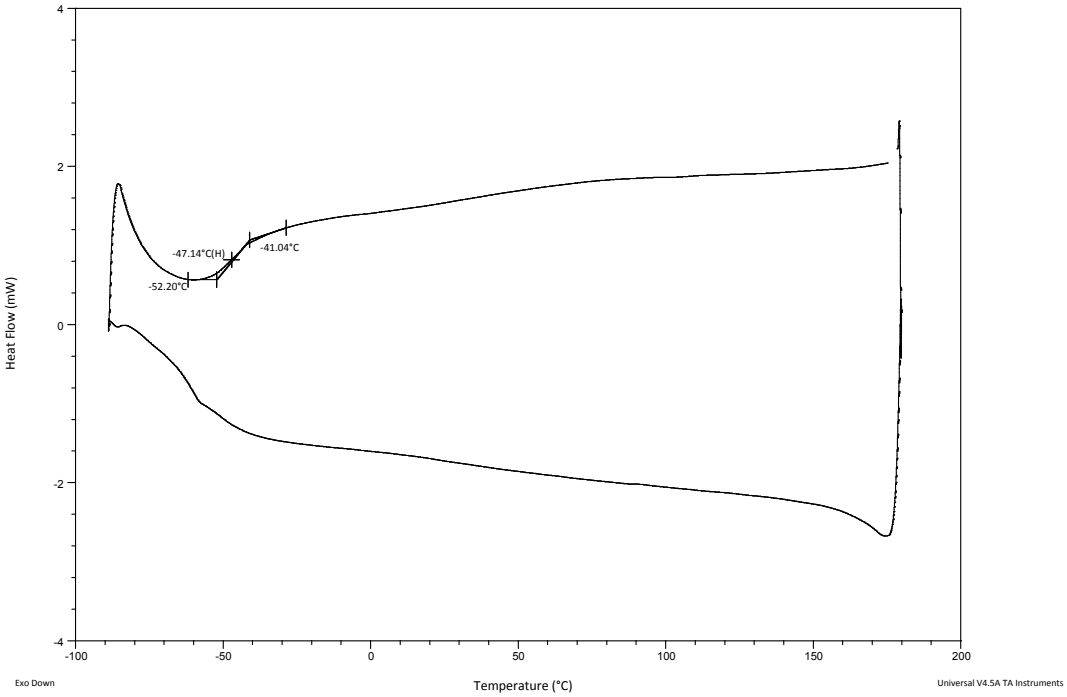


Figura 35- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2CCC, realizado 4 horas após reticulação.

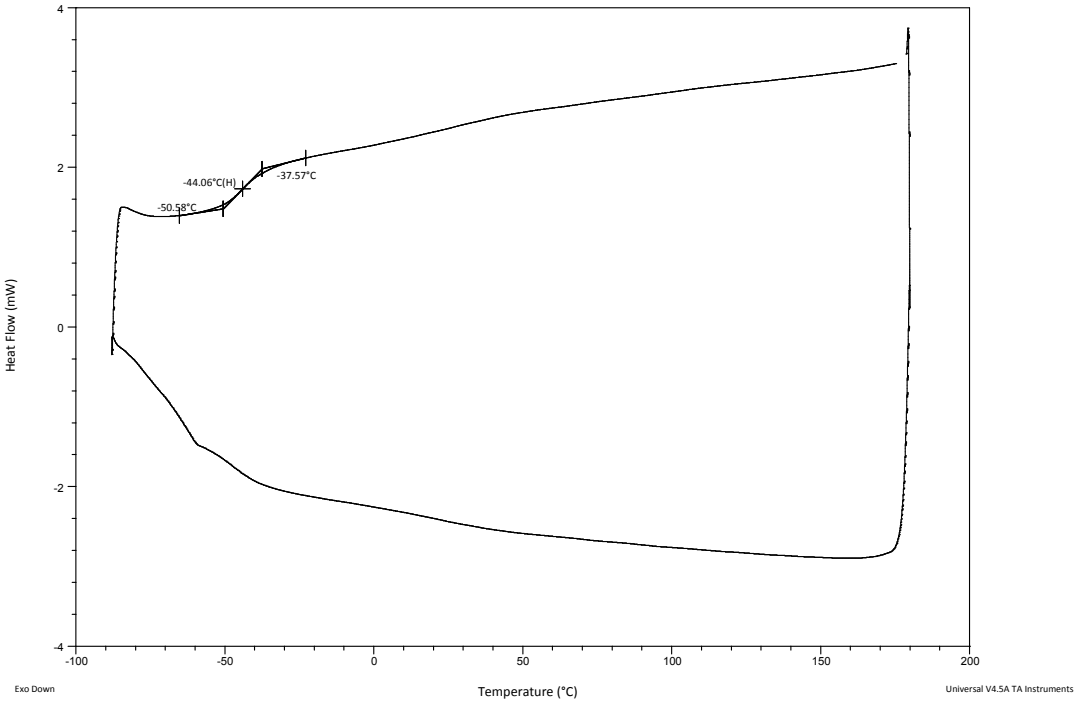


Figura 36- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2DDD, realizado 4 horas após reticulação.

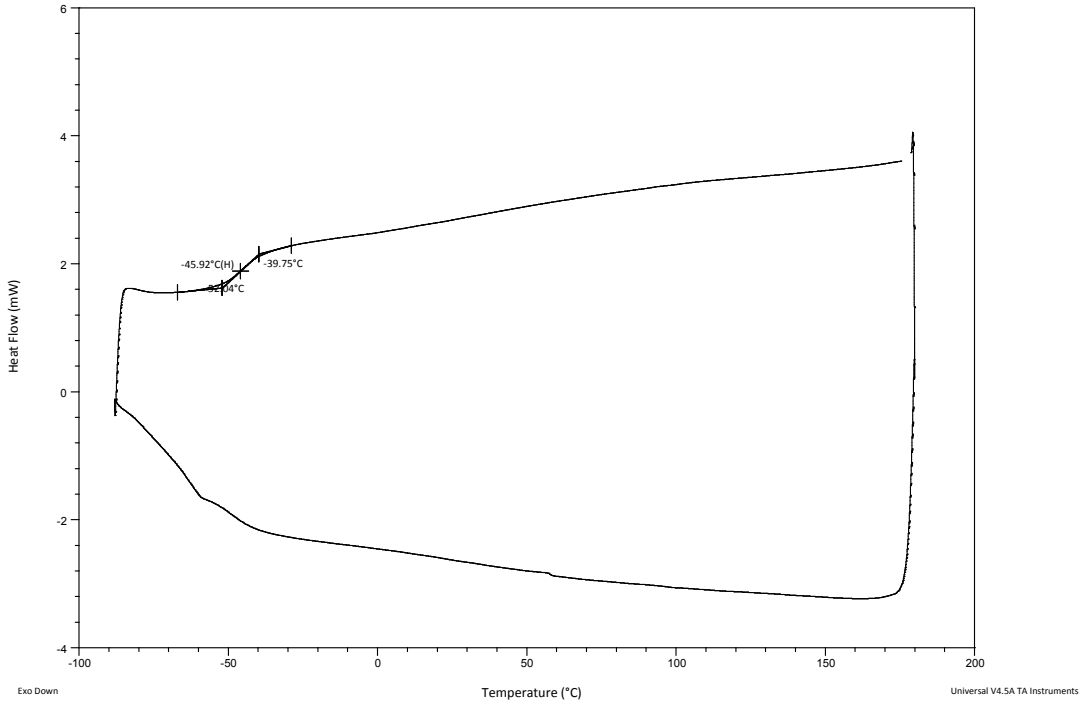


Figura 37- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2EEE, realizado 4 horas após reticulação.

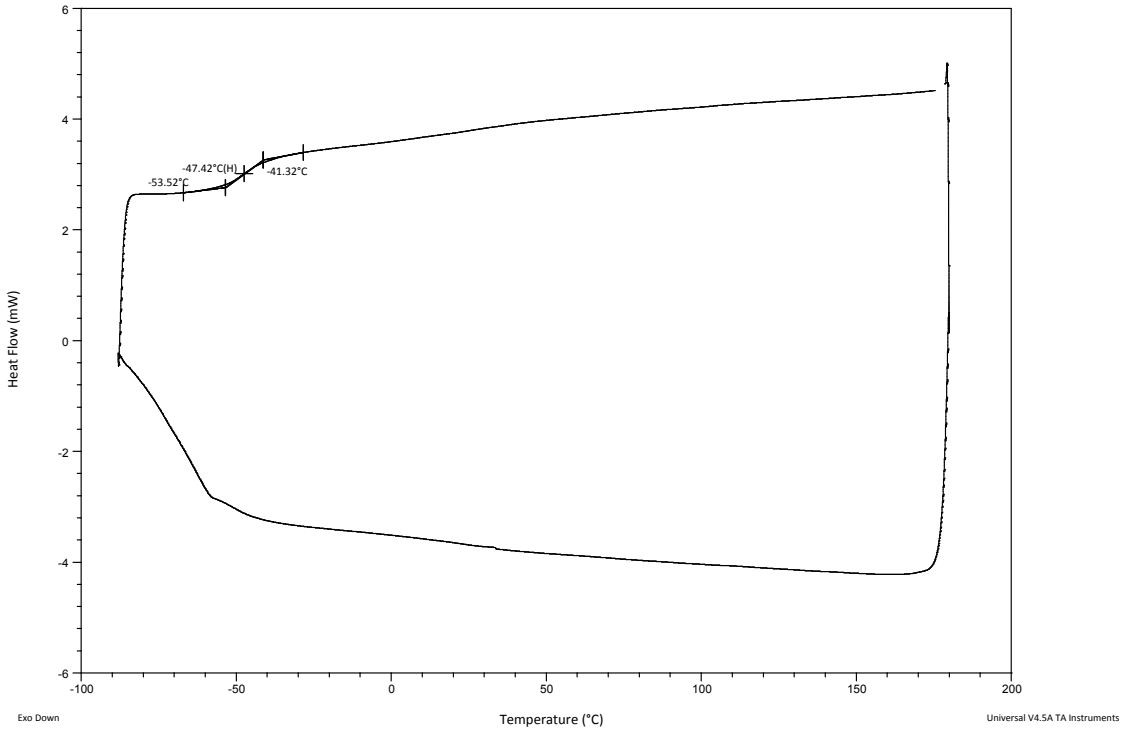


Figura 38- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2FFF, realizado 4 horas após reticulação.

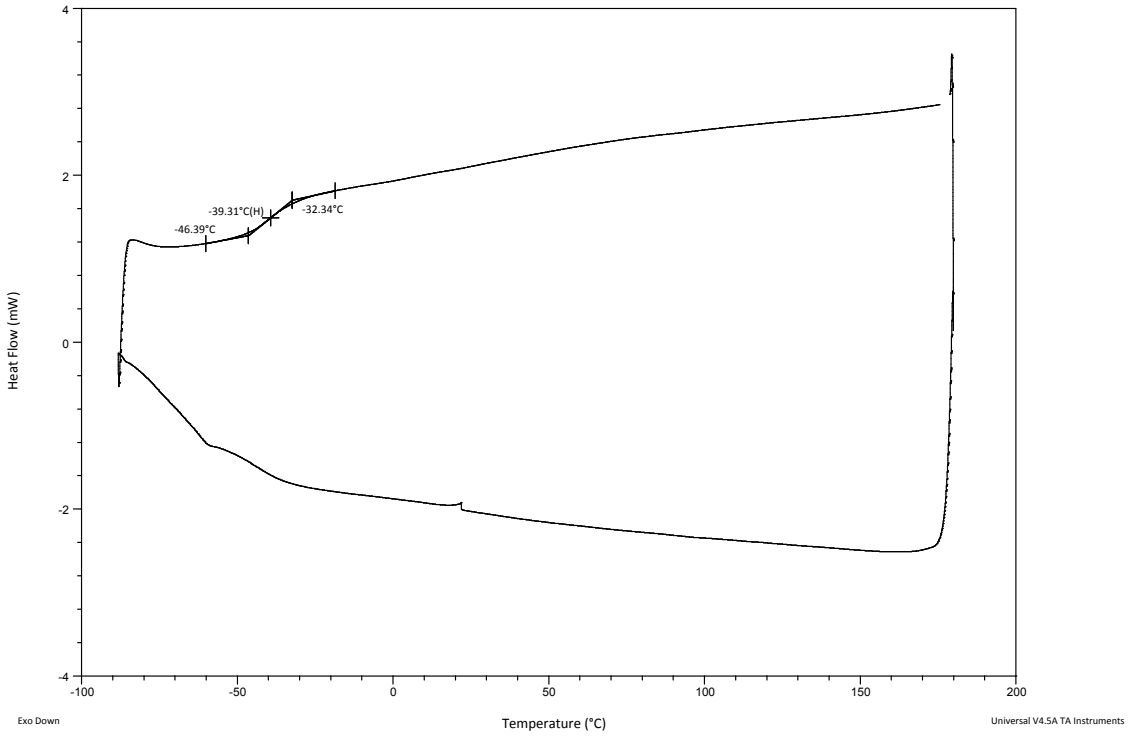


Figura 39- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAT, realizado 4 horas após reticulação.

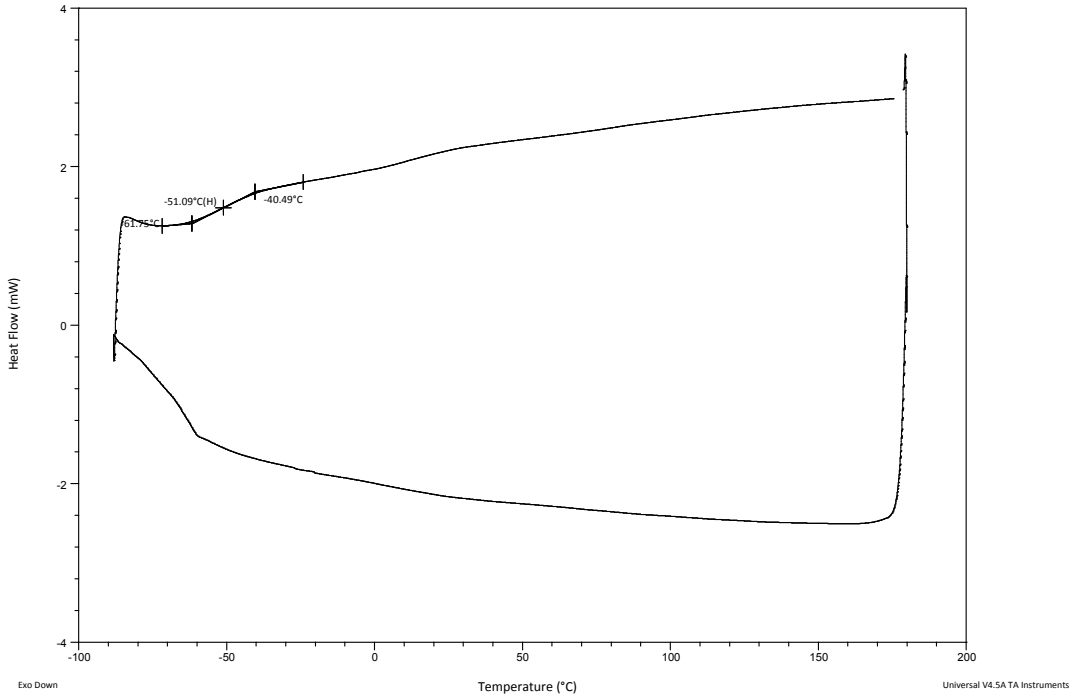


Figura 40- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAQ, realizado 4 horas após reticulação.

C.3. Termogramas obtidos para os filmes realizadas 8 horas após reticulação na primeira ronda de ensaios

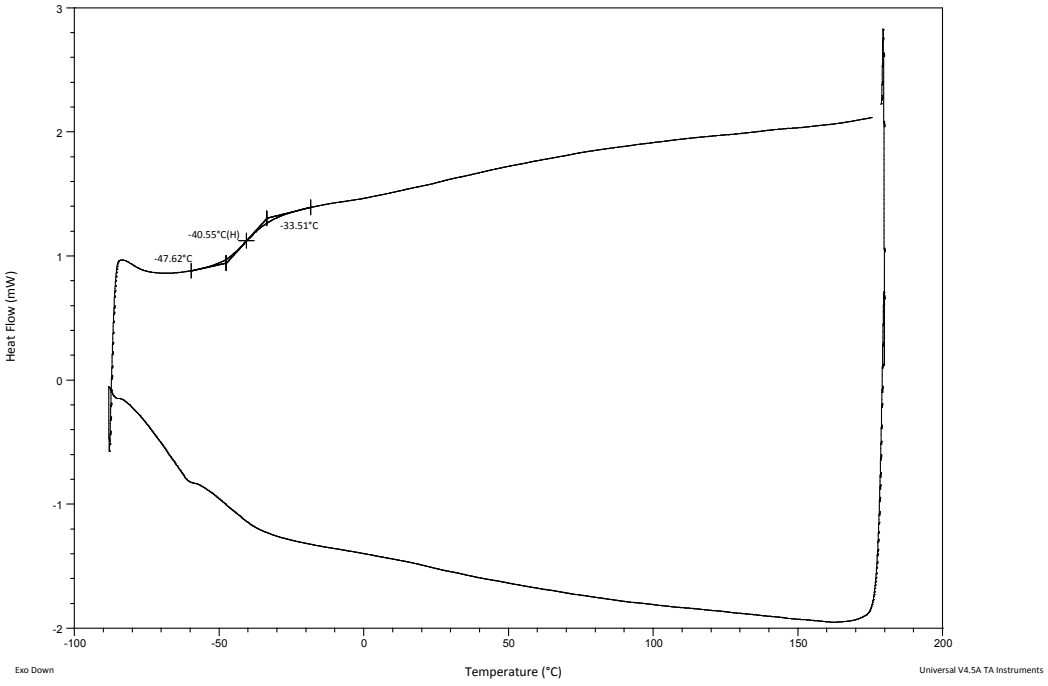


Figura 41- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2AAA, realizado 8 horas após reticulação.

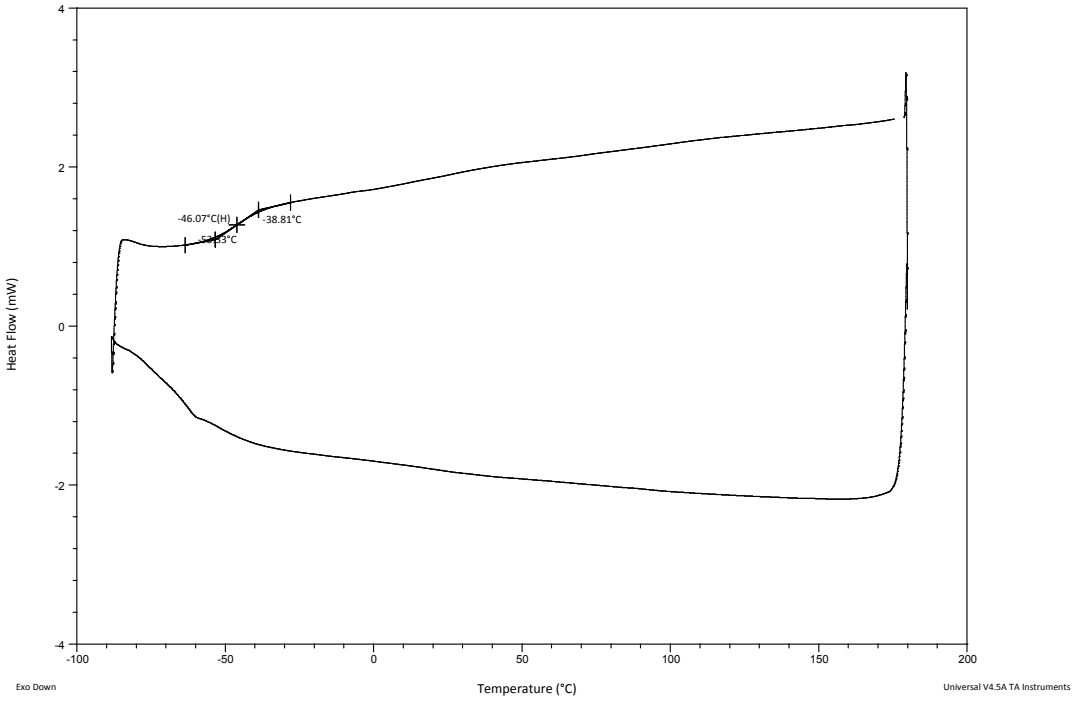


Figura 42- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2BBB, realizado 8 horas após reticulação.

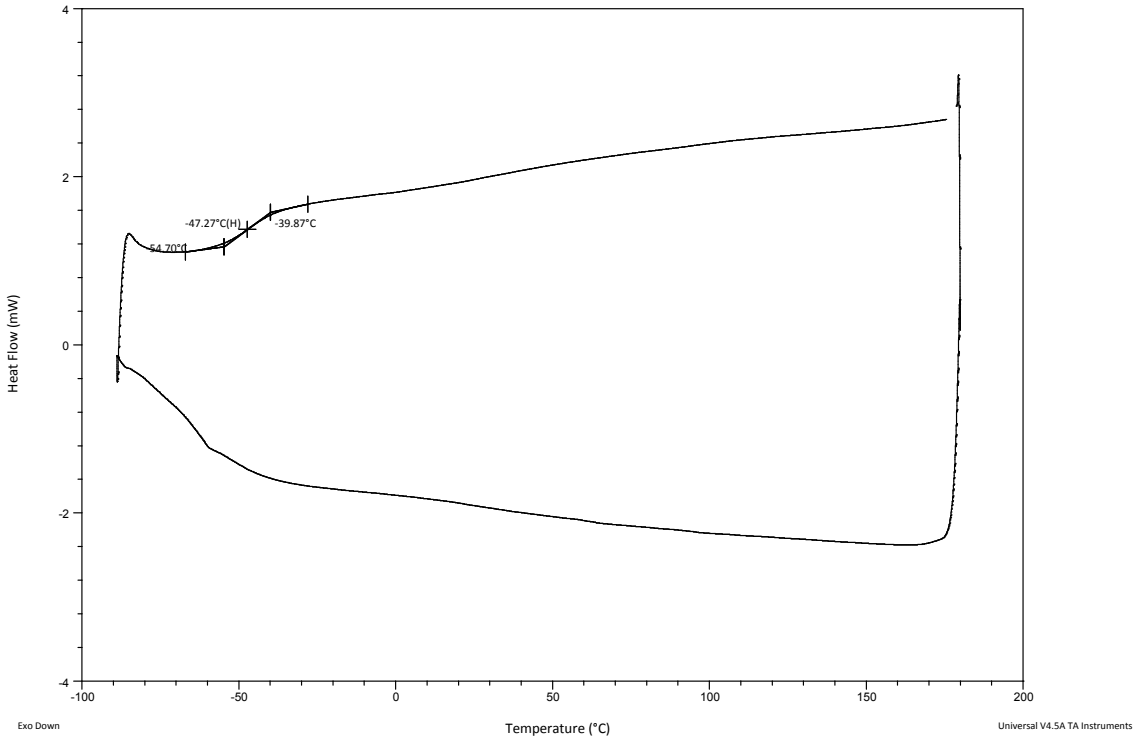


Figura 43- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2CCC, realizado 8 horas após reticulação.

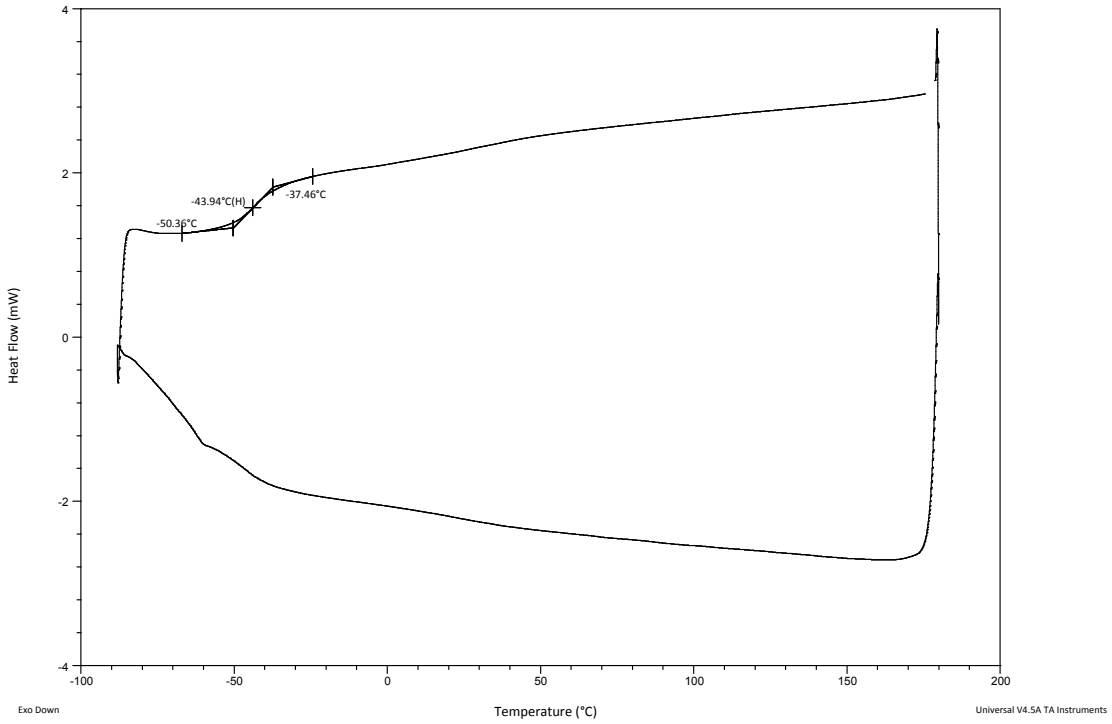


Figura 44- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2DDD, realizado 8 horas após reticulação.

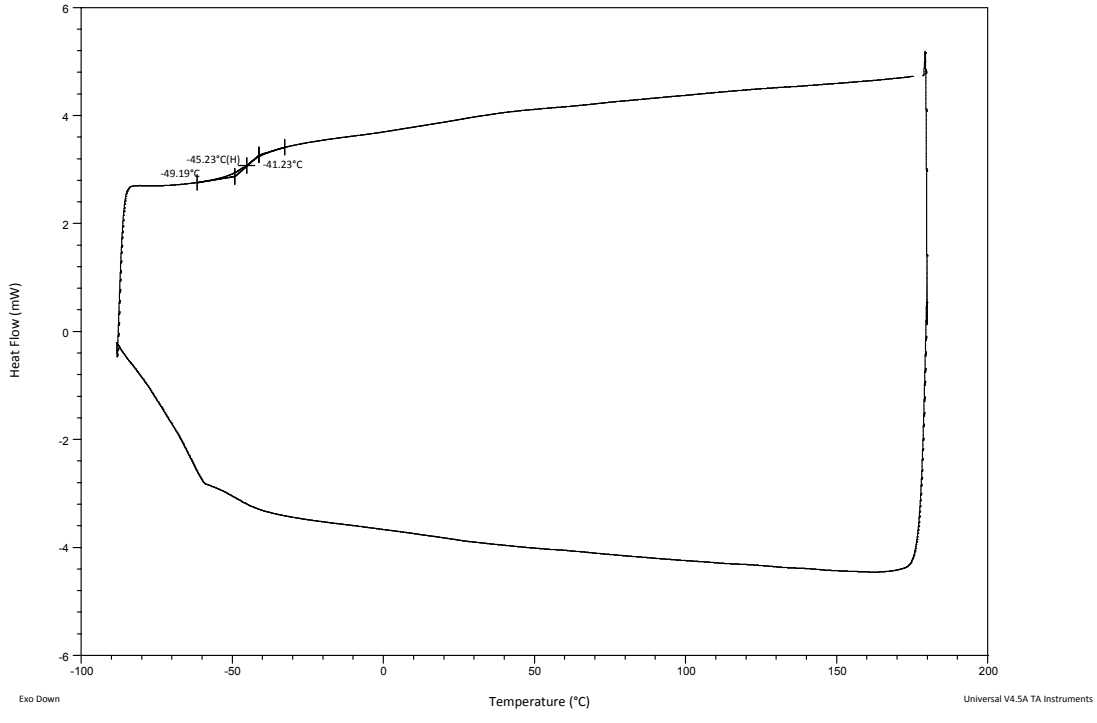


Figura 45- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2EEE, realizado 8 horas após reticulação.

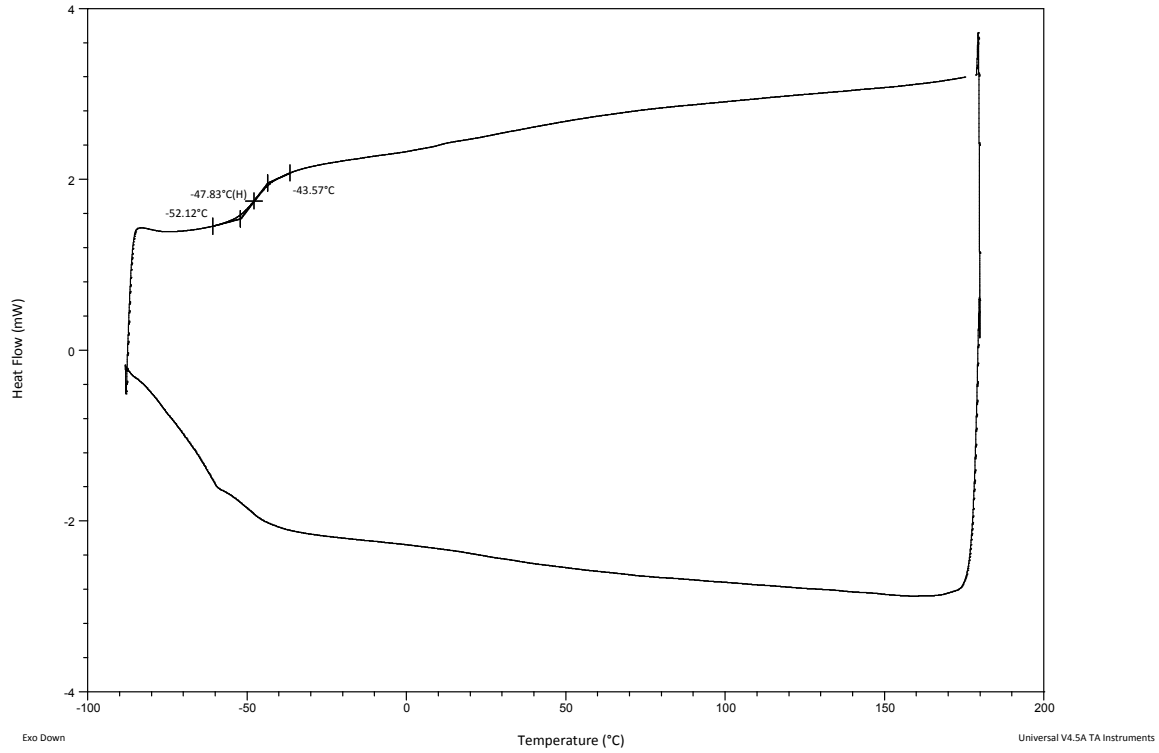


Figura 46- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2FFF, realizado 8 horas após reticulação.

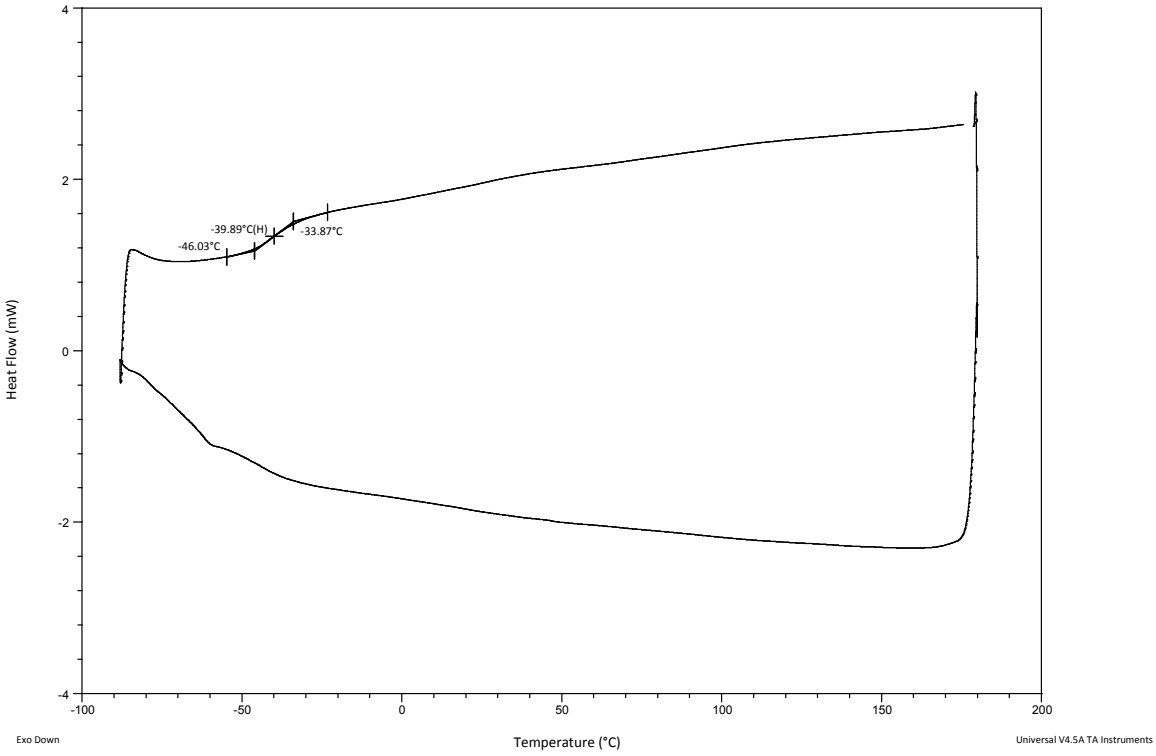


Figura 47- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAT, realizado 8 horas após reticulação.

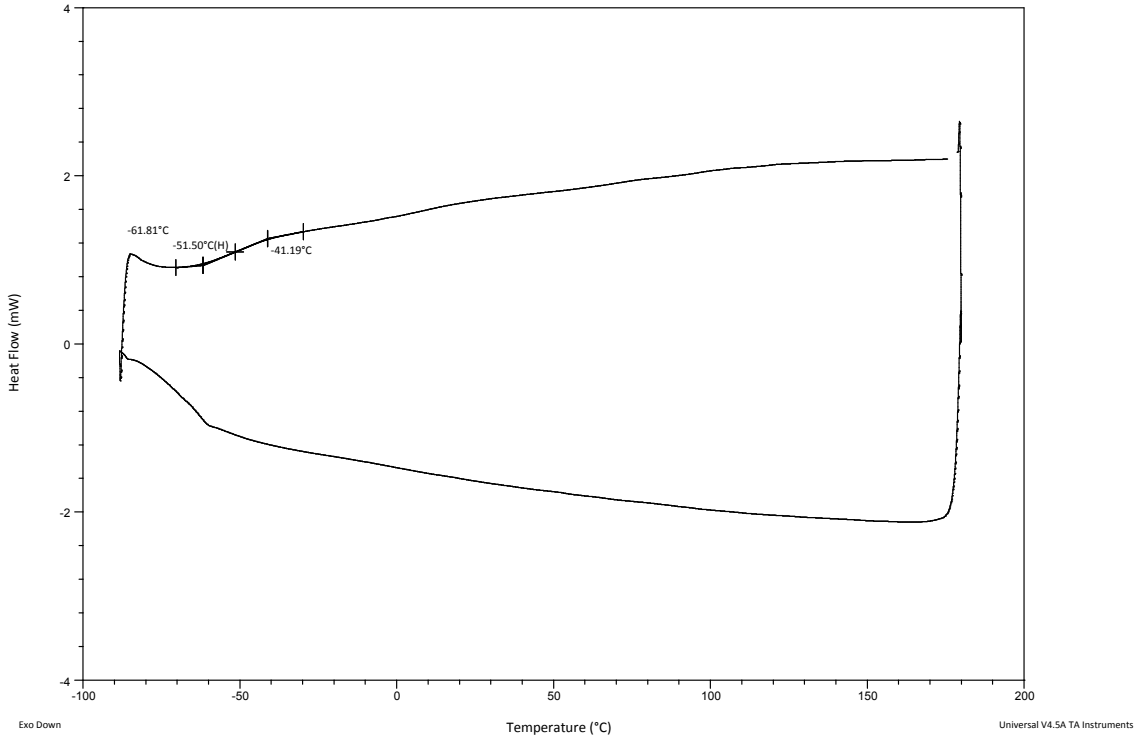


Figura 48- Termograma obtido através do ensaio de DSC para o filme 2HCAQ, realizado 8 horas após reticulação.

Apêndice D- Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

D.1. Tabela de Correlação entre o tipo de vibração e comprimento de onda do espetro de infravermelho correspondente

Tabela 11- Atribuição das bandas do espetro de infravermelho.

Tabela 2.3 Tabela de correlação simplificada

Tipo de Vibração		Frequência (cm^{-1})	Intensidade	Página de referência
C — H	Alcanos			
	(estiramento)	3000–2850	s	31
	—CH_3			
	(dobramento)	1450 e 1375	m	
	—CH_2—			
	(dobramento)	1465	m	
	Alcenos			
	(estiramento)	3100–3000	m	33
	(dobramento fora do plano)	1000–3000	s	
	Aromáticos			
	(estiramento)	3150–3050	s	43
	(dobramento fora do plano)	900–690	s	
	Alcino			
	(estiramento)	ca. 3300	s	35
	Aldeído	2900–2800	w	56
		2800–2700	w	
C — C	Alcano	Inútil para interpretação		
C = C	Alceno	1680–1600	m–w	33
	Aromático	1600 e 1475	m–w	43
C ≡ C	Alcino	2250–2100	m–w	35
C = O	Aldeído	1740–1720	s	56
	Cetona	1725–1705	s	58
	Ácido carboxílico	1725–1700	s	62
	Éster	1750–1730	s	64
	Amida	1680–1630	s	70
	Anidrido	1810 e 1760	s	73
	Cloreto ácido	1800	s	72
C — O	Alcoóis, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, anidridos	1300–1000	s	47, 50, 62, 64 e 73
O — H	Alcoóis, fenóis			
	Livres	3650–3600	m	47
	Ligação de H	3400–3200	m	47
	Ácidos carboxílicos	3400–2400	m	62
N — H	Aminas e amidas primárias e secundárias			
	(estiramento)	3500–3100	m	74
	(dobramento)	1640–1550	m–s	74
C — N	Aminas	1350–1000	m–s	74
C = N	Iminas e oximas	1690–1640	w–s	77
C ≡ N	Nitrilas	2260–2240	m	77
X = C = Y	Alenos, cetenas, isocianatos, isotiocianatos	2270–1940	m–s	77
N = O	Nitro (R—NO_2)	1550 e 1350	s	79
S — H	Mercaptanos	2550	w	81
S = O	Sulfóxidos	1050	s	81
	Sulfonas, cloretos de sulfonila, sulfatos, sulfonamidas	1375–1300 e 1350–1140	s	82
C — X	Fluoreto	1400–1000	s	85
	Cloreto	785–540	s	85
	Brometo, iodeto	< 667	s	85

D.2. Resultados Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) – Primeira Ronda de Ensaios

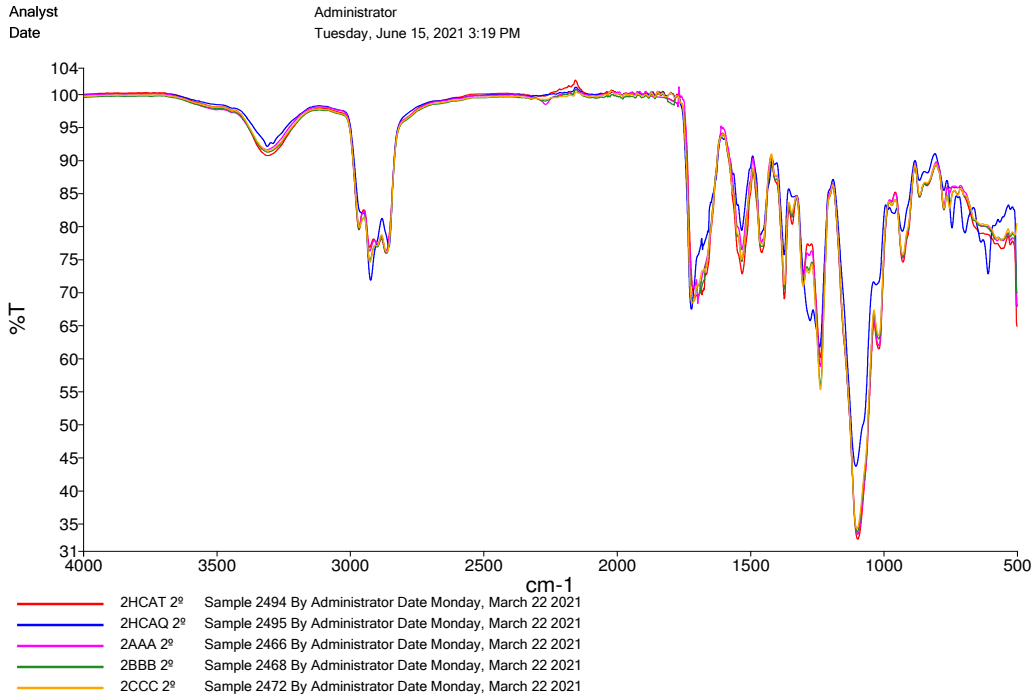


Figura 49- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2AAA, 2BBB, 2CCC, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos 4 horas após reticulação.

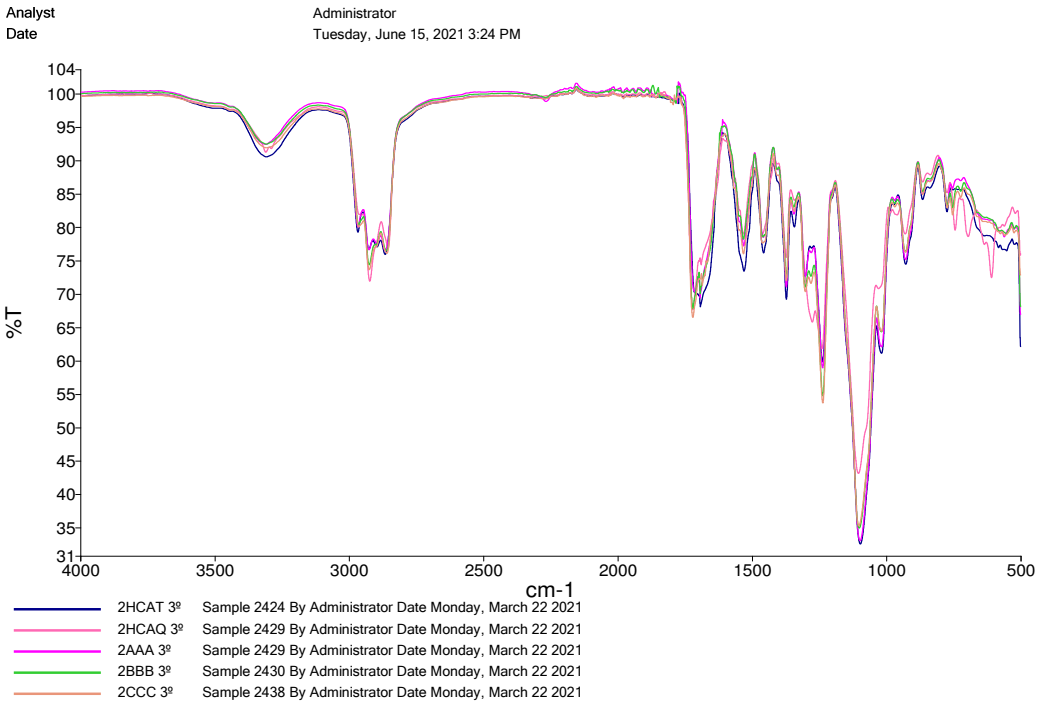


Figura 50- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2AAA, 2BBB, 2CCC, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos 8 horas após reticulação.

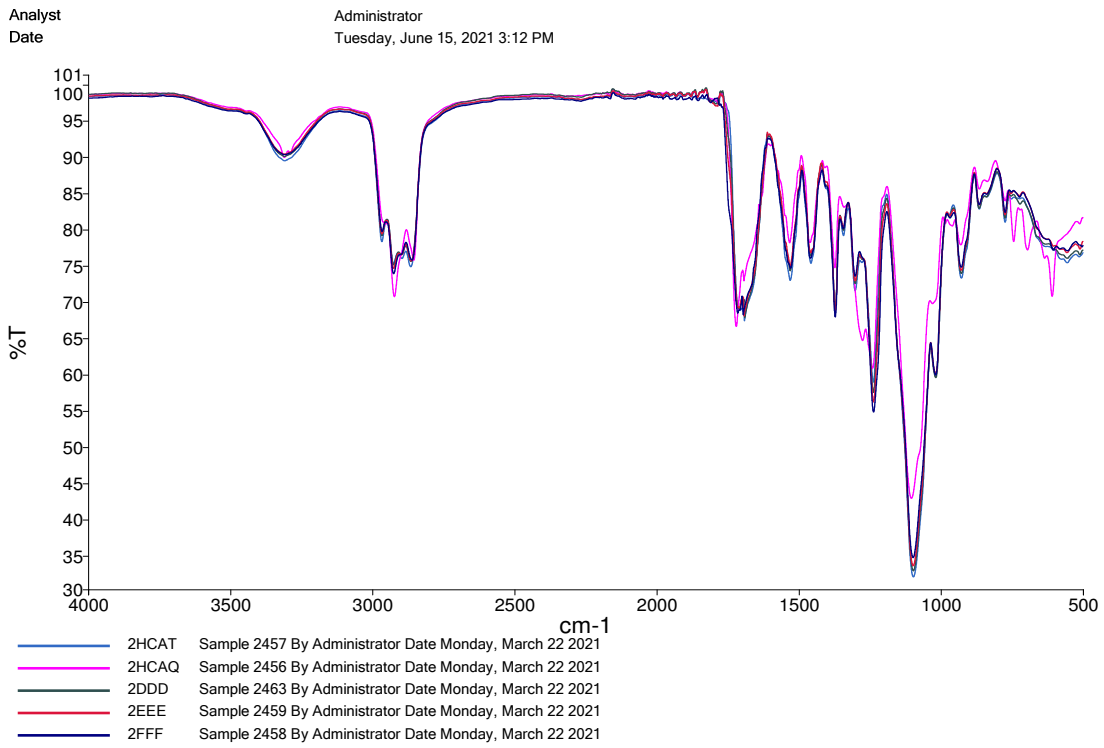


Figura 51- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2DDD, 2EEE, 2FFF, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos logo após reticulação.

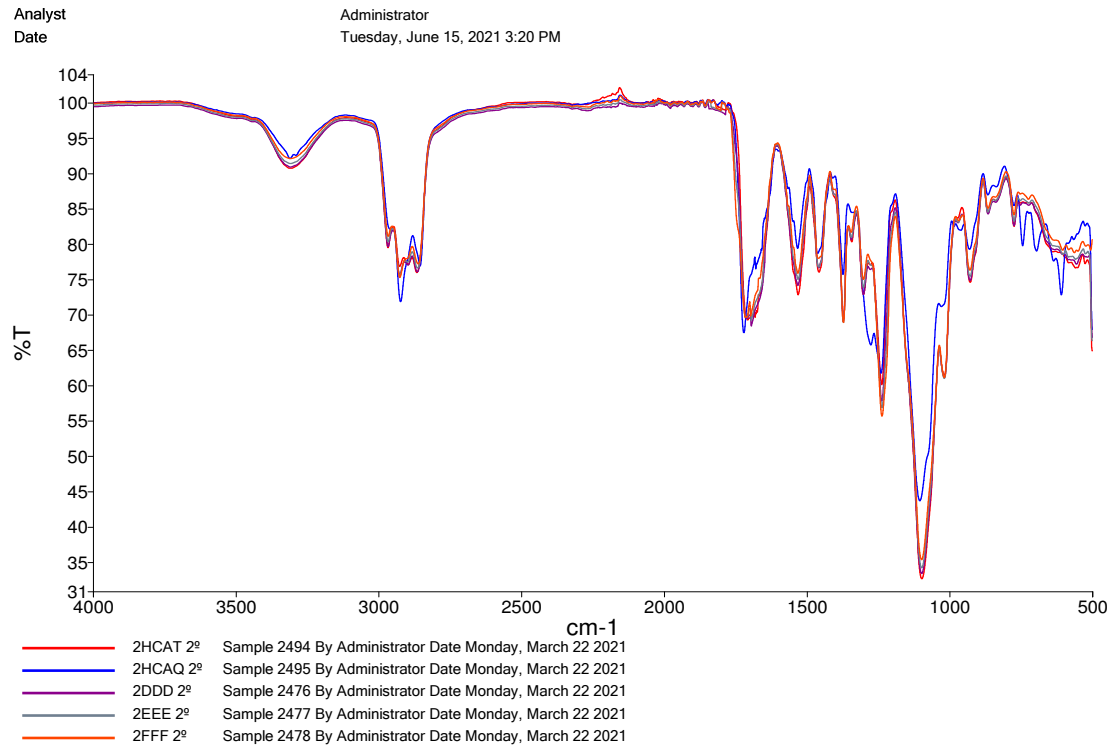


Figura 52- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2DDD, 2EEE, 2FFF, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos 4 horas após reticulação.

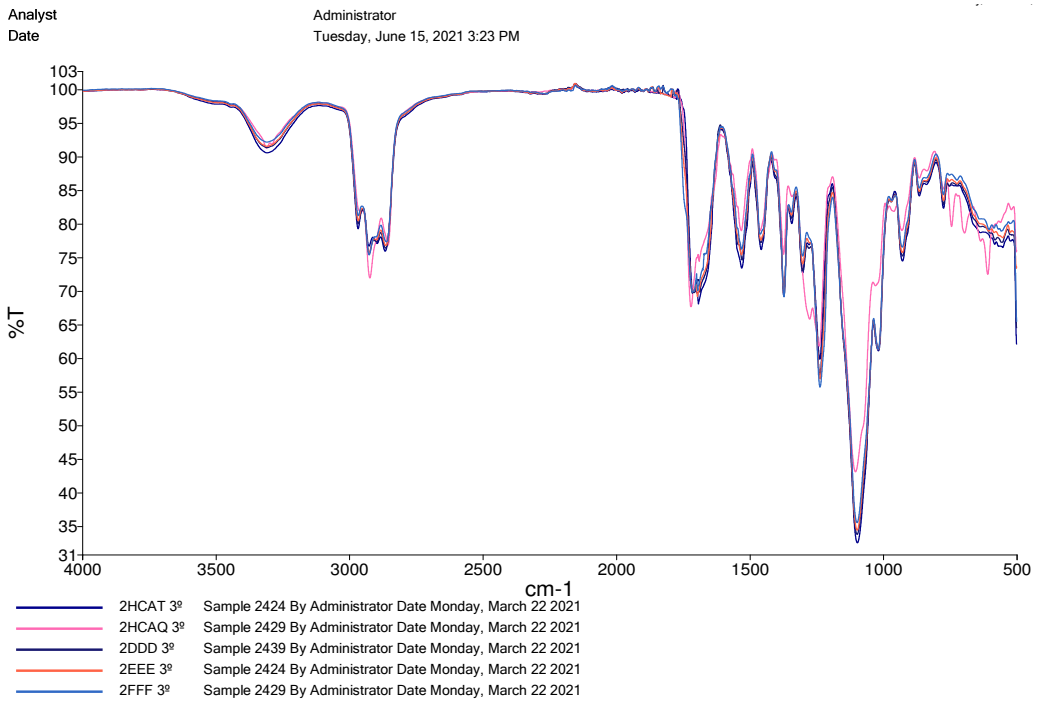


Figura 53- Sobreposição dos espetros obtidos através do ensaio de FTIR aos filmes 2DDD, 2EEE, 2FFF, 2HCAT e 2HCAQ, obtidos 8 horas após reticulação.

D.3. Resultados Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) – Segunda Ronda de Ensaios

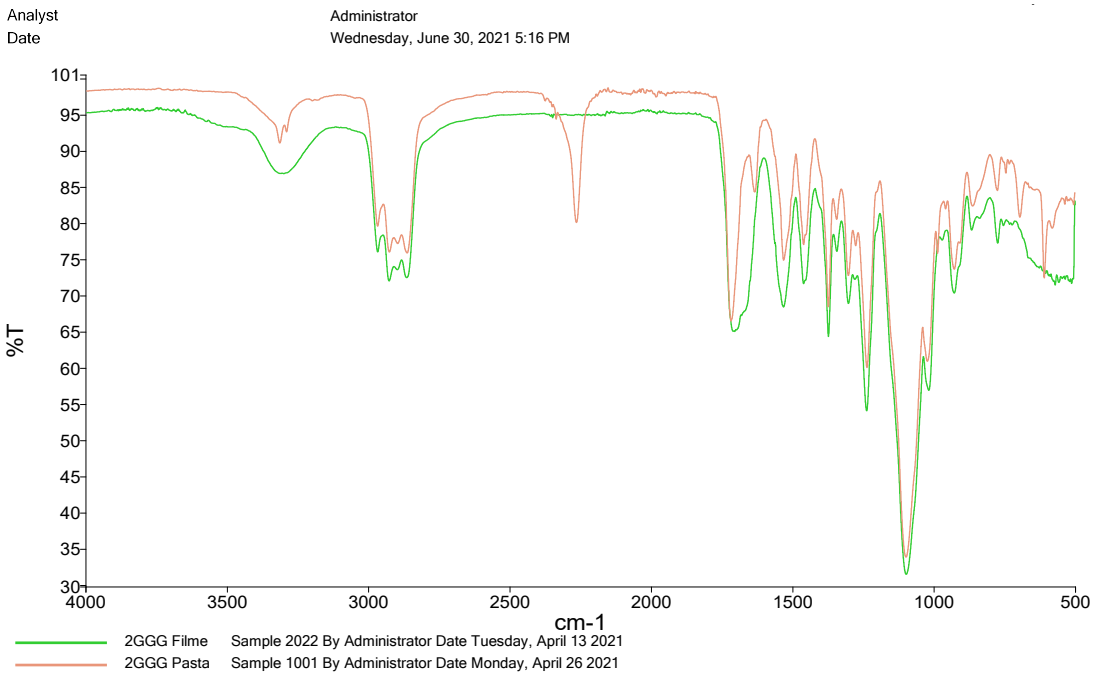


Figura 54- Sobreposição dos espetros obtidos através do FTIR para o filme e pasta correspondentes à amostra 2GGG.

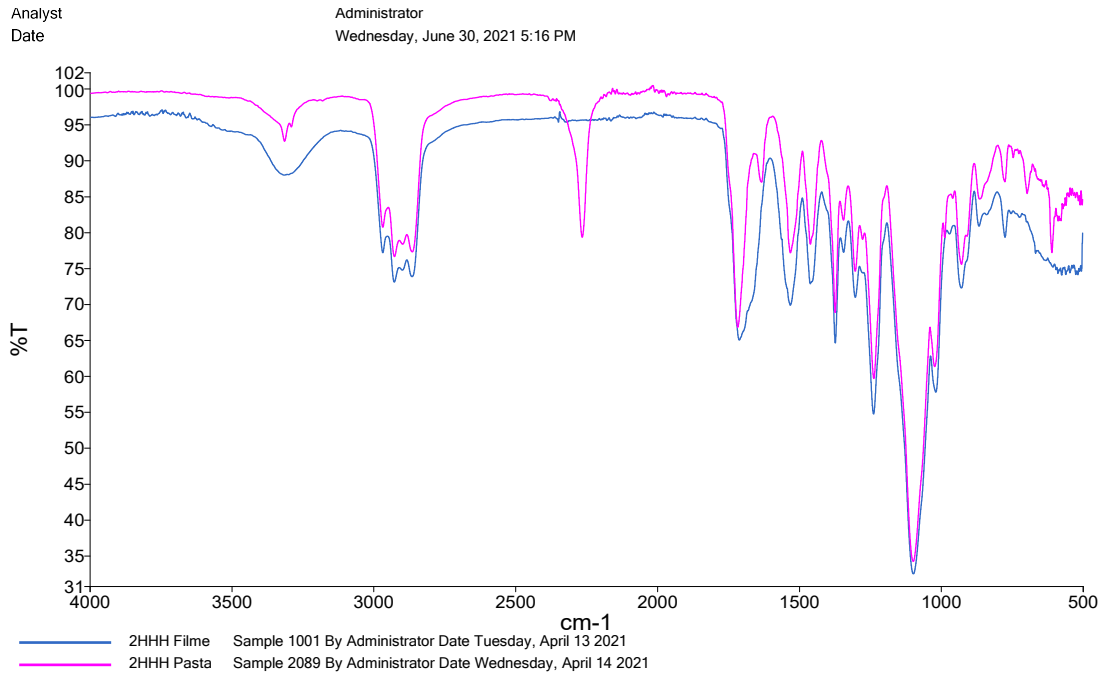


Figura 55- Sobreposição dos espetros obtidos através do FTIR para o filme e pasta correspondentes à amostra 2HHH.

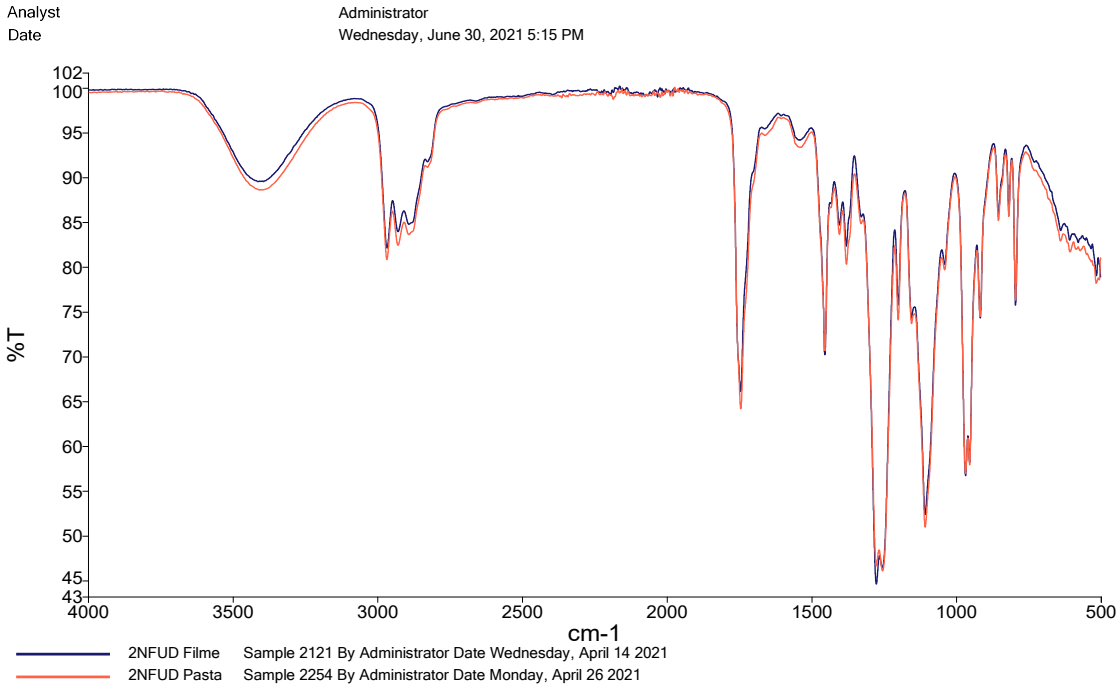


Figura 56- Sobreposição dos espetros obtidos através do FTIR para o filme e pasta correspondentes à amostra 2NFUD.

D.4. Estrutura Química dos Plastificantes

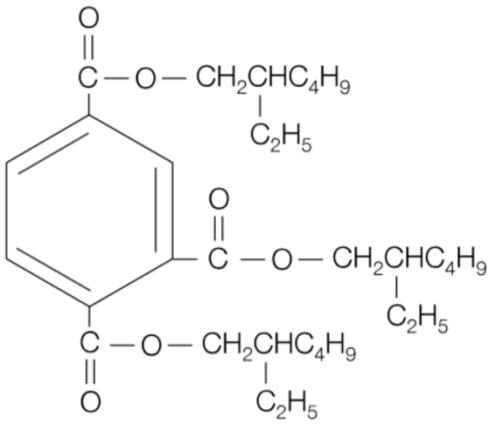


Figura 57- Estrutura química do plastificante 1 (Retirado da ficha técnica da matéria-prima fornecida pela TMG).

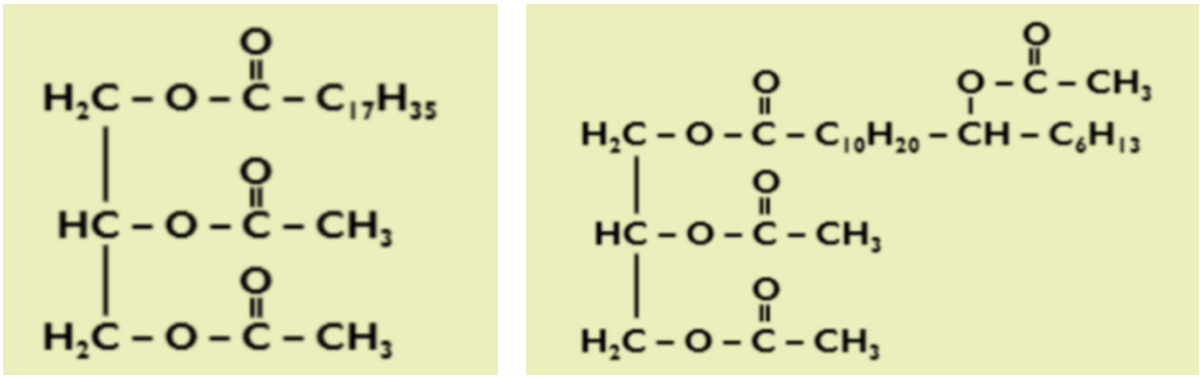


Figura 58- Estrutura química do plastificante 2, constituído por 85 % do composto a) e 15 % do composto b) (Retirado da ficha técnica da matéria-prima fornecida pela TMG).

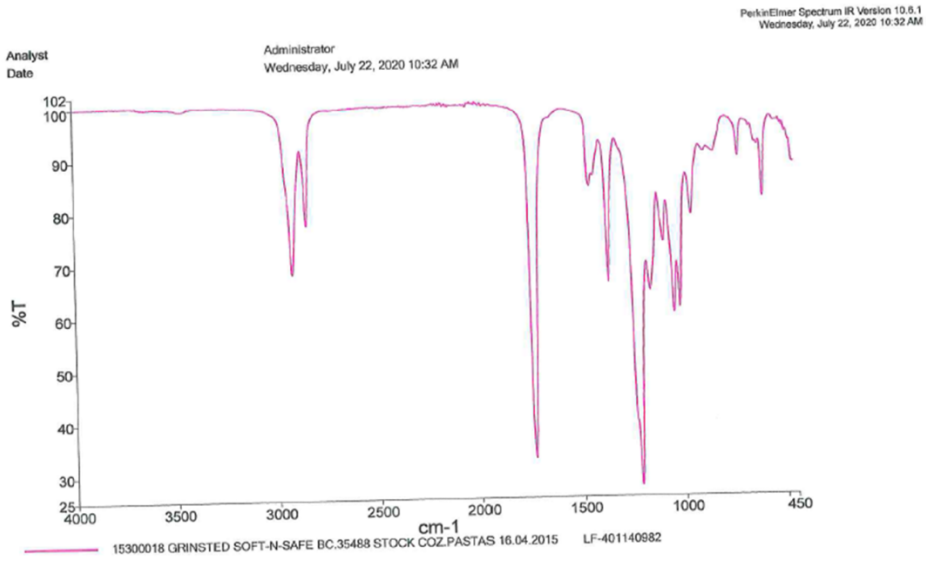


Figura 59- Espetro obtido através da análise FTIR ao plastificante 2.

Apêndice E- Análise Microscópica de Corte Transversal

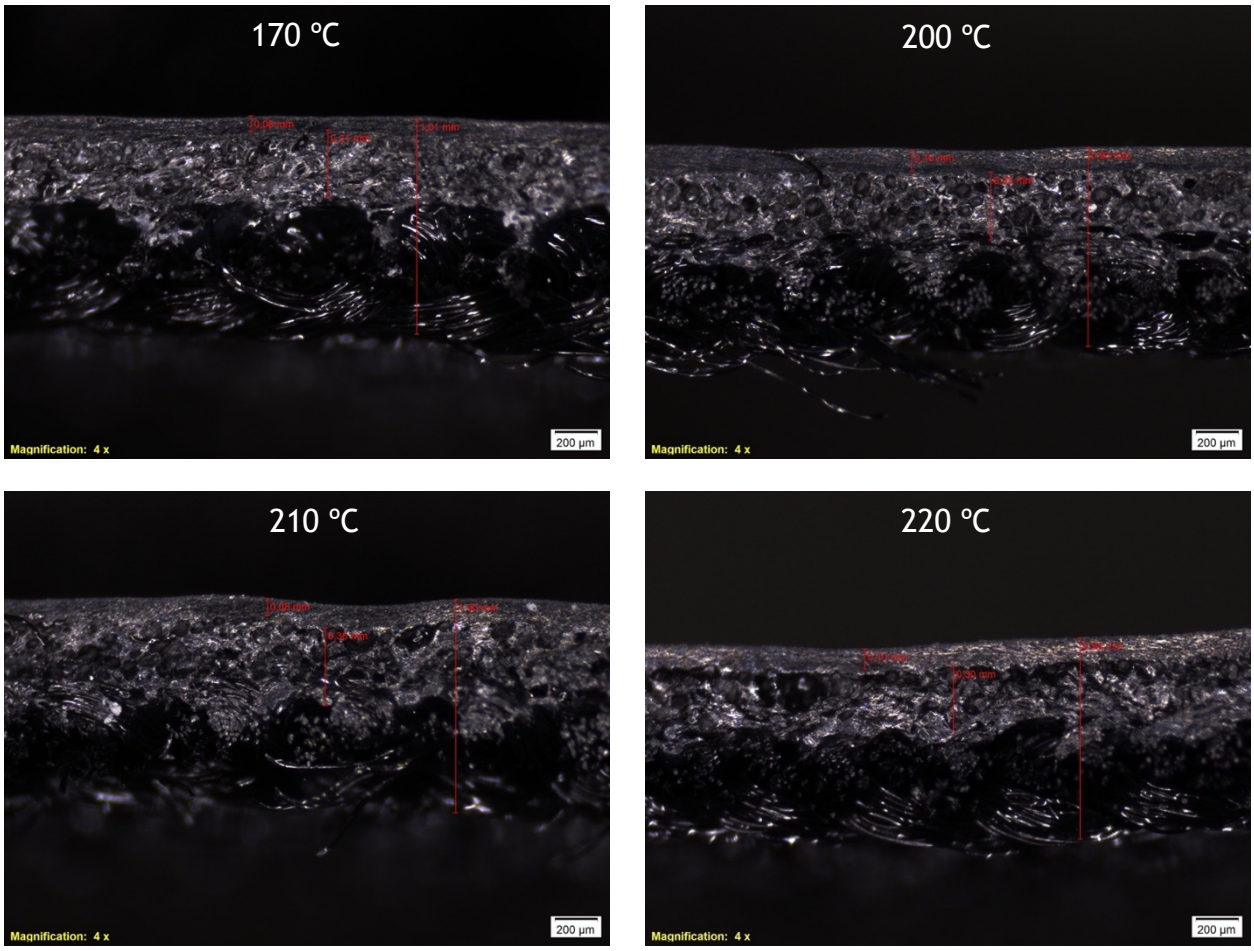


Figura 60- Micrografias de corte transversal do 2GGG depois do processo de gravação por cilindro a várias temperaturas.

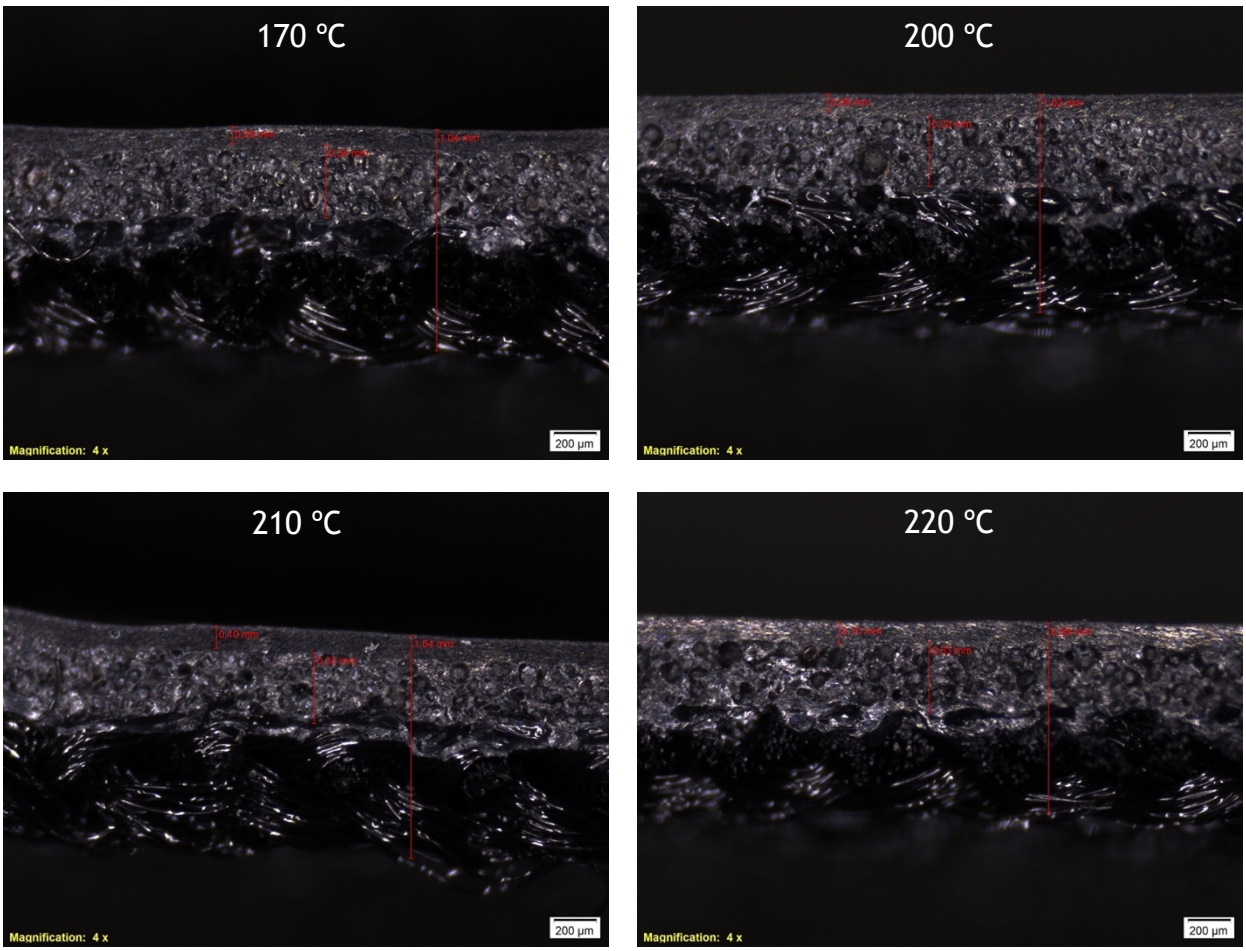


Figura 61- Micrografias de corte transversal do artigo 2HHH depois do processo de gravação por cilindro a várias temperaturas.