

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Desenvolvimento de revestimentos poliméricos
funcionais curáveis por radiação UV***

Tese de Mestrado

de

Vera Juliana Lobo Mendes

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado em ambiente empresarial no

CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: Prof. Fernando Pereira

Orientador no CeNTI: Doutor José Santos



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2010

Agradecimentos

Ao longo destes meses, várias foram as pessoas e as entidades que contribuíram directa ou indirectamente para a realização deste projecto de desenvolvimento.

Desejo agradecer em primeiro lugar aos meus pais, por toda a paciência, compreensão, ajuda e carinho não só ao longo destes meses, mas ao longo de toda a minha vida.

Ao meu orientador no CeNTI, José Santos, por toda a dedicação, pelos ensinamentos, pelo acompanhamento e total devoção ao longo do projecto e também pela amizade com que me recebeu, pois sem ele este projecto não teria sido possível.

Agradeço também ao meu orientador na FEUP, Fernando Pereira, pela atitude crítica ao longo do projecto, que se reflectiu numa melhoria e numa aprendizagem constante.

Gostaria de agradecer ao CITEVE pela disponibilização do equipamento *Contact Angle System* e ao CeNTI por ter disponibilizado todos os meios e materiais necessários à realização deste projecto.

Agradeço a todas os colaboradores do CeNTI, em especial à Bruna Moura, Ana Sampaio, Joana Branquinho e José Carlos Gomes pela ajuda prestada e pela transferência de conhecimentos.

Por último, gostaria de agradecer às restantes colegas que também realizavam o seu projecto de desenvolvimento, por todo o companheirismo, boa disposição e pelo óptimo ambiente de trabalho vivido no CeNTI ao longo destes meses.

A todos os meus amigos que me apoiaram e me ajudaram ao longo de todo o curso e de toda a vida os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

O presente projecto tem como principal objectivo o desenvolvimento de revestimentos poliméricos curáveis por luz ultravioleta (UV). Este encontra-se dividido em três etapas, que consistem na cura de substratos funcionalizados com diferentes formulações, de forma a promover características como hidrofobicidade e oleofobicidade, hidrofiliicidade e resistência à chama.

A primeira etapa do projecto consistiu na promoção de características hidrofóbicas e oleofóbicas em substratos de algodão. Para isso, aplicou-se por spray as formulações preparadas e curou-se por luz UV. Conseguiu-se aumentar o valor do ângulo de contacto com a água em aproximadamente 140° , e com o óleo em 100° . O substrato têxtil funcionalizado apresenta boa solidez à lavagem, um toque agradável e cor uniforme.

A segunda funcionalidade estudada foi a hidrofiliicidade de substratos têxteis revestidos com poliolefinas. Nestes ensaios foram utilizados substratos têxteis pré-tratados por plasma, de forma a melhorar o espalhamento da formulação na superfície da poliolefina. A formulação desenvolvida para o efeito foi aplicada por raclagem e curada por luz UV. Conseguiu-se diminuir o ângulo de contacto do substrato de cerca de $112,5^{\circ}$ para $56,7^{\circ}$. No entanto, verificou-se que o tratamento apresenta uma fraca solidez à lavagem.

Nestas duas etapas do projecto, foi também testado e comparado o uso de fotopolimerização radicalar e catiónica. Com o uso desta última não foi possível conferir nenhuma das características desejadas aos substratos têxteis.

Por último, realizou-se fotopolimerização de uma formulação, com o objectivo de conferir características ignífugas a substratos de algodão. Com a realização do teste de chama verificou-se que o substrato funcionalizado apresenta um tempo de queima superior ao algodão não funcionalizado. Todavia, apesar de possuírem uma boa solidez à lavagem, as amostras apresentam um toque duro e uma cor não uniforme.

Com a realização deste projecto verificou-se que com a utilização de fotopolimerização é possível promover várias funcionalidades em substratos têxteis, nomeadamente a promoção de características hidrofóbicas e oleofóbicas em algodão, características hidrofílicas em poliolefinas e características ignífugas em algodão.

Palavras-chave:

Fotopolimerização, têxteis hidrofóbicos, têxteis oleofóbicos, têxteis hidrofílicos, têxteis ignífugos

Abstract

The aim of this project consists in the development of polymer coatings curable by ultraviolet (UV) light. The project is divided in three stages, consisting in the functionalization of different textile materials in order to promote characteristics as hydrophobicity and oleophobicity, hydrophilicity and flame resistance.

The first stage consisted in the promotion of hydrophobicity and oleophobicity characteristics on cotton fabrics. The prepared formulations were applied by spray and cured by UV light. This procedure managed to increase the water contact angle value in about 140° and the oil contact angle value in 100° . The functionalized textile presented good resistance to washing, a pleasant touch and uniform color.

The second feature studied was the hydrophilicity of textile materials coated with polyolefins. In these trials were used textiles with a plasma pre-treatment, in order to improve the spreading of the formulation on the polyolefin surface. The formulation developed to this purpose was applied by curtain and cured by UV light. With this, it was possible to decrease the water contact angle of the textile material of about 112.5° to 56.7° . However, it was found that the treatment has a bad resistance to washing.

In these two stages of the project, was also tested and compared the use of radical and cationic polymerization. Using this last one was not possible to grant any of the desired characteristics to the textiles.

On the third and last stage, flame retardant characteristics were promoted on cotton textiles by the photopolymerization of a formulation. With the test flame was found that the functionalized textile burns more slowly than the simple cotton. However, despite having a good washing resistance, the samples show a hard touch and a non-uniform color.

With this project it was found that the use of photopolymerization multiple features on textile substrates can be promoted, including the promotion of hydrophobic and oleophobic characteristics on cotton, hydrophilic characteristics in polyolefins and flame retardant characteristics in cotton.

Key-words: photopolymerization, hydrophobic textiles, oleophobic textiles, hydrophilic textiles, flame retardant textiles.

Índice

Índice	i
Índice de tabelas.....	iii
Índice de figuras	iv
Notação e Glossário	vi
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2 Contributos do Trabalho	2
1.3 Organização da Tese	2
2 Estado da Arte	3
2.1 Fotopolimerização	3
2.2 Fotopolimerização aplicada à indústria têxtil	4
2.3 Têxteis funcionais	7
2.3.1 Têxteis hidrofóbicos e oleofóbicos.....	7
2.3.2 Têxteis hidrofílicos	8
2.3.3 Têxteis ignífugos.....	10
3 Materiais e métodos	12
3.1 Substratos têxteis utilizados	12
3.2 Preparação de formulações e impregnação	12
3.2.1 Preparação de formulações	12
3.2.2 Impregnação e consolidação dos provetes	14
3.3 Caracterização e análise do substrato	15
3.3.1 Teste de repelência à água	15
3.3.2 Teste de repelência ao óleo	15

3.3.3	Medição de ângulos de contacto	15
3.3.4	Teste de retardância à chama.....	16
3.3.5	Teste de solidez do acabamentoo à lavagem	17
4	Descrição técnica e discussão de resultados	18
4.1	Promoção de características hidrofóbicas e oleofóbicas em algodão	18
4.1.1	Fotopolimerização radicalar	18
4.1.2	Fotopolimerização catiónica.....	30
4.2	Promoção de características hidrofílicas em poliolefinas.....	31
4.2.1	Fotopolimerização radicalar	31
4.2.2	Fotopolimerização catiónica.....	33
4.3	Promoção de características ignífugas em algodão	34
4.3.1	Fotopolimerização radicalar	34
4.3.2	Cura térmica	37
5	Conclusões.....	39
6	Avaliação do trabalho realizado	40
6.1	Objectivos realizados	40
6.2	Limitações e trabalho futuro.....	40
6.3	Apreciação final.....	41
7	Referências bibliográficas	42
8	Anexos.....	45
8.1	Anexo A - Caracterização do substrato: imagens complementares.....	45
8.2	Anexo B - Caracterização do substrato: medição de ângulos de contacto	47

Índice de tabelas

Tabela 1 - Componentes usados para promover a hidrofobicidade no algodão.....	13
Tabela 2 - Componentes usados para promover características hidrofílicas em poliolefinas ..	13
Tabela 3 - Componentes usados para promover propriedades ignífugas em algodão.....	14
Tabela 4 - Restrições estabelecidas na análise DOE.....	22
Tabela 5 - Dados definidos pela ferramenta estatística DOE - <i>Design of Experiments</i> e resultados obtidos.	23
Tabela 6 - Tempos de queima dos provetes funcionalizados com a formulação 10.....	37
Tabela 7 - Média dos ângulos de contacto com a água de todos os provetes realizados para a análise DOE	48
Tabela 8 - Média dos ângulos de contacto com o óleo de todos os provetes realizados para a análise DOE	49

Índice de figuras

Figura 1 - Spray usado na aplicação das formulações sobre os provetes	14
Figura 2 - Equipamento de cura utilizando luz UV, <i>Omnicure Series 2000</i>	15
Figura 3 - Esquema representativo das amostras sujeitas ao teste da chama	16
Figura 4 - Média dos ângulos de contacto da água com os provetes de algodão contendo a formulação 1	19
Figura 5 - Média dos ângulos de contacto do óleo com os provetes de algodão contendo a formulação 1	20
Figura 6 - Média dos ângulos de contacto com a água dos provetes que contêm a formulação 2	21
Figura 7 - Distribuição dos resultados em função dos valores previstos	24
Figura 8 - Representação dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 90 segundos.	24
Figura 9 - Representação dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 150 segundos.	25
Figura 10 - Representação dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 225 segundos.	25
Figura 11 - Representação dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 295 segundos.	26
Figura 12 - Representação dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 360 segundos.	26
Figura 13 - Representação a uma escala aumentada dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 360 segundos.	27
Figura 14 - Média dos ângulos de contacto com a água dos provetes contendo a formulação “ótima”.	28
Figura 15 - Média dos ângulos de contacto com o óleo dos provetes contendo a formulação “ótima”.	29
Figura 16 - Média dos ângulos de contacto com a água da poliolefina não funcionalizada, poliolefina funcionalizada e poliolefina com pré-tratamento plasma	33

Figura 17 - Tempo médio de queima dos vários substratos.....	35
Figura 18 - Tempo médio de queima do algodão não funcionalizado, algodão funcionalizado e algodão funcionalizado depois de uma lavagem de 5 ciclos.....	36
Figura 19 - Tempo médio de queima dos provetes funcionalizados por foulardagem e cura térmica, ultra-sons e cura térmica, fotopolimerização e tempo médio de queima do algodão não funcionalizado.	38
Figura 20 - Gota de água sobre a parte da frente do algodão funcionalizado com a formulação “óptima”, antes de lavar.	45
Figura 21 - Gota de óleo sobre a parte da frente do algodão funcionalizado com a formulação “óptima”, antes de lavar	46

Notação e Glossário

Lista de siglas:

CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes

CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal

TRA - Teste de repelência à água

TRO - Teste de repelência ao óleo

UV - Ultravioleta

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O fabrico de vestuário a partir de fibras têxteis nasceu da necessidade que o homem tem de se proteger do frio, desde há milhares de anos. Nos tempos primitivos, usavam-se peles de animais e mais tarde começaram a usar-se tecidos feitos a partir de fios concebidos artesanalmente das fibras naturais conhecidas, é o caso do linho e da lã.

Na época das descobertas nos séculos XV e XVI, o convívio com outros povos e regiões fez com que os países europeus tivessem acesso a outro tipo de fibras têxteis, tais como o algodão, a juta, o sisal, a seda, entre outras. Com a chegada da indústria e já nos séculos XIX e XX, começaram a aparecer fibras produzidas artificialmente, pela transformação química de produtos naturais ou de produtos sintéticos (Neves, 1982).

Existe hoje em dia uma grande diversidade de fibras têxteis e a importância da inovação sistemática na indústria têxtil tem cada vez mais relevância, uma vez que, para além do preço, outros factores como a qualidade, o prazo de entrega, a assistência ao cliente e a imagem são importantes para a diferenciação e a conquista dos mercados (Araújo, 1996).

O processo de inovação no que diz respeito à funcionalização é um imperativo quando se pretende a concepção e desenvolvimento de materiais têxteis inovadores e as novas funcionalidades devem ser promovidas sem comprometer o aspecto, o toque e o conforto dos artigos têxteis. As investigações científicas feitas em vários campos têm aumentado o valor da qualidade de vida humana, e cada vez mais se vão descobrindo substratos têxteis com as mais diversas características, as quais podemos e devemos adequar às necessidades do utilizador (Citeve, 2010).

Neste contexto e de forma a diferenciar-se dos têxteis convencionais podem definir-se os têxteis funcionais como: substratos que para além das suas características estéticas e decorativas, se caracterizam pelo seu desempenho funcional face aos estímulos externos que podem condicionar o seu ciclo de vida, nomeadamente no que diz respeito às propriedades cosméticas, de protecção, de conforto e de fácil cuidado (Citeve, 2010).

Porém, a funcionalização dos materiais têxteis é usualmente realizada por métodos convencionais, a foulardagem e a cura térmica, que apresentam imensas desvantagens, tais como o elevado gasto de energia e de produtos auxiliares. Por esse motivo será apresentado neste projecto uma nova alternativa no que se refere à funcionalização dos substratos têxteis, nomeadamente a cura por radiação ultravioleta (UV), que não necessita do uso de elevadas quantidades de solventes e possui um baixo consumo energético (Marte, et al., 2008).

1.2 Contributos do Trabalho

Atendendo às necessidades dos consumidores, têxteis com capacidades hidrofóbicas, hidrofílicas e ignífugas foram alvo de especial atenção no desenvolvimento deste projecto. No entanto, apesar de já existir algum desenvolvimento nesta área, o presente projecto destaca-se, pois apresenta um método alternativo que oferece várias vantagens relativamente aos procedimentos e produtos já existentes.

1.3 Organização da Tese

Para facilitar a exposição de informação ao longo da tese, esta encontra-se dividida em 6 capítulos.

O capítulo 1 refere-se à Introdução, onde são apresentados os principais objectivos deste projecto e se destacam os motivos e aspectos que justificam o estudo desta temática.

O capítulo 2 diz respeito ao Estado da Arte e são apresentados alguns conceitos que servem de base ao projecto e que ajudam a elucidar tanto as necessidades dos consumidores como as das empresas produtoras. É também realizada uma análise dos produtos já existentes assim como de algumas aplicações do método apresentado, cura por radiação UV.

O capítulo 3, Materiais e métodos, apresenta os substratos têxteis utilizados, os produtos usados para funcionalizar os substratos têxteis, assim como as técnicas de processamento e de caracterização usadas.

O capítulo 4 denominado por Descrição técnica e discussão de resultados, está organizado de forma a que, para cada estudo de relevo realizado, se encontrem os resultados associados e uma discussão crítica dos mesmos resultados.

No capítulo 5 encontram-se as principais Conclusões deste trabalho de desenvolvimento.

O capítulo 6 refere-se à Avaliação do trabalho realizado, onde se apresenta uma perspectiva geral do trabalho realizado, assim como uma análise relativa a trabalhos futuros.

2 Estado da Arte

2.1 Fotopolimerização

Fotopolimerização, fotocura, cura por radiação, cura UV, entre outros, são termos que têm vindo a ser cada vez mais utilizados desde os anos 90 com o desenvolvimento de novas tecnologias. Estas tecnologias são baseadas em reacções químicas que requerem excitação através de luz UV. (Fregolente, 2006) (Rodrigues, et al., 2003).

A palavra “cura” refere-se ao uso de radiação como fonte de energia para converter, rapidamente, uma formulação do estado líquido para o estado sólido. A polimerização é uma reacção em cadeia, em que as moléculas mais pequenas, os monómeros, se combinam quimicamente de modo a formar moléculas mais longas (polímeros) (Fregolente, 2006) (Rodrigues, et al., 2003).

As formulações usadas na fotopolimerização são compostas, usualmente, por monómeros, oligómeros e fotoiniciadores.

Os fotoiniciadores são essenciais na fotopolimerização, pois são eles que vão ser excitados com a luz UV e iniciar a reacção de polimerização. Deste modo é necessário que os fotoiniciadores absorvam energia na zona do UV, entre os 100 e os 380 nm. Os monómeros são compostos insaturados que sofrem polimerização mediante a iniciação por radicais livres. Numa formulação curável por UV podem também encontrar-se oligómeros, que são constituídos por um número finito de monómeros, são também denominados por polímeros de baixo peso molecular (Fregolente, 2006) (Rodrigues, et al., 2003) (Chartoff, 2006) (Bhattacharya, 2000).

Em função da natureza da espécie que promove a propagação dos polímeros, a fotopolimerização pode ser classificada como fotopolimerização radicalar, fotopolimerização catiónica ou aniónica. Neste trabalho serão abordadas a fotopolimerização radicalar e catiónica.

A fotopolimerização radicalar é composta por 3 fases: iniciação, propagação e terminação. Na fase de iniciação o iniciador é excitado, através da incidência de luz UV, formando-se uma espécie activa (radical livre) que vai impulsionar a ligação ao grupo acrilato de um monómero, quebrando a sua ligação dupla. A cadeia em crescimento, que possui um átomo activo, vai ligar-se aos restantes monómeros pela quebra da sua ligação dupla (fase de propagação). O processo de terminação dá-se pelo acoplamento de duas cadeias em crescimento, que se juntam e formam uma única cadeia (Fregolente, 2006) (Rodrigues, et al., 2003) (Bhattacharya, 2000).

A fotopolimerização catiónica segue os mesmos passos da fotopolimerização radicalar, sendo o iniciador um catião, que é atraído pelas cargas negativas presentes na ligação dupla carbono=carbono ou do anel epóxido (Fregolente, 2006) (Rodrigues, et al., 2003) (Bhattacharya, 2000).

Ambos os tipos de fotopolimerização possuem vantagens e desvantagens. A fotopolimerização radicalar é inibida pela presença de oxigénio, pelo que necessita da criação de um ambiente inerte, o que se torna dispendioso. A fotopolimerização catiónica não é inibida pela presença de oxigénio, mas é inibida pela presença de humidade e é mais lenta que a radicalar (Marte, et al., 2008) (Sangermano, et al., 2006).

O interesse na fotopolimerização tem vindo a aumentar nas últimas décadas, não apenas pelo elevado número de novas aplicações, mas também à repercussão do ponto de vista económico, técnico e ecológico (Fregolente, 2006) (Rodrigues, et al., 2003) (Bhattacharya, 2000).

A fotopolimerização é já usada em distintas áreas de aplicação, nomeadamente na área de odontologia, de oftalmologia no fabrico e revestimento de lentes oftálmicas, na área de aplicações biomédicas para modificar as propriedades dos materiais poliméricos, para que estes sejam compatíveis com o corpo humano e ao mesmo tempo serem esterilizados, no revestimento de protecções para CDs, no fabrico de tintas e vernizes, no revestimento de protecções para lentes plásticas, revestimentos resistentes ao calor e à abrasão, na produção de revestimentos para metal, para a madeira e até para fibras ópticas, na impressão de capas de livros, posters e fotografias, entre outras aplicações (Fregolente, 2006) (Rodrigues, et al., 2003) (Bhattacharya, 2000) (Solina, et al., 2006) (Wang, 2003) (Hara, et al., 2004) (Herold, et al., 2000) (Cerwonka, 1968).

2.2 Fotopolimerização aplicada à indústria têxtil

Com o avanço da ciência e da tecnologia, a investigação na área têxtil também tem feito progressos. Várias fibras têxteis têm sido criadas ou modificadas, e várias alterações têm sido feitas em substratos têxteis. Até há alguns anos, quando se queria revestir um substrato têxtil, de modo a conferir alguma funcionalidade, era apenas conhecida e usada a técnica de foulardagem, seguida de uma cura térmica. Esta técnica consiste em passar o substrato têxtil por um banho, que se encontra em estado estacionário, e posteriormente é espremido mecanicamente por dois rolos espremedores. Depois de o substrato estar impregnado com o banho é necessária uma secagem e cura a elevadas temperaturas (Esteves, 1992).

Apesar de a foudardagem permitir uma impregnação uniforme e de ser um processo existente praticamente em todas as indústrias têxteis, não implicando, na maioria dos casos, a aquisição de equipamentos, esta técnica apresenta grandes desvantagens, nomeadamente o uso de elevadas quantidades de água e produtos auxiliares, necessidade de estações de tratamento de água, elevado consumo energético para realizar a cura térmica, emissões de gases devido à volatilidade de alguns produtos e muitas vezes os efeitos dos produtos químicos específicos são alterados, uma vez que a funcionalidade dos componentes é muitas vezes perdida durante a exposição a temperaturas muito elevadas (Marte, et al., 2008).

Por estes motivos, sentiu-se a necessidade de utilizar um método mais vantajoso, a fotopolimerização/fotocura. Para a utilização desta técnica, o método de impregnação do substrato mais utilizado é a deposição por spray. A combinação destas duas técnicas é bastante vantajosa, já que com a deposição por spray é possível aplicar uma pequena quantidade de formulação e controlar a quantidade e o local onde é depositada. De seguida são apresentadas as vantagens que a fotopolimerização oferece.

- Baixo consumo energético (Fregolente, 2006) (Neral, et al., 2006);
- Permite altas taxas de reacção à temperatura ambiente (Fregolente, 2006) (Chen, et al., 2009);
- Livre de solvente (Fregolente, 2006);
- Processo rápido, automatizado e eficaz (Neral, et al., 2006) (Slavinsky, 2008);
- Como não são necessários catalisadores ou aditivos, a pureza dos produtos processados mantém-se (Bhattacharya, 2000);
- O peso molecular dos produtos pode ser melhor regulado (Bhattacharya, 2000);
- Não existe libertação de solventes ou outros componentes voláteis (Solina, et al., 2006) (Chen, et al., 2009) (Slavinsky, 2008);
- Boa relação custo/benefício (Fregolente, 2006).

Existem já alguns estudos sobre a cura por UV em substratos têxteis, de seguida são apresentados alguns artigos e patentes acerca do tema.

Neral, et al (2006), estudou e avaliou a cura de estampados num substrato têxtil composto 100% por algodão, com recurso a um protótipo de cura por UV em comparação com a cura térmica. Este estudo mostrou que é possível obter estampados de boa qualidade e duradouros utilizando a cura por UV.

Chen, et al (2009) afirma que o polidimetilsiloxano (PDMS) por ser um composto que apresenta baixa energia superficial e consequentemente uma alta hidrofobicidade, foi usado para conferir características hidrofóbicas a têxteis (poliéster e poliamida), no entanto o PDMS não modificado apresenta pouca adesão à superfície dos têxteis, tendo sido necessária uma

modificação com poliuretano (PU). Ao sistema PDMS-PU foi adicionado um fotoiniciador adequado, os têxteis foram revestidos e posteriormente curados por radiação UV.

Noutro estudo (Khan, et al., 2002) foram desenvolvidas várias formulações para modificar a superfície de uma amostra de couro, com a utilização de radiação UV. Foi também analisada a influência de corantes na cura por UV.

Huang, et al (2009) mostra como tornar um tecido de poliéster hidrofílico. O tecido é imerso num banho aquoso, que contém a formulação a aplicar no tecido. Este é posteriormente espremido e de seguida é aplicada luz UV.

No trabalho desenvolvido por Periyasamy et al (2007), é apresentada uma técnica para tornar um tecido de seda hidrofóbico de um lado e hidrofílico do outro. Foi aplicado um acabamento, não especificado, no entanto sabe-se que existem fluorocarbonetos. Este acabamento foi seco a 150 °C durante 3 minutos e curado a 180 °C durante 1 minuto. Depois da aplicação deste acabamento para tornar a seda hidrofóbica, incidiu-se luz UV numa das partes do tecido com o objectivo de o tornar hidrofílico.

A aplicação no algodão de uma formulação composta por um oligómero e um fotoiniciador solúvel em água, para aumentar a resistência ao vinco do substrato têxtil foi estudada por Jang, et al. (2001). Foi feita uma impregnação no substrato e uma posterior cura térmica e cura por UV, pela ordem descrita e também pela ordem inversa.

A patente com o número US 2008/0214075 A1, apresenta métodos para revestir substratos têxteis de modo a garantir algumas funcionalidades tais como hidrofobicidade, oleofobicidade ou hidrofiliidade. Para isso os tecidos são revestidos com pré-polímeros ou nanopartículas, onde os pré-polímeros são parcialmente substituídos com grupos hidrocarbonetos ou fluorocarbonetos e as nanopartículas podem ter superfícies tratadas com os mesmos grupos. No entanto, e tal como na maioria dos estudos apresentados acima, antes de efectuar a cura com luz UV, os substratos têxteis foram imersos num banho aquoso e secos a elevadas temperaturas. Apenas depois desse procedimento, é usada luz UV para que ocorra cura da formulação aplicada (Marte, et al., 2008).

No artigo denominado *Water-repellent finishing of cotton fabrics by ultraviolet curing* foi estudada a repelência de um tecido de algodão após a aplicação de várias formulações à base de silicone e acrilatos de uretano. Estas formulações foram usadas sem solventes e também diluídas em tolueno e em soluções aquosas contendo agentes tensioactivos e foram, aplicadas no algodão e posteriormente curadas com luz UV (Ferrero, et al., 2007).

No presente trabalho foi estudada a possibilidade de aplicação de formulações livres de solvente ou com baixas quantidades de solvente, para que não seja necessário o uso de elevadas quantidades de água ou gastos de energia para proceder à secagem dos substratos

têxteis. Deste modo, o estudo incidiu na pesquisa de uma formulação livre de solvente, aplicável por spray e que seja curável por radiação UV.

2.3 Têxteis funcionais

2.3.1 Têxteis hidrofóbicos e oleofóbicos

Tendo em atenção as necessidades dos consumidores, vários têxteis com diferentes funcionalidades têm vindo a ser criados, entre eles os têxteis com capacidades hidrofóbicas e oleofóbicas. Esta característica é útil em têxteis com várias aplicações, nomeadamente para roupas desportivas, para que as actividades praticadas ao ar livre não sejam prejudicadas pelo peso da roupa molhada; para toalhas de mesa para que não fiquem com nódoas de molhos ou de vinho; para batas e diversas peças de roupa para que se mantenham limpas e secas; para revestimentos de colchões e marquesas; para fatos espaciais de modo a prevenir a acumulação de sujidade no rigoroso ambiente espacial, entre outras aplicações (Cognitex, 2010).

O fundamento da repelência pode ser explicado de forma sucinta. Se a tensão superficial crítica de um substrato sólido for maior ou igual à tensão superficial de um líquido, o líquido espalha-se e molha o sólido, se a tensão superficial do sólido for inferior à do líquido, o líquido é repelido.

2.3.1.1 Estado da arte para têxteis hidrofóbicos ou oleofóbicos utilizando métodos convencionais

Na área têxtil foram já criados vários revestimentos, frequentemente à base de fluorocarbonetos, que proporcionam hidrofobicidade aos substratos têxteis, e diversas empresas realizam pesquisa e desenvolvimento nessa área. São exemplo disso: Os produtos *Greenshield™*, da empresa *Bigsky Technologies LLC*, que inspirados no princípio de micro rugosidade, criaram um produto que aplica os fluorocarbonetos em escalas nanométricas, usando uma menor quantidade destes compostos, que podem ser prejudiciais aos seres vivos e ao ambiente quando usados em grandes quantidades (GreenShield, 2010).

A empresa *Nanotex* transforma cada fibra, através de nanotecnologia, proporcionando características hidrofóbicas aos tecidos e consequentemente conseguem que estes sejam de fácil limpeza, e que tenham um ciclo de vida mais prolongado (Nanotex, 2010).

Existem vários estudos e várias empresas de produtos químicos que vendem monómeros e oligómeros, que podem ser usados para aplicações com o objectivo de tornar os têxteis hidrofóbicos e oleofóbicos, são exemplo disso as empresas *Aldrich Chemical*, *Rudolf chemie*, *Ciba*, *Solvay*, entre outras.

2.3.1.2 Estado da arte para têxteis hidrofóbicos e oleofóbicos utilizando fotopolimerização

A empresa Suíça *Schoeller* é fornecedora de produtos têxteis com diversas funcionalidades, entre eles os têxteis da marca *Nanosphere*[®], que inspirados na planta de lótus, são repelentes à água e ao óleo e mantêm as suas características após lavagens frequentes. Esta empresa possui outra gama de produtos denominados *3XDRY*[®], que consistem em têxteis que são bastante absorventes de um lado e repelentes do lado oposto (Schoeller 3XDRY, 2010) (Schoeller Nanosphere, 2010).

Para além destes produtos existem também alguns estudos realizados sobre a fotopolimerização no fabrico de têxteis com capacidades hidrofóbicas (Periyasamy, et al., 2007) (Chen, et al., 2009) (Ferrero, et al., 2007).

Tanto na patente que a empresa *Schoeller* registou para os seus produtos, como no artigo descrito por *Periyasamy, et al* (2007) é possível observar que apesar de haver cura por UV das formulações aplicadas, estas são aquosas e aplicadas por foulardagem. Os tecidos têm igualmente que ser secos, de modo a eliminar o solvente, e só depois é aplicada a luz UV. Por esse motivo, estas formulações apresentam grandes desvantagens (Marte, et al., 2008).

Na maioria dos estudos referidos é descrito como tornar a poliamida, o poliéster e o elastano hidrofóbicos, no entanto o presente estudo irá incidir nos substratos têxteis 100% algodão. Isto é, desenvolvimento de formulações que contenham uma quantidade mínima de solvente, aplicáveis por spray e curáveis por luz UV, que confirmem características hidrofóbicas e oleofóbicas.

2.3.2 Têxteis hidrofílicos

Os têxteis com capacidades hidrofílicas são bastante úteis, não apenas em peças de vestuário, mas também em outras aplicações.

É necessário que o vestuário seja hidrofílico, já que para regular a temperatura, o corpo humano reage por meio da transpiração, no entanto, se a evaporação da humidade for bloqueada pela roupa, causará desconforto térmico ao corpo. Na roupa interior é também muito importante que a humidade não seja retida, mas sim evaporada o mais rápido possível, para que haja uma sensação de bem-estar.

Para além do vestuário é também essencial a presença de hidrofilicidade em outros substratos têxteis. São exemplo disso os têxteis revestidos com poliolefinas, que possuem uma baixa resistência à abrasão, e por esse motivo necessitam da aplicação de “lacas” sobre a superfície da poliolefina. No entanto, como os revestimentos com poliolefinas possuem uma

tensão superficial muito baixa, a aplicação de “lacas” é muito difícil e por isso é necessário tornar a superfície destes substratos o mais hidrofílica possível.

2.3.2.1 Estado da arte para têxteis hidrofílicos utilizando métodos convencionais

Tal como acontece para os têxteis com capacidades hidrofóbicas, existem vários estudos sobre como tornar têxteis hidrofílicos pela aplicação de formulações nos tecidos. É exemplo disso a patente “*Hydrophilic finish for textiles*”, que descreve como preparar e tornar um tecido de poliéster hidrofílico, através do uso de uma formulação aquosa, promovendo a polimerização através de altas temperaturas (Rodrigues, 2008).

Existem também várias empresas que vendem diversos produtos químicos, para serem aplicados a têxteis de modo a promover a hidrofilidade, nomeadamente *Aldrich Chemical*, *Rudolf chemie*, *Ciba*, *Solvay*, entre outras.

Relativamente à promoção de características hidrofílicas em poliolefinas, têm sido realizados vários estudos tendo em consideração o uso de plasma. O artigo denominado “*Surface modification of non-fabricated polypropylene textile in low-temperature plasma at atmospheric pressure*” é exemplo disso, pois estudou a modificação de superfícies têxteis revestidas com polipropileno através do uso da tecnologia plasma à pressão atmosférica (Stahel, et al.).

Inagaki, et al (1991) explica como tornar a superfície de uma poliolefina hidrofílica através do uso de plasma, na presença de Árgon, fazendo-se de seguida incidir vapor de metacrilato de glicidilo para uma posterior polimerização.

A patente dos Estados Unidos com o número 6 153 701 descreve um método de modificação de polipropileno, através da implementação na sua composição, de compostos polares hidrofílicos que contenham grupos éter, carboxilo, hidroxilo, entre outros (Potnis, et al., 2000).

2.3.2.2 Estado da arte para têxteis hidrofílicos utilizando fotopolimerização

Existem alguns estudos sobre o uso de fotopolimerização no tratamento de têxteis com capacidades hidrofílicas, que foram já descritos na secção 2.2 (Huang, et al., 2009) (Periyasamy, et al., 2007) (Marte, et al., 2008). Os estudos referidos apresentam a desvantagem de usarem água como solvente e de necessitarem de usar bastante energia para serem secos.

Relativamente ao aumento da hidrofilicidade em poliolefinas, não foi encontrada nenhuma publicação referente ao uso de fotopolimerização com esta finalidade.

Este projecto teve como objectivo a promoção de características hidrofílicas em poliolefinas através da aplicação de formulações com a menor quantidade de solvente possível, para posterior cura por UV.

2.3.3 Têxteis ignífugos

Ao longo do tempo os têxteis foram recebendo tratamentos para um melhor desempenho e para realização de variadas funções, entre elas os têxteis com retardantes à chama. Esta funcionalidade em têxteis é bastante importante nas roupas de algumas profissões de risco, tal como os fatos de bombeiros, militares, pilotos de corrida, colaboradores da indústria petroquímica, entre outros. Hoje em dia, não só as profissões de risco necessitam de têxteis retardantes à chama, mas também é frequente o seu uso em cortinas, tapetes, revestimentos de paredes, roupas de cama e colchões, para que sejam diminuídos os riscos e custos associados aos incêndios.

O comportamento dos materiais em relação à chama pode ser classificado como incombustível, se o material é resistente à chama, isto é, se não queimar, combustível, se não mantiver a chama mas ficar destruído e finalmente inflamável, se mantiver a chama e for destruído (Miyada, et al., 2009).

Existem vários tipos de medições para determinar a flamabilidade de substratos têxteis, mas tendo em consideração que o principal objectivo dos materiais têxteis ignífugos é o de dificultar a propagação da chama e consequentemente diminuir a inflamabilidade dos substratos, usou-se o teste de retardância à chama de modo a determinar o tempo de queima dos substratos. Para além disso foi necessário avaliar o comportamento dos substratos durante a queima, para avaliar os riscos de saúde e bem-estar associados uma vez que a libertação de fumos é um factor muito importante a considerar.

2.3.3.1 Estado da arte para têxteis ignífugos utilizando métodos convencionais

Sendo os têxteis com retardantes à chama tão importantes, existem já várias soluções para este efeito. Uma delas consiste no uso de fibras sintéticas de alto valor comercial, como as aramidas, que são mais resistentes à chama do que as fibras naturais e celulósicas como o algodão.

No entanto, para melhorar ainda mais a resistência à chama das fibras convencionais, várias aplicações têm sido feitas.

Tanto a empresa *Alya Fibra* como a empresa *Trevira* comercializam fibras de poliéster que contêm um aditivo retardante de chama da família dos organofosforados (Alya Fibra, 2010) (Trevira - The fibre company, 2010). A empresa *Global technical textiles limited*

fornece fibras sintéticas e celulósicas com tratamentos retardantes de chama, existindo ainda uma variedade relativamente à duração dos acabamentos (Global technical textiles limited, 2010).

A patente com o número US 2009/0075017 A1 refere o uso de partículas intumescentes aplicadas na superfície dos substratos têxteis. Esta aplicação é realizada em várias camadas para um melhor retardamento à chama. Quando expostas ao calor, estas partículas incham servindo como barreira entre o substrato têxtil e a fonte de ignição, fazendo também diminuir a libertação de fumos. (Hensler, et al., 2009)

2.3.3.2 Estado da arte para têxteis ignífugos utilizando fotopolimerização

Até à presente data, não foi encontrada nenhuma publicação referente ao uso de fotopolimerização com o objectivo de tornar um substrato têxtil ignífugo.

3 Materiais e métodos

3.1 Substratos têxteis utilizados

Os substratos têxteis utilizados variaram consoante a funcionalidade que estava a ser promovida. Isto é, na realização de experiências para promover a hidrofobicidade no algodão foi utilizado um tecido de algodão preparado para acabamento. Na promoção de características hidrofílicas foi utilizado um tecido revestido com uma poliolefina e na promoção de propriedades ignífugas foi utilizada uma malha comercial de algodão 100% orgânico.

3.2 Preparação de formulações e impregnação

3.2.1 Preparação de formulações

No decorrer do projecto foram preparadas várias formulações, com diferentes componentes e diferentes percentagens mássicas de cada um dos componentes, até se conseguirem obter formulações que proporcionassem os resultados desejados. Dado que seria bastante exaustivo descrever todas as formulações usadas, serão apenas apresentados os diferentes componentes usados nas diversas formulações preparadas (Tabela 1, Tabela 2 e Tabela 3).

A escolha de cada um dos componentes presente nas várias formulações foi realizada tendo em conta alguns critérios.

O principal factor tido em conta na escolha dos monómeros consistiu na propriedade ou funcionalidade que era necessária estabelecer. Para além disso, a viscosidade foi também analisada, já que era fundamental que o monómero fosse suficientemente fluido para ser aplicado por spray.

A escolha do fotoiniciador é bastante importante, pois a escolha de um fotoiniciador menos apropriado pode fazer com que não se dê a fotopolimerização. Foram vários os aspectos tidos em conta para a escolha do fotoiniciador, nomeadamente a gama de absorção deste, para que coincidissem com a gama da fonte de energia emitida, e a solubilidade do fotoiniciador no monómero usado em cada uma das formulações.

O solvente escolhido foi seleccionado por possuir elevada solubilidade nos monómeros usados.

Todas as formulações foram preparadas à temperatura ambiente, e colocadas a agitar durante 30 minutos a 600 rpm.

Tabela 1 – Componentes usados para promover a hidrofobicidade no algodão

Função	Componente
Fotoiniciador	Fotoiniciador 1
	Fotoiniciador 2
	Fotoiniciador 3
Monómero/Oligómero	Monómero 1
	Monómero 2
	Monómero 3
	Monómero 4
	Monómero 5
	Monómero 6
Agente repelente	Agente repelente 1
	Agente repelente 2
Solvente	Solvente 1

Tabela 2 – Componentes usados para promover características hidrofílicas em poliolefinas

Função	Componente
Fotoiniciador	Fotoiniciador 3
	Fotoiniciador 4
Monómero/Oligómero	Monómero 1
	Monómero 5
	Monómero 6
	Monómero 7
	Monómero 8
	Monómero 9
	Monómero 10
	Monómero 11
	Monómero 12
	Monómero 13
	Monómero 14
Solvente	Solvente 1

Tabela 3 – Componentes usados para promover propriedades ignífugas em algodão

Função	Componente
Fotoiniciador	Fotoiniciador 2
Monómero/Oligómero	Monómero 1
Agente retardante de chama	Agente retardante de chama 1
Solvente	Solvente 1

3.2.2 Impregnação e consolidação dos provetes

Para garantir a maior reprodutibilidade possível, todos os provetes possuíam as mesmas dimensões, sendo estes circulares com diâmetro de 9,5 cm. A aplicação foi também realizada sempre da mesma forma, com um spray manual representado na Figura 1, efectuando-se a aplicação a cerca de 20 cm de distância do substrato.



Figura 1 – Spray usado na aplicação das formulações sobre os provetes

A consolidação dos provetes foi realizada no equipamento apresentado na Figura 2, que é constituído por um sistema de cura por luz UV, da marca EXFO, denominado *Omniculture Series 2000*. Este equipamento é portador de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, com uma potência de 200 Watt e comprimento de onda entre os 250 nm e os 450 nm.

Este equipamento possui um obturador rotativo e regulável, de modo a ajustar a abertura da íris, isto é, regular a quantidade da luz que se faz incidir no substrato têxtil. A abertura da íris utilizada na cura das várias amostras foi de 100%.

O tempo de cura de cada amostra variou consoante a experiência em causa, e encontra-se descrito no capítulo relativo à Descrição técnica e discussão de resultados. Durante a cura das amostras, na realização de fotopolimerização radicalar, utilizou-se um ambiente de cura inerte, fazendo-se incidir azoto no ambiente de cura, enquanto que na realização de fotopolimerização catiónica este procedimento não foi necessário, já que esta fotopolimerização não é inibida pelo oxigénio, ao contrário da fotopolimerização radicalar.

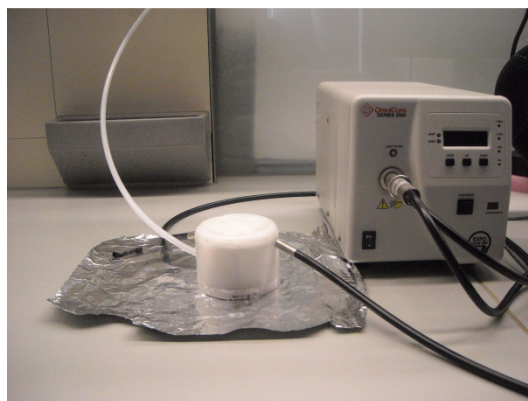


Figura 2 – Equipamento de cura utilizando luz UV, *Omnicure Series 2000*

3.3 Caracterização e análise do substrato

3.3.1 Teste de repelência à água

O teste de repelência à água (TRA) é um teste rápido e qualitativo que permite facilmente observar a hidrofobicidade do substrato têxtil.

Este teste consistiu na colocação de uma gota de água sobre a superfície do substrato têxtil, e na medição do intervalo de tempo que a gota permanece na superfície, até ser absorvida. Quanto mais tempo a gota demorar a ser absorvida, mais hidrofóbico é o substrato têxtil.

3.3.2 Teste de repelência ao óleo

O teste de repelência ao óleo (TRO) é um teste rápido e qualitativo que permite facilmente observar a oleofobicidade do substrato têxtil.

Este teste segue o mesmo princípio e o mesmo método do teste de repelência à água, sendo o líquido usado no teste o óleo mineral *Galp Hidrolep 46*.

3.3.3 Medição de ângulos de contacto

A medição dos ângulos de contacto permite determinar a hidrofobicidade e oleofobicidade dos substratos têxteis. Este teste consiste na medição do ângulo que uma gota de água ou óleo, tem quando em contacto com a superfície do substrato têxtil. Quanto maior o ângulo que a gota faz com a superfície, mais hidrofóbico/oleofóbico é o substrato têxtil.

A medição dos ângulos de contacto foi realizada no equipamento *Contact Angle System OCA 20*, da *Dataphysics Instruments*, presente nas instalações do CITEVE. Este equipamento permite definir parâmetros como o volume da gota e a velocidade de libertação da mesma. A formação da gota é feita através do accionamento de um motor de alta

precisão, sendo assim possível assegurar que o volume de cada gota (3 μL) é igual ao longo dos ensaios. A imagem da gota formada sobre a superfície do substrato têxtil é adquirida através de uma câmara de CCD de alta velocidade, que é parte integrante do equipamento, nomeadamente *High Speed Camera HS3*. Para a aquisição das imagens foi utilizada uma resolução de 768×576 pixéis com frequência de imagem de 90 imagens por segundo. A seringa usada é da marca *Hamilton Microliter* com capacidade de 500 μL , e as agulhas utilizadas são também da marca *Hamilton* com 51 mm de comprimento, 0,26 mm de diâmetro interno e 0,52 mm de diâmetro externo.

Em cada amostra colocou-se, entre 5 a 10 gotas de água/óleo e mediu-se os respectivos ângulos de contacto.

3.3.4 Teste de retardância à chama

Para avaliar a resistência à chama dos substratos têxteis foi realizado o teste da chama, que mede as propriedades de propagação da chama em provetes orientados verticalmente. Este teste é regulado pela norma NPEN6941:2005, no entanto as medidas das amostras sujeitas ao teste da chama, foram reduzidas para cerca de $\frac{1}{4}$ das medidas tabeladas na norma.

De modo a garantir as mesmas condições em todos os provetes, estes foram colocados na estufa a uma temperatura de 60°C durante 1 hora, e posteriormente arrefecidos à temperatura ambiente durante 10 minutos.

Para a realização do teste da chama, as amostras foram cortadas e marcadas conforme se apresenta na Figura 3, colocadas na vertical e foi medido o tempo que a amostra demora a queimar desde a base até à primeira marca (55 mm).

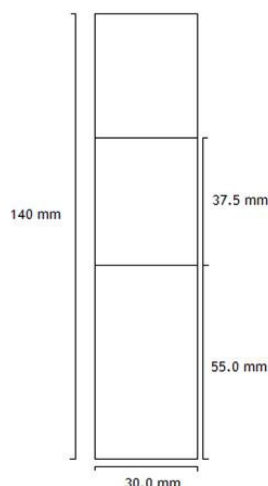


Figura 3 – Esquema representativo das amostras sujeitas ao teste da chama

3.3.5 Teste de solidez do acabamento à lavagem

Lavagem tipo 1

Para avaliar a solidez à lavagem do acabamento, foi realizada uma lavagem simples, isto é, os provetes foram lavados em água, a uma temperatura de 60°C e em constante agitação, durante 3 horas.

Após a lavagem, os provetes foram colocados a secar na estufa a uma temperatura de 60°C durante cerca de 1 hora, até estarem completamente secos. De seguida colocou-se os provetes no exsiccador, até estes arrefecerem para que não absorvam humidade enquanto estão a elevadas temperaturas.

Após estarem secos e à temperatura ambiente, repetiu-se os testes de caracterização nestes provetes, para posterior comparação com os resultados obtidos antes da lavagem.

Lavagem tipo 2

Esta lavagem foi realizada no dispositivo mecânico *Mathis Labomat BFA* da *Werner Mathis AG* existente na Unidade Tecnológica de Tinturaria, Estamparia e Acabamentos do CITEVE.

Foram realizados 5 ciclos de lavagem em que cada ciclo de lavagem possui as seguintes condições:

- Duração de 30 minutos a uma temperatura de 40 °C com gradiente térmico de 3,5°C/min;
- Relação de banho 1:20;
- 4 g/L de detergente padrão sem braqueador óptico;
- Velocidade de lavagem de 20 rpm;
- Presença de uma esfera metálica por cada 100 mL de banho, para simular a abrasão mecânica.

No final da lavagem, os provetes foram enxaguados em água e colocados a secar à temperatura ambiente.

4 Descrição técnica e discussão de resultados

Este capítulo encontra-se subdividido em diferentes secções, consoante o objectivo do trabalho, isto é, a divisão foi efectuada tendo em conta o tipo de funcionalidade que foi desenvolvida nos substratos têxteis.

4.1 Promoção de características hidrofóbicas e oleofóbicas em algodão

De modo a conferir características hidrofóbicas ao algodão, utilizando fotopolimerização, foram efectuadas diferentes experiências, nomeadamente a realização de fotopolimerização radicalar e fotopolimerização catiónica. De seguida são apresentados os resultados relativos a cada um dos métodos.

4.1.1 Fotopolimerização radicalar

Usando a fotopolimerização radicalar foram desenvolvidas várias formulações até se obterem os resultados desejados. Como seria bastante exaustivo descrever todas as formulações testadas, serão apresentadas neste capítulo apenas os melhores e mais importantes resultados obtidos.

Formulação 1

A formulação 1 é constituída por um fotoiniciador, um monómero e um solvente e encontra-se descrita abaixo. Os provetes foram impregnados e consolidados com a formulação 1, tal como descrito no capítulo Materiais e métodos, utilizando um tempo de fotopolimerização de 360 segundos.

- 0,5% Fotoiniciador 1
- 10% Solvente 1
- 89,5% Monómero 1

O ângulo de contacto da água com o substrato não funcionalizado, não é possível de ser medido, já que o algodão é completamente hidrofílico considerando-se por isso, o ângulo de contacto do substrato não funcionalizado com a água igual a zero.

Na Figura 4 pode observar-se que, com a formulação 1 conseguiu-se conferir características hidrofóbicas ao algodão, já que se obtiveram ângulos de contacto bastante elevados e, tendo em conta o desvio padrão, mesmo depois da lavagem estes se mantêm elevados e aproximadamente iguais.

No entanto, através do valor do desvio padrão, é facilmente perceptível que a hidrofobicidade é bastante heterogénea, isto é, existem zonas do provete bastante hidrofóbicas e outras zonas bastante hidrofílicas.

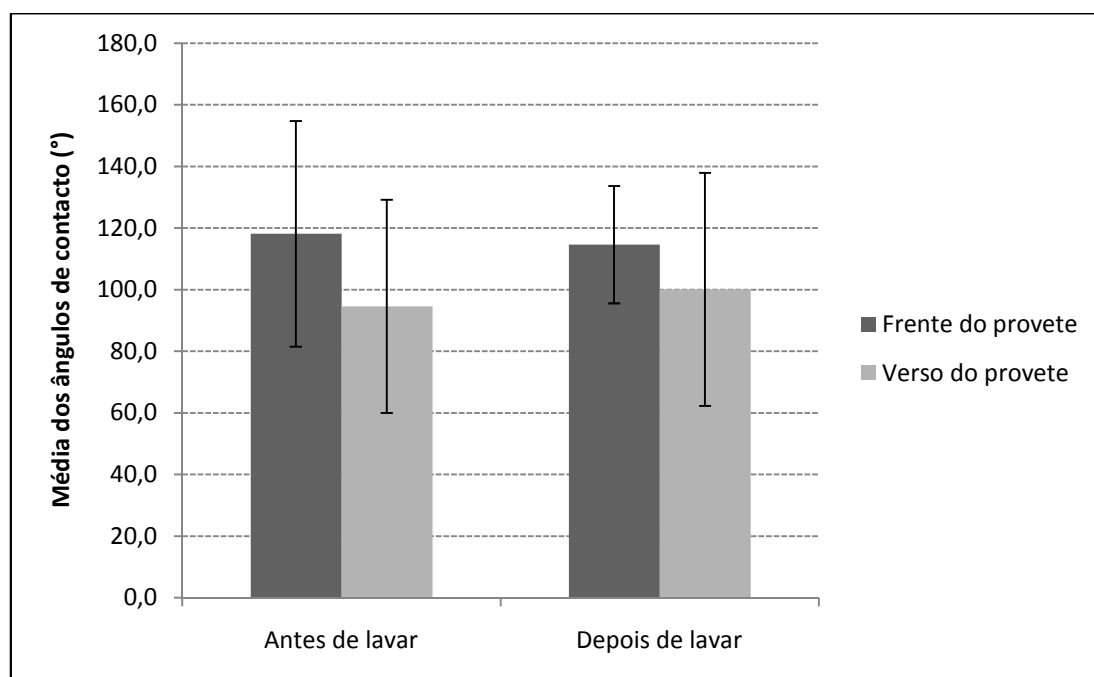


Figura 4 – Média dos ângulos de contacto da água com os provetes de algodão contendo a formulação 1

A hidrofobicidade na parte da frente do provete é ligeiramente maior do que no verso do provete, sendo muito próxima pois, apesar de a aplicação ser realizada apenas de um lado do provete, o propanol faz com que a formulação se espalhe e seja absorvida mais facilmente pelas fibras do algodão.

Relativamente à oleofobicidade, considera-se que a formulação 1 não confere repelência ao óleo, já que a média dos ângulos de contacto do óleo com o substrato não funcionalizado é aproximadamente 16,8 (Figura 5).

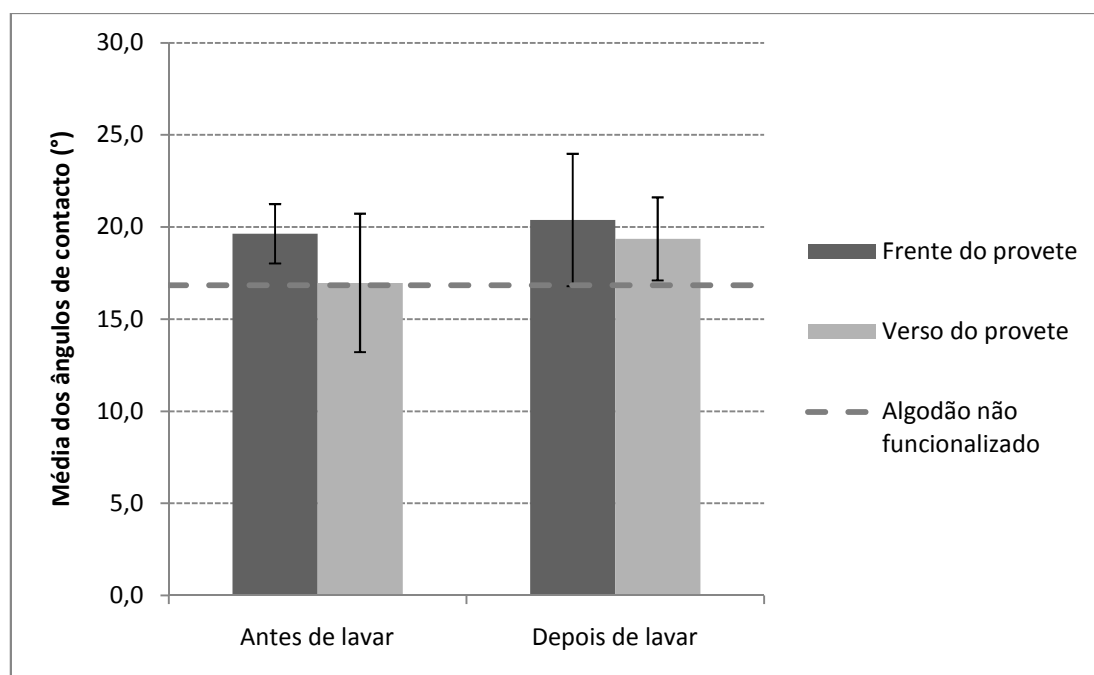


Figura 5 - Média dos ângulos de contacto do óleo com os provetes de algodão contendo a formulação 1

Formulação 2

Devido à elevada heterogeneidade que a formulação 1 apresentou relativamente aos ângulos de contacto e também devido à inexistência de oleofobicidade, foi adicionado um agente repelente na formulação 2. Tendo como base a formulação 2, fez-se variar a percentagem mássica de cada um dos seus componentes, preparando-se as formulações 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, etc. A formulação 2 encontra-se descrita abaixo, onde estão referenciadas quais as gamas de concentrações usadas nas várias formulações preparadas.

- 3% - 4% Fotoiniciador 2
- 55% - 25% Solvente 1
- 67% - 86% Monómero 1
- 5% Agente repelente 2

Os provetes que contêm as formulações que têm como base a formulação 2, foram expostos a luz UV durante 180 segundos. Devido ao elevado número de formulações preparadas, foram produzidas várias amostras. No entanto, na Figura 6 são apenas representados alguns dos resultados obtidos relativamente à medição dos ângulos de contacto com a água, na parte da frente dos provetes, antes e depois de uma lavagem do tipo 1.

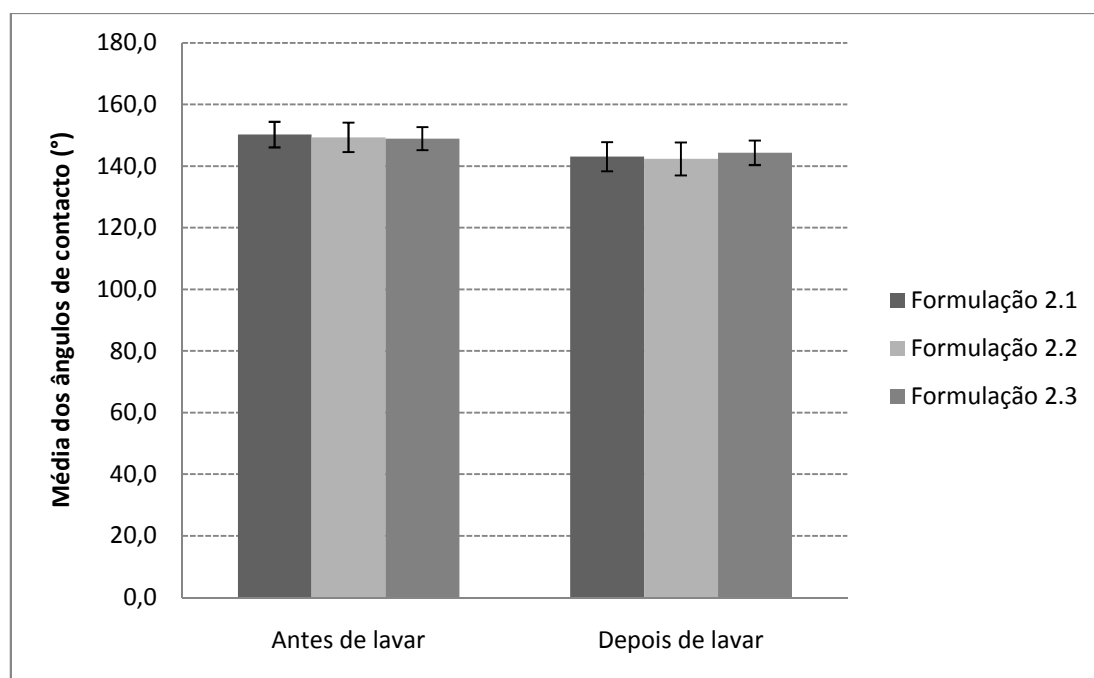


Figura 6 – Média dos ângulos de contacto com a água dos provetes que contêm a formulação 2

Com estas formulações conseguiu obter-se ângulos de contacto com a água bastante elevados, sendo os provetes bastante homogêneos e resistentes à lavagem, já que a diminuição dos valores dos ângulos de contacto é muito reduzida. A diminuição da hidrofobicidade depois da lavagem deve-se à remoção de agente repelente e de monómero que não se encontrava curado, e que por isso não estava ligado às fibras do algodão.

Através da realização do TRO, observou-se a existência de alguma oleofobicidade e para além disso, os provetes contendo esta formulação apresentam um toque agradável e uma cor uniforme, antes e depois de lavar.

Análise DOE - *Design of Experiments*

Atendendo aos resultados positivos obtidos com a formulação 2, tentou otimizar-se a formulação, reduzindo os componentes mais dispendiosos da formulação, de forma a minimizar o seu custo, mantendo um bom desempenho. Nesse sentido, foram realizados estudos prévios sobre o efeito da redução do agente repelente utilizado, obtendo-se resultados bastante promissores com uma quantidade bastante reduzida de agente repelente, assim como com uma baixa percentagem de solvente.

Através de estudos prévios realizados, estabeleceram-se limites para as percentagens mássicas dos componentes e para o tempo de fotopolimerização. Estes limites são enunciados na Tabela 4.

Desse modo, utilizando a ferramenta estatística DOE - *Design of Experiments*, foram realizados 21 ensaios, distribuídos em dois blocos, nos quais se variou, de uma forma

aleatória definida pelo programa, mas dentro do intervalo pré definido, as percentagens mássicas de alguns dos componentes da formulação 2 e o tempo de fotopolimerização. Na Tabela 5 são apresentados os dados obtidos através do DOE para a realização das experiências, de modo a otimizar a formulação 2 e o tempo de fotopolimerização.

Tabela 4 – Restrições estabelecidas na análise DOE

	Limite mínimo	Limite máximo
Fotoiniciador 2	0,5%	4%
Solvente 1	3%	10%
Agente repelente 2	1%	5%
Tempo de fotopolimerização	90 Segundos	360 Segundos
Monómero 1	88%	

Em todas as experiencias realizadas, foi medido o ângulo de contacto com a água e com o óleo, nos provetes antes e depois de uma lavagem do tipo 1, tanto na parte da frente do provete como no verso do mesmo.

Após a concretização de todas as experiências e da análise de todos os resultados obtidos através dos testes de caracterização, foram introduzidos os resultados mais relevantes na folha de análise DOE nomeadamente, a resposta 1 (Tabela 5). A resposta 1 consiste no ângulo de contacto com a água antes de lavar, na parte da frente do provete, e o seu respectivo desvio padrão.

Os restantes resultados não foram possíveis de modelizar devido aos elevados desvios padrões registados nas medições, mas são apresentados sobre a forma de tabela no Anexo B- Caracterização do substrato: medição de ângulos de contacto.

Como algumas das experiências realizadas eram semelhantes, isto é, eram repetidas, concluiu-se que o método de impregnação não é uniforme, pois os resultados variam bastante entre si. Isto deve-se ao facto da impregnação ser realizada por spray manual o que não garante que as condições sejam exactamente iguais de experiência para experiência (consultar Anexo B- Caracterização do substrato: medição de ângulos de contacto).

Tabela 5 – Dados definidos pela ferramenta estatística DOE – *Design of Experiments* e resultados obtidos.

Run	Bloco	Agente repelente2 (%)	Fotoiniciador2 (%)	Solvente1 (%)	Monômero1 (%)	Tempo de fotopolimerização (s)	Resposta 1	Desvio padrão
1	1	1,0	4,0	7,0	88,0	360,0	133,6	5,7
2	1	1,0	4,0	7,0	88,0	360,0	132,7	13,1
3	1	1,3	0,7	10,0	88,0	90,0	142,2	5,0
4	1	1,3	0,7	10,0	88,0	90,0	142,6	3,2
5	1	3,2	0,5	8,3	88,0	225,0	150,3	6,9
6	1	5,0	4,0	3,0	88,0	90,0	142,6	3,2
7	1	3,9	2,1	6,0	88,0	360,0	133,1	3,9
8	1	3,2	0,5	8,3	88,0	360,0	147,5	4,2
9	1	1,0	4,0	7,0	88,0	157,5	143,7	5,4
10	1	5,0	4,0	3,0	88,0	225,0	144,1	5,5
11	1	5,0	4,0	3,0	88,0	90,0	146,5	4,0
12	2	5,0	0,5	6,5	88,0	90,0	136,0	7,7
13	2	5,0	0,5	6,5	88,0	90,0	134,5	11,1
14	2	1,0	1,0	10,0	88,0	360,0	145,0	4,9
15	2	5,0	4,0	3,0	88,0	360,0	141,8	4,0
16	2	1,5	0,5	10,0	88,0	225,0	146,6	6,0
17	2	2,7	2,0	7,3	88,0	225,0	128,3	5,7
18	2	5,0	0,5	6,5	88,0	360,0	139,6	3,7
19	2	3,0	4,0	5,0	88,0	225,0	134,2	4,4
20	2	1,0	1,0	10,0	88,0	360,0	151,1	5,4
21	2	1,0	4,0	7,0	88,0	90,0	146,5	4,9

Após a modelização dos resultados obtidos, através da ferramenta DOE, obteve-se um modelo polinomial de grau 3, para melhor representar os valores obtidos. A equação obtida, em termos de factores codificados, é a seguinte:

$$Y = A + B + C + AB + BC + ABD + ACD \text{ com } R^2=0,9 \quad \text{Equação 1}$$

Neste modelo a letra A representa o Agente repelente 2, B o fotoiniciador 2, C representa o solvente 1 e D o tempo de fotopolimerização.

Na Figura 7 estão representados os valores previstos pelo programa em função dos valores obtidos nas experiências. Este gráfico permite confirmar o modelo pressuposto pelo programa, uma vez que estes valores se aproximam da linha recta.

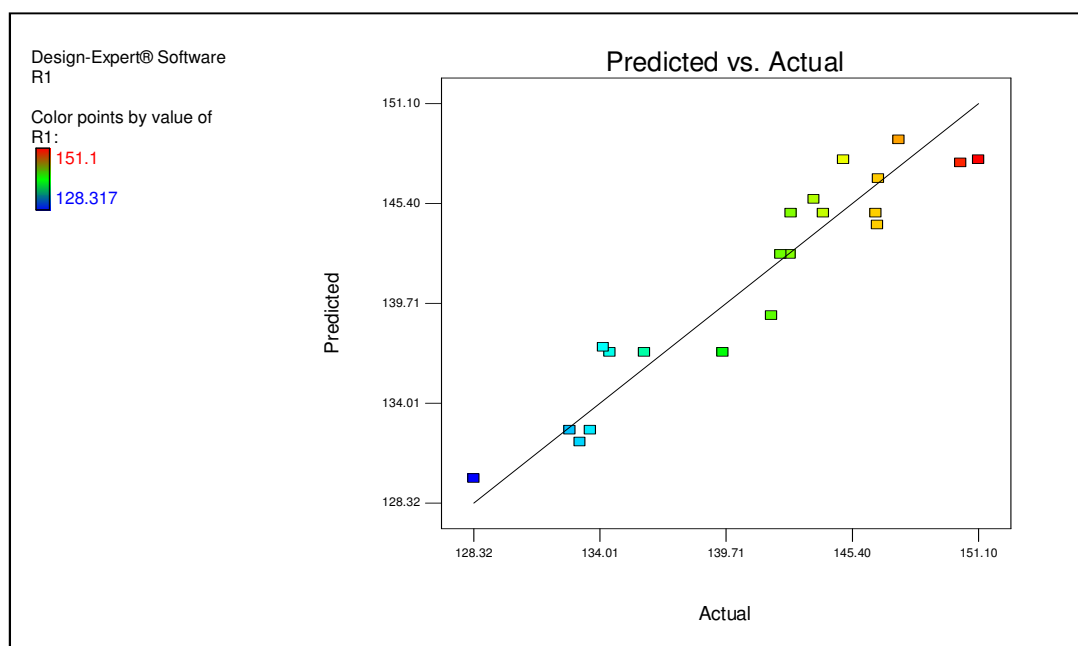


Figura 7 – Distribuição dos resultados em função dos valores previstos

Através do programa foi possível obter diagramas ternários que elucidam o comportamento da formulação ao longo do tempo de cura, isto é, variando o tempo de cura é perceptível quais os factores mais importantes, na obtenção de elevados ângulos de contacto. Nestas figuras os ângulos de contacto mais elevados estão representados por cores mais quentes (vermelho) enquanto que os ângulos de contacto mais baixos estão representados por cores mais frias (azul). Nestes diagramas, os valores limites de concentrações dos componentes da formulação são os valores já apresentados na Tabela 4.

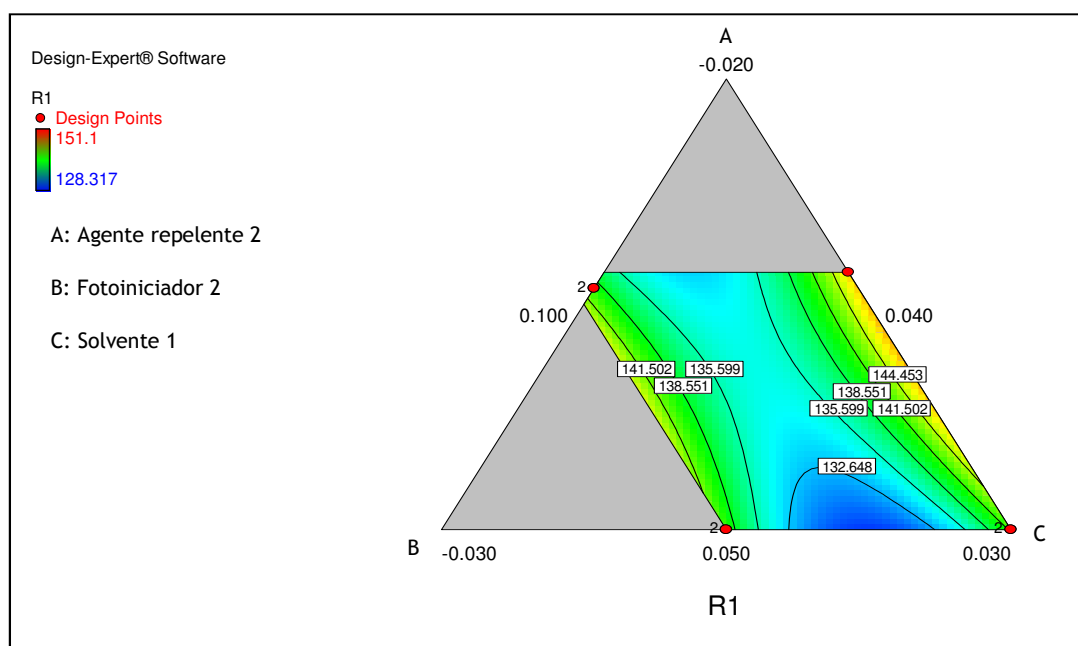


Figura 8 – Representação dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 90 segundos.

Através da Figura 8 pode-se concluir que para um tempo de fotopolimerização baixo, é necessária a existência de uma maior quantidade de fotoiniciador para que se obtenham ângulos de contacto mais elevados. O que significa que, como o tempo de cura é muito baixo, é necessária a presença de mais radicais livres, o que implica a necessidade de uma maior quantidade de fotoiniciador, para que a polimerização se dê o mais completamente possível, e desse modo se consiga obter um valor elevado de ângulo de contacto.

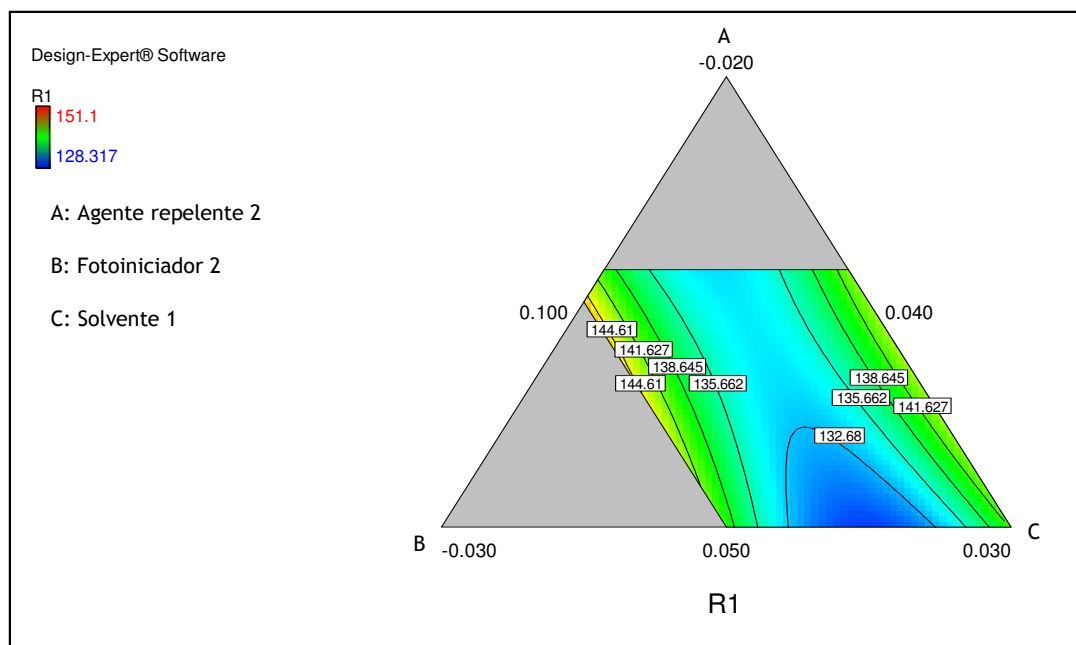


Figura 9 - Representação dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 150 segundos.

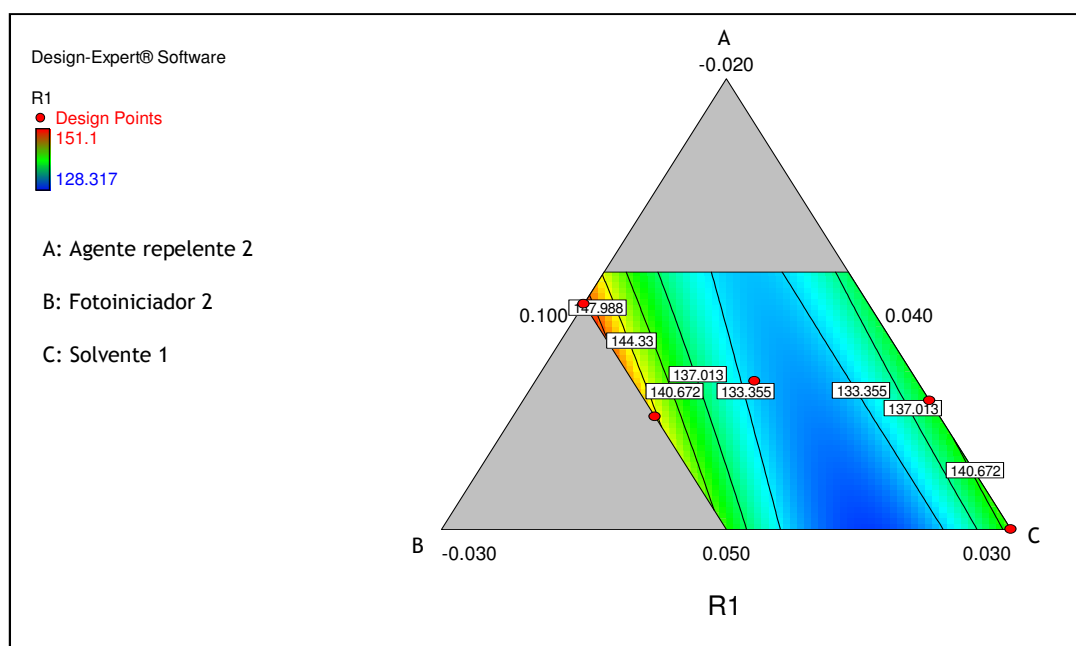


Figura 10 - Representação dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 225 segundos.

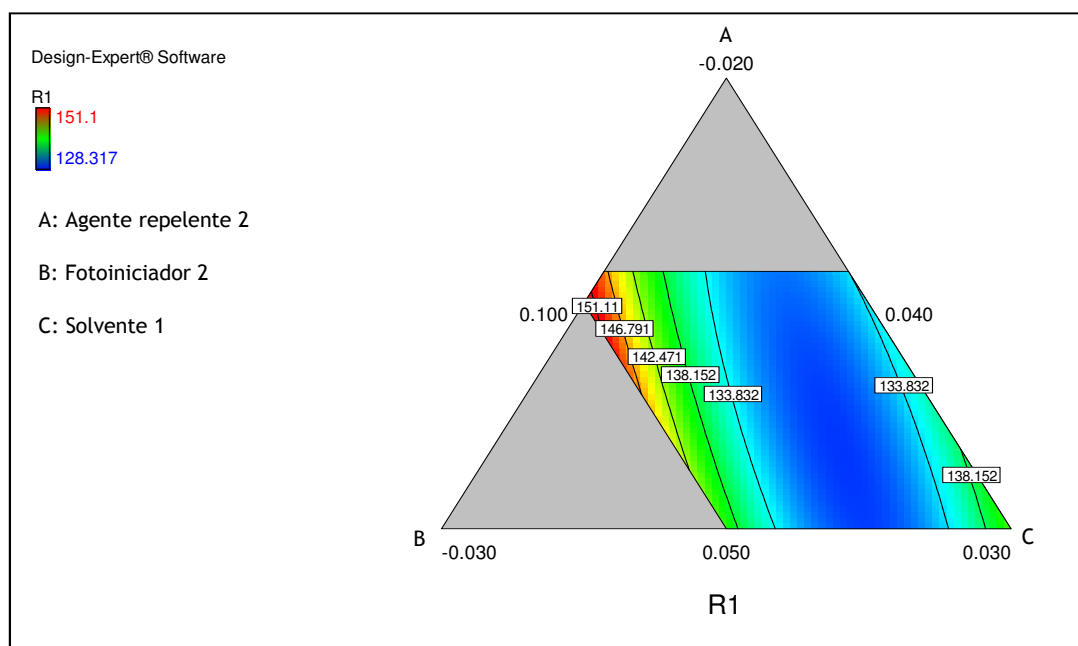


Figura 11 - Representação dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 295 segundos.

Para tempos de cura médios (Figura 9, Figura 10 e Figura 11) observa-se que para obter ângulos de contacto mais elevados é necessário, ou uma quantidade razoável de fotoiniciador ou então uma quantidade mais elevada de solvente. O solvente vai fazer com que a formulação se espalhe pelo tecido, arrastando o monómero e fazendo com que o fluoropolímero fique mais na superfície do substrato.

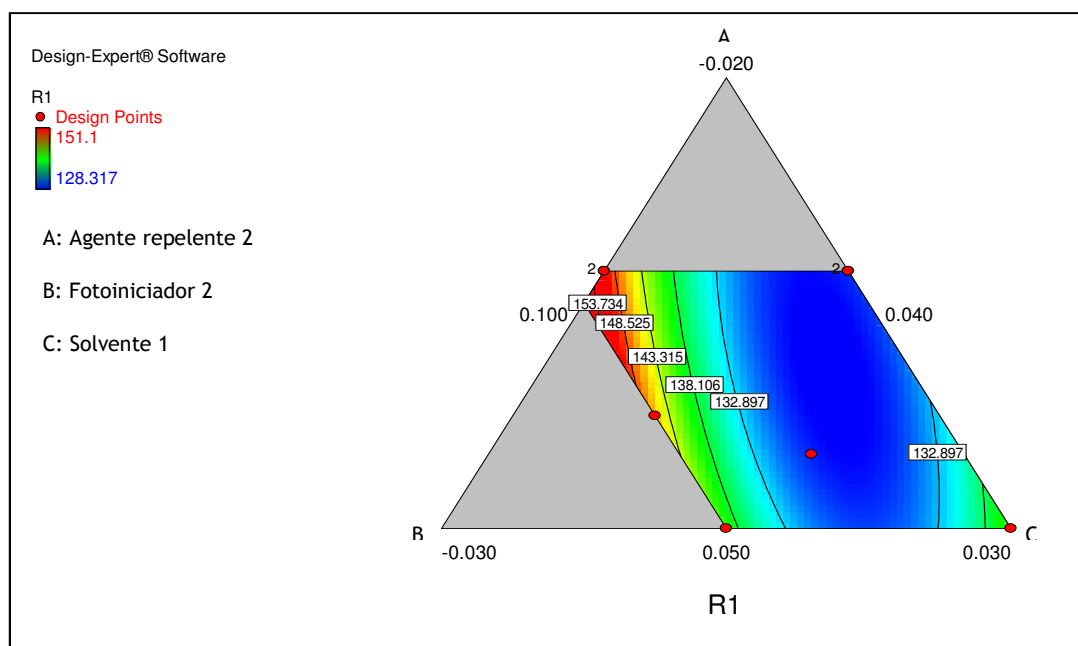


Figura 12 - Representação dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 360 segundos.

Através da análise dos vários gráficos observa-se que quanto maior o tempo de cura, mais elevados são os ângulos de contacto obtidos. Este facto verifica-se mesmo para concentrações mais baixas de fotoiniciador. A quantidade de solvente é também bastante importante na obtenção de elevados ângulos de contacto, pelos motivos já explicados acima.

Este estudo foi bastante importante para compreender, que é apenas necessária uma quantidade muito baixa (entre 1% a 5%) de agente repelente (fluoropolímero), para obter ângulos de contacto bastante elevados, já próximos da super-hidrofobicidade, sendo apenas necessário variar alguns dos restantes factores, como o tempo de fotopolimerização, concentração de fotoiniciador ou de solvente.

Fazendo um zoom na Figura 12, ao local onde se encontram os ângulos de contacto mais elevados, foi possível obter as concentrações da formulação “óptima”, isto é, a formulação, que segundo o programa, vai fazer com que se obtenham ângulos de contacto mais elevados.

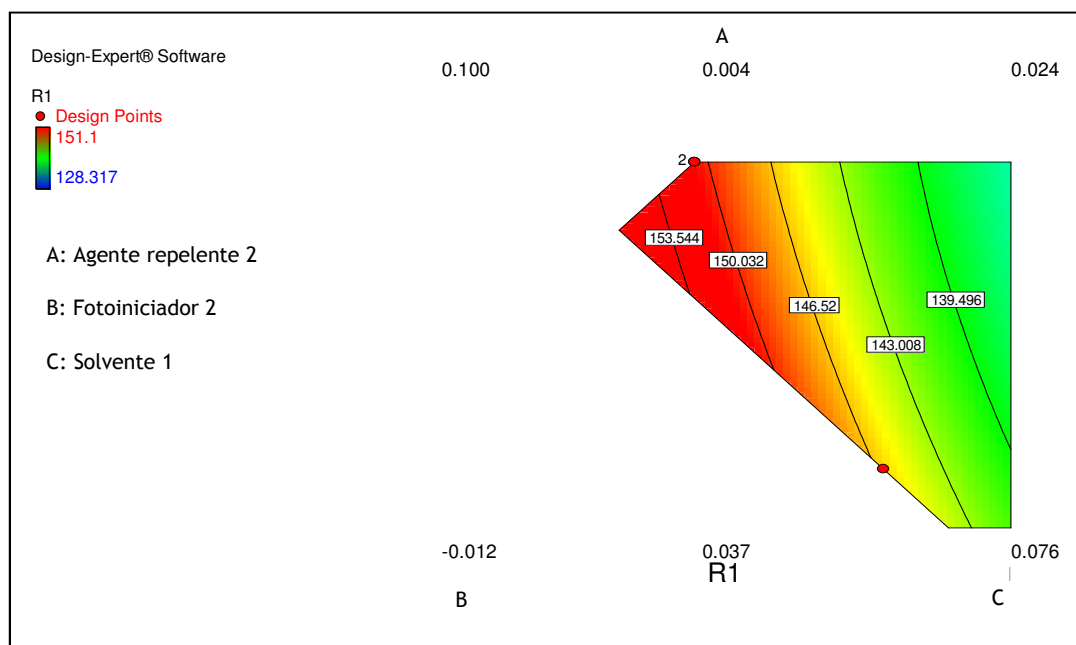


Figura 13 - Representação a uma escala aumentada dos resultados obtidos com tempo de fotopolimerização de 360 segundos.

Formulação “óptima”

- 0,5% Fotoiniciador 2
- 10% Solvente 1
- 88% Monómero 1
- 1,5% Agente repelente 2

Atendendo às previsões do programa, foi realizada a formulação considerada “óptima” efectuando fotopolimerização durante 360 segundos, com o objectivo de comprovar os resultados obtidos com o DOE. Foi medido o ângulo de contacto dos provetes com a água e o óleo, na parte da frente e no verso do mesmo. Estas medições foram efectuadas antes de lavar, depois de uma lavagem do tipo 1 e também depois de uma lavagem do tipo 1 intensiva, isto é, durante 6 horas.

Os resultados obtidos mostram que a formulação “óptima” consegue conferir uma elevada hidro e oleofobicidade ao algodão pois os ângulos de contacto obtidos são bastante altos. No entanto, o ângulo de contacto com a água previsto pelo DOE era mais elevado do que o obtido, o que mais uma vez confirma o facto do método de impregnação não ser 100% eficaz e tornar o processo pouco repetível.

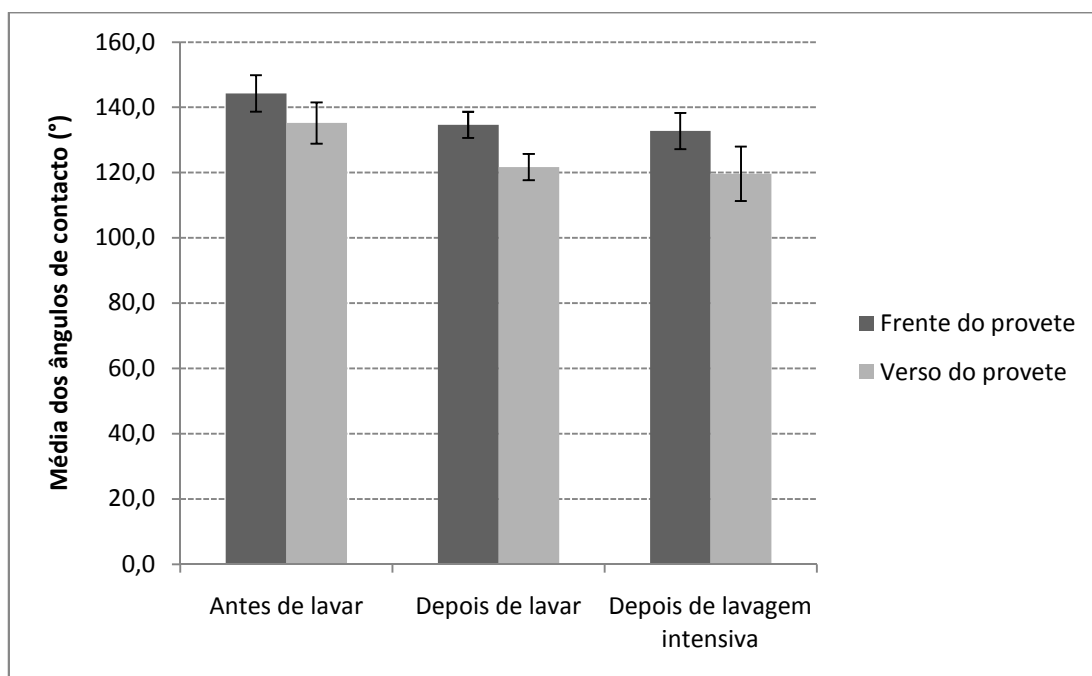


Figura 14 – Média dos ângulos de contacto com a água dos provetes contendo a formulação “óptima”.

Através da Figura 14 pode se observar que, estes provetes apresentam uma elevada hidrofobicidade e uma boa solidez à lavagem. Na primeira lavagem há uma diminuição dos ângulos de contacto, que se deve ao facto de o monómero que se encontra na superfície do substrato, mas que não está ligado às fibras do algodão, ser facilmente removido com a lavagem. Após a realização da segunda lavagem já não se verifica uma diminuição do valor dos ângulos de contacto, pois apenas resta o polímero que se encontra ligado às fibras do algodão, que é resistente a uma lavagem intensiva. Desse modo, espera-se que esta funcionalidade proporcionada por fotopolimerização, seja resistente a vários ciclos de lavagem.

Relativamente à diferença de ângulos de contacto entre a frente do provete e o verso do mesmo, esta deve-se à impregnação, pois como o spray é realizado apenas na parte da frente do provete, apesar de haver migração da formulação graças ao solvente, esta encontra-se mais concentrada na superfície onde é aplicada.

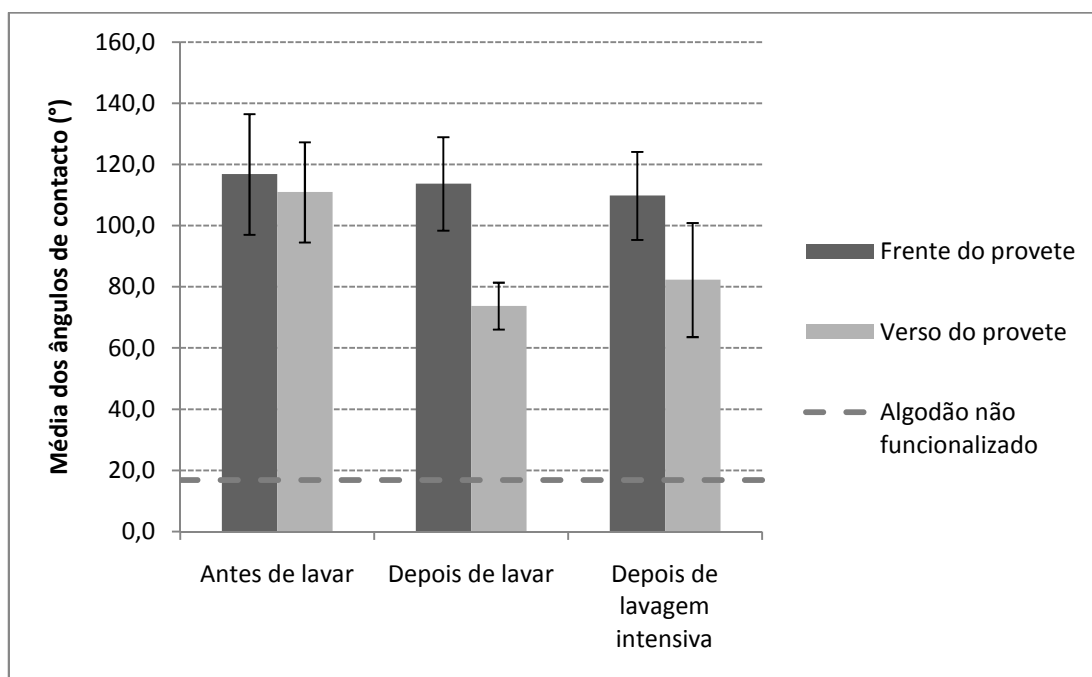


Figura 15 - Média dos ângulos de contacto com o óleo dos provetes contendo a formulação “ótima”.

A formulação “ótima” consegue conferir características oleofóbicas ao algodão já que, como se mostra na Figura 15, os ângulos de contacto obtidos são bastante superiores ao ângulo de contacto com o óleo do substrato não funcionalizado. Estes provetes apresentam também bastante solidez à lavagem, sendo a diminuição dos ângulos de contacto na primeira lavagem e na lavagem intensiva, muito reduzida.

No verso dos provetes a diminuição dos ângulos de contacto com o óleo, depois da lavagem, deve-se ao facto de o monómero que migrou para o verso do provete, não estar ligado às fibras do algodão, já que a luz UV não incide directamente no verso do provete, o que faz com que a polimerização não se dê completamente.

Estes provetes apresentam uma elevada heterogeneidade, uma vez que os ângulos de contacto com o óleo variam bastante de zona para zona do tecido, existindo zonas muito mais oleofóbicas do que outras.

Todos os provetes realizados com esta formulação apresentam um toque agradável e uma cor uniforme, mesmo depois da lavagem.

4.1.2 Fotopolimerização catiónica

A fotopolimerização catiónica é inibida pela presença de água, no entanto como as formulações utilizadas não contêm água, esta técnica torna-se vantajosa, na medida em que não necessita de um ambiente de cura inerte, fazendo com que os custos associados diminuam drasticamente.

Formulação 3

- 2% Fotoiniciador 3
- 88% Monómero 5
- 10% Monómero 6

A formulação 3 é composta por um fotoiniciador e por dois monómeros que contêm o grupo epóxido, recomendado para fotopolimerização catiónica.

Inicialmente, determinou-se que a formulação 3 fotopolimeriza com luz UV. Para isso, aplicou-se a formulação 3 sobre uma lamela de vidro e fez-se incidir luz UV durante 360 segundos. Verificou-se a formação de uma película sobre a lamela de vidro, o que significa que existiu polimerização da formulação.

Formulação 4

- 2% Fotoiniciador 3
- 76% - 88% Monómero 5
- 0% - 10% Monómero 6
- 5% - 10% Agente repelente 2
- 0% - 10% Solvente 1

Já que a formulação 3 fotopolimeriza, acrescentou-se a esta formulação um agente repelente, no entanto esta formulação (formulação 4) não era homogênea, distinguindo-se duas fases. Aplicou-se a formulação em algodão e fez-se incidir luz UV durante 360 segundos. Realizando TRA verificou-se que com esta formulação o substrato apresentava-se completamente hidrofílico. Para tentar alterar este resultado, aumentou-se a concentração de agente repelente (formulação 4), o que se mostrou ineficaz na obtenção de propriedades hidrofóbicas.

Como os resultados obtidos não foram positivos, e porque as formulações anteriores se mostraram muito heterogêneas, sendo visíveis duas fases distintas, acrescentou-se propanol. No entanto, mesmo utilizando solvente, notava-se que a solução não era totalmente homogênea, mas já não se distinguiam duas fases.

Formulação 5

- 2% Fotoiniciador 3
- 78% Monómero 5
- 10% Solvente 1
- 10% Agente repelente 1

Por fim, alterou-se o agente repelente usado, substituindo-se o agente repelente 2 pelo agente repelente 1, que também não produziu o efeito desejado, isto é, não conferiu características hidrofóbicas ao algodão (formulação 5).

4.2 Promoção de características hidrofílicas em poliolefinas

Para funcionalizar as poliolefinas, de modo a conferir características hidrofílicas, foram utilizados dois métodos de fotopolimerização, nomeadamente, fotopolimerização radicalar e fotopolimerização catiónica. De seguida são apresentados os resultados referentes aos dois métodos.

4.2.1 Fotopolimerização radicalar

O presente trabalho consistiu em conferir características hidrofílicas a poliolefinas, por esse motivo, foram desenvolvidas várias formulações de forma a satisfazer vários critérios, nomeadamente: boa adesão à poliolefina, bom espalhamento, características hidrofílicas e ausência de alteração de cor. Pelos motivos referidos no capítulo anterior, serão apenas apresentados os resultados mais promissores.

Formulação 6

- 5% Fotoiniciador 4
- 5% - 30% Monómero 1
- 10% - 25% Monómero 13
- 40% - 55% Monómero 14
- 15% -25% Solvente 1

Os reagentes usados na formulação exercem diferentes, mas importantes, funções. O monómero 14 promove a hidrofilicidade, o monómero 13 estimula a adesão da formulação à poliolefina, o solvente 1 fomenta o espalhamento da formulação sobre a superfície do substrato, o monómero 1 funciona como matriz polimérica e o fotoiniciador é adequado para os monómeros em questão assim como para a luz UV.

A formulação 6 foi aplicada em poliolefinas através de um método manual, mas similar a uma aplicação por raclagem, e realizou-se fotopolimerização com diferentes tempos,

concluindo-se que 300 segundos são suficientes para haver polimerização completa. Para além disso, após vários testes determinou-se que a quantidade mínima de monómero 14 necessária para obter alguma hidrofiliabilidade era de 50%.

Verificou-se que esta formulação possuía boa adesão nas poliolefinas e através do TRA observou-se que conferia características hidrofílicas. No entanto, mesmo contendo o solvente 1 para promover o espalhamento da formulação sobre a superfície da poliolefina, este objectivo não era completamente alcançado.

Formulação 7

- 5% Fotoiniciador 4
- 2% - 5% Monómero 1
- 20% Monómero 13
- 70% - 73% Monómero 14

Pelo motivo enunciado, e porque um aumento da quantidade do solvente 1 não trouxe melhorias, surgiu a necessidade de usar uma poliolefina com pré-tratamento plasma para que a tensão superficial do substrato aumente e, conseqüentemente, o ângulo de contacto da poliolefina fosse temporariamente mais baixo e a aplicação das formulações tivesse uma qualidade superior. Assim, com uma poliolefina com ângulo de contacto médio de 73,7° e usando uma formulação livre de solventes (formulação 7), conseguiu obter-se um espalhamento perfeito, uniformidade de cor e textura, uma boa adesão, uma boa resistência à abrasão e principalmente um aumento da hidrofiliabilidade.

Mediu-se os ângulos de contacto dos provetes realizados com poliolefinas sujeitas a pré-tratamento plasma com a formulação livre de solvente (Figura 16). Como se pode observar, o ângulo de contacto da poliolefina funcionalizada é bastante mais baixo do que a poliolefina simples, no entanto depois de se efectuar uma lavagem do tipo 1, o ângulo de contacto da poliolefina funcionalizada aumenta, estando próximo do ângulo de contacto obtido apenas com o pré-tratamento plasma. Por esse motivo, concluiu-se que a formulação aplicada confere características hidrofílicas mas, no entanto, não é resistente à lavagem.

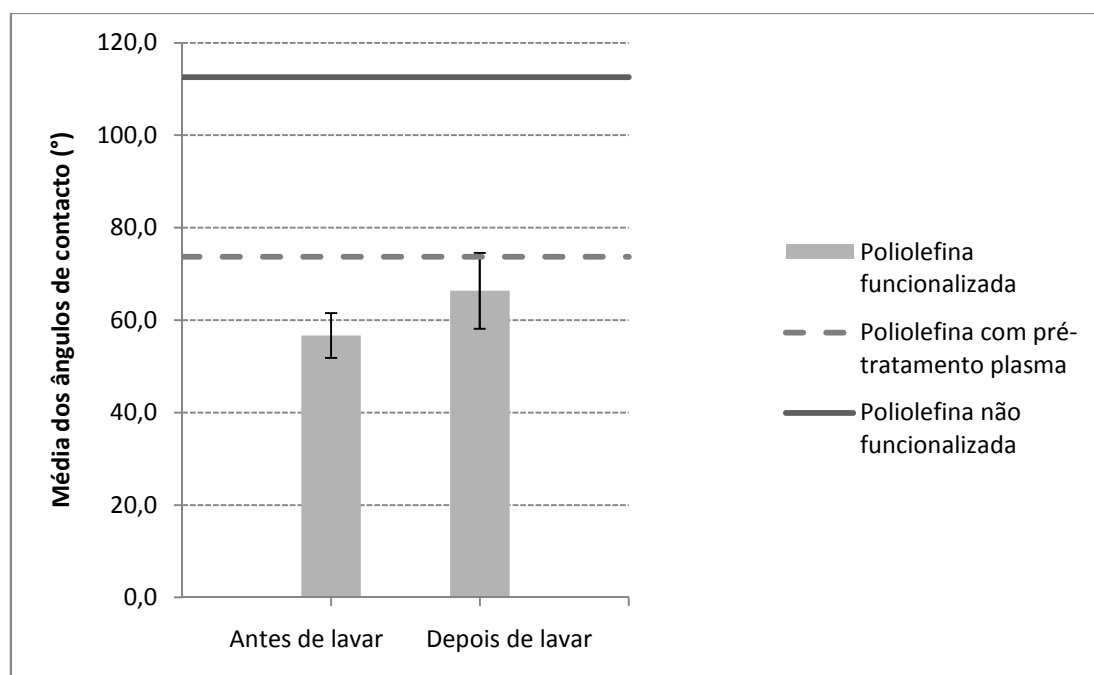


Figura 16 - Média dos ângulos de contacto com a água da poliolefina não funcionalizada, poliolefina funcionalizada e poliolefina com pré-tratamento plasma

4.2.2 Fotopolimerização catiónica

O estudo realizado com poliolefinas utilizando fotopolimerização catiónica foi bastante conciso, existindo apenas alguns estudos preliminares relativos a este tema.

Uma vez que já se tinha observado que a formulação 3 fotopolimeriza sob a luz UV, aplicou-se esta formulação sobre a superfície da poliolefina e efectuou-se fotopolimerização durante 360 segundos. No entanto, realizando o TRA, não se observou nenhuma alteração na hidrofiliabilidade da poliolefina e, para além disso, esta formulação não possui uma boa adesão à superfície da poliolefina, já que a película formada era facilmente removível com o toque.

Realizou-se também a formulação descrita abaixo (formulação 8) e aplicou-se sobre a superfície da poliolefina. Estes provetes foram submetidos à luz UV durante um tempo de fotopolimerização de 360 segundos.

Formulação 8

- 2% Fotoiniciador 3
- 98% Monómero 5

Com a realização destes provetes foi possível verificar que esta formulação também não confere características hidrofílicas à poliolefina e que não existe uma boa adesão da formulação com a superfície do substrato.

Para além disso, com ambas as formulações testou-se a aplicação de quantidades baixas e elevadas de formulação, e notou-se que aplicando uma elevada quantidade de formulação não existe polimerização total, pois os provetes exibem líquido sobre a superfície.

4.3 Promoção de características ignífugas em algodão

Devido aos resultados pouco consistentes e pouco significativos e também devido à escassez de tempo, não foi realizado nenhum teste utilizando fotopolimerização catiónica. No entanto, foram fornecidos pelo CeNTI dados sobre a realização de alguns testes utilizando cura térmica, de modo a comparar com os resultados obtidos através de fotopolimerização.

4.3.1 Fotopolimerização radicalar

Formulação 9

- 25% Agente retardante de chama 1
- 71% Monómero 1
- 4% Fotoiniciador 2

Após várias tentativas para promover características ignífugas em algodão, foi preparada a formulação 9, que é composta por um agente retardante à chama, um monómero e um fotoiniciador. Esta formulação foi preparada como descrito no capítulo de materiais e métodos porém, apresenta uma enorme heterogeneidade, sendo facilmente perceptível a existência de duas fases, não sendo possível um controlo da deposição da formulação.

Foram preparados vários provetes com diferentes quantidades de formulação na superfície. Realizou-se a aplicação de provetes com 4 sprays de formulação sobre o substrato, 8 sprays e também com a aplicação de 15 sprays sobre o substrato.

Realizou-se fotopolimerização durante 360 segundos nos provetes que continham a formulação, assim como em algodão simples, isto é, fez-se apenas incidir luz UV durante 360 segundos na superfície da malha, para determinar se a luz UV exercia algum efeito sobre o tecido.

Foi realizado o teste de retardamento à chama aos vários provetes funcionalizados com a formulação 9, aos provetes que foram submetidos à luz UV e ao substrato não funcionalizado. Os resultados são apresentados na figura abaixo.

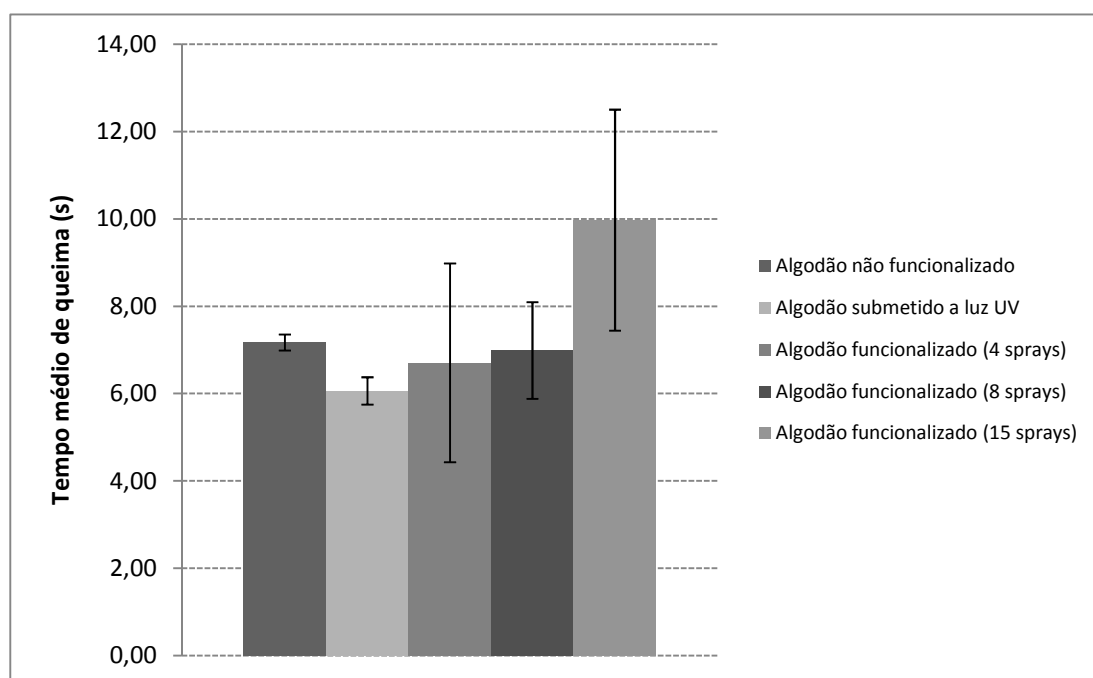


Figura 17 – Tempo médio de queima dos vários substratos

Como se pode observar através da Figura 17, o algodão quando submetido à incidência de luz UV possui um tempo de queima mais baixo do que o algodão não funcionalizado, isto deve-se ao facto de a luz UV degradar as fibras do algodão, fazendo com que estas, quando sujeitas à chama, queimem mais rapidamente.

Verifica-se também que quanto maior é a quantidade de formulação sobre o tecido, maior é o tempo de queima dos provetes. No entanto, como se pode observar pelo elevado desvio padrão, o tempo de queima das várias amostras realizadas diferiam bastante entre si, devido à heterogeneidade da solução, que faz com que algumas amostras contenham bastante retardante à chama e outras contenham uma quantidade mínima ou nula de retardante à chama.

Para verificar a resistência à lavagem foi efectuada uma lavagem do tipo 2 com 5 ciclos de lavagem, aos provetes com maior quantidade de formulação aplicada (15 sprays). Estes resultados são apresentados na Figura 18, e como se pode observar, o acabamento é resistente à lavagem, apresentando uma elevada heterogeneidade entre as amostras, tal como acontecia antes da lavagem.

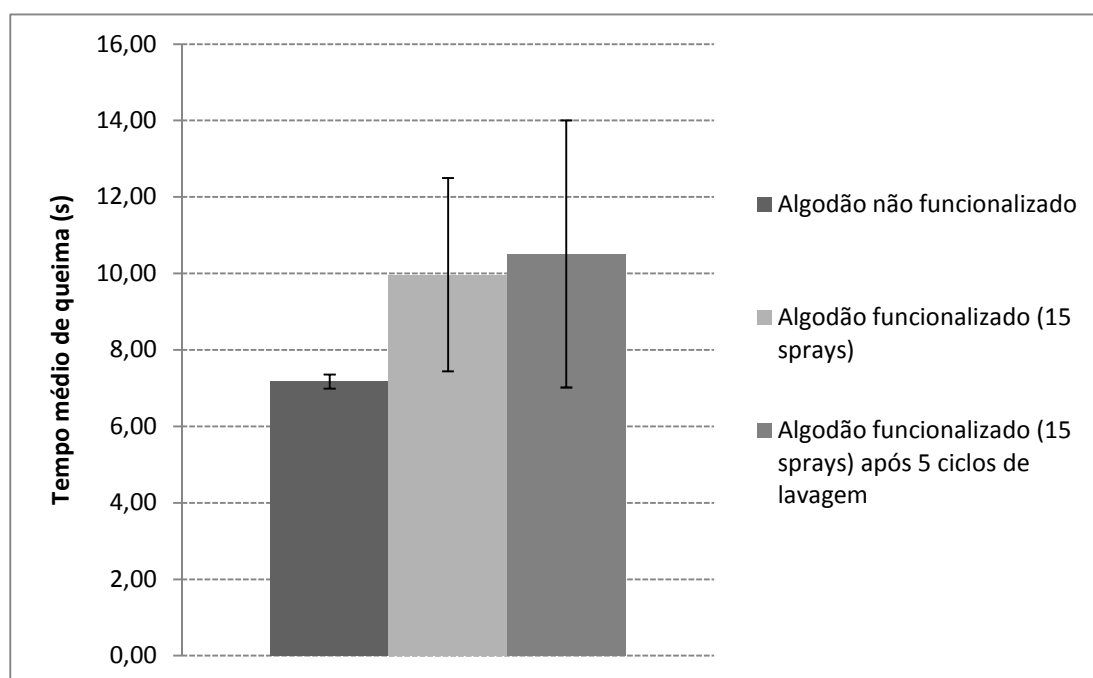


Figura 18 – Tempo médio de queima do algodão não funcionalizado, algodão funcionalizado e algodão funcionalizado depois de uma lavagem de 5 ciclos.

É de salientar que todos os provetes apresentavam um aspecto pouco uniforme e um toque duro, antes e depois da lavagem. Durante a queima dos provetes existiu libertação de fumos com cheiro intenso e desagradável, que se supõem serem tóxicos devido aos monómeros presentes na superfície do substrato, o que é um factor bastante importante a considerar nos têxteis ignífugos.

Formulação 10

- 50% Agente retardante de chama 1
- 46% Monómero 1
- 4% Fotoiniciador 2

Para alcançar um tempo de queima superior ao obtido com a formulação 9, preparou-se a formulação 10, que contém uma percentagem maior de retardante à chama. Os resultados obtidos com o teste de retardância à chama encontram-se descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Tempos de queima dos provetes funcionalizados com a formulação 10

Provete	Tempo de queima (s)
Provete A	8,72
Provete B	Não queima
Provete C	15,71

Devido à heterogeneidade da formulação, obteve-se provetes com elevadas concentrações de retardante à chama, nos quais não é possível medir o tempo de queima (provetes incombustíveis), e provetes com baixas concentrações de retardante à chama, onde o tempo de queima é muito próximo do substrato não funcionalizado.

Durante a realização do teste de retardância à chama existiu libertação de fumos com cheiro intenso e desagradável e para além disso, os provetes apresentavam-se duros ao toque.

4.3.2 Cura térmica

Neste caso, foi utilizada uma solução aquosa com o retardante de chama a 25%, e foi aplicada num substrato de algodão com pré tratamento plasma, de duas formas distintas: deposição por spray ultra-sónico e foudardagem.

Após a aplicação foi realizada uma cura térmica a 150 °C durante 5 minutos e foi realizado o teste de retardância à chama. Para além disso, realizou-se uma lavagem do tipo 2 com 5 ciclos de lavagem e efectuou-se o teste de retardância à chama depois da lavagem, para determinar a solidez do acabamento.

Na Figura 19 são apresentados os resultados obtidos, assim como a comparação com os provetes efectuados através de fotopolimerização.

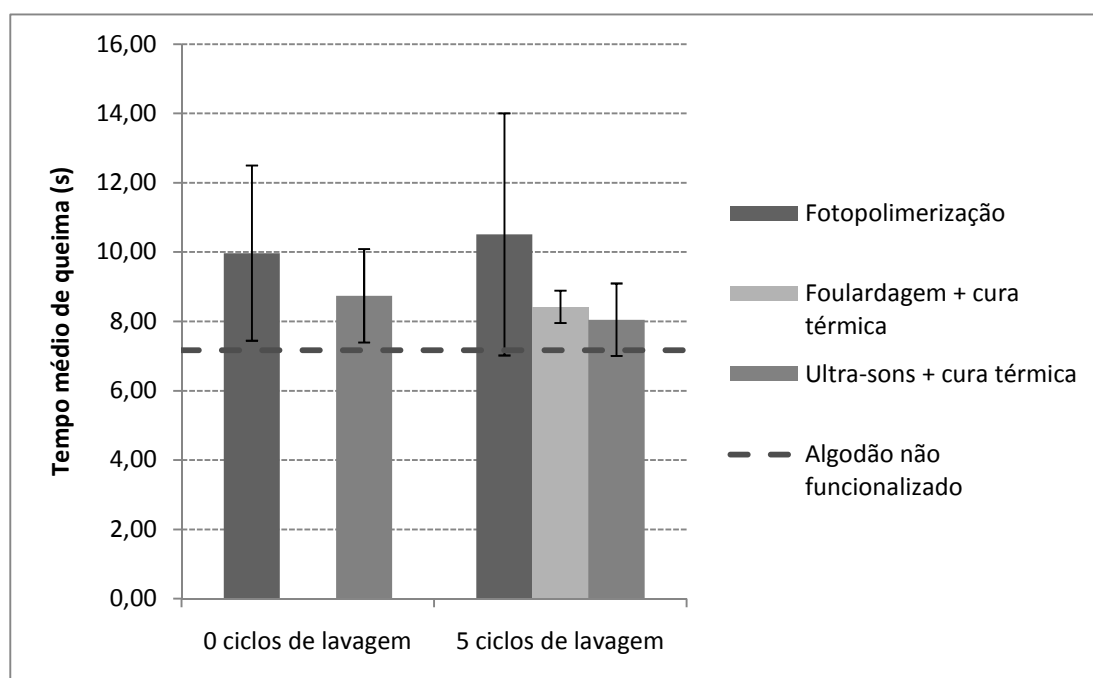


Figura 19 – Tempo médio de queima dos provetes funcionalizados por foulardagem e cura térmica, ultra-sons e cura térmica, fotopolimerização e tempo médio de queima do algodão não funcionalizado.

Os provetes impregnados por foulardagem e curados termicamente, a zero lavagens, não são susceptíveis de serem queimados, o que demonstra uma enorme eficácia deste método. Após os 5 ciclos de lavagem, estes provetes apresentam tempos de queima muito semelhantes aos obtidos por fotopolimerização, sendo estes superiores ao tempo de queima do algodão não funcionalizado.

Através da análise gráfica conclui-se que, no ciclo de lavagem zero e no ciclo de lavagem 5, os provetes onde se efectuou deposição por spray ultra-sónico seguida de cura térmica apresentam tempos de queima muito semelhantes aos efectuados por fotopolimerização.

Os provetes realizados por cura térmica apresentam uma maior uniformidade, sendo os resultados de várias amostras bastante consistentes, o que não se verifica nos provetes realizados por fotopolimerização. Para além disso, os provetes realizados por cura térmica, tanto por foulardagem como por deposição por spray ultra-sónico, apresentam um toque agradável, cor uniforme e não libertam fumos tóxicos durante a queima.

5 Conclusões

Com a realização deste projecto foi possível alcançar o objectivo proposto, no qual se pretendia o desenvolvimento de revestimentos poliméricos curáveis por luz UV.

Na promoção de características hidrofóbicas em algodão, com a formulação “óptima” composta por fotoiniciador, monómero, agente repelente e solvente, obteve-se ângulos de contactos médios acima de 140° . Concluiu-se que quanto maior o tempo de fotopolimerização, até um certo limite, maior são os ângulos de contacto obtidos e para além disso, basta uma quantidade muito baixa de fluoropolímero para se obterem ângulos de contacto elevados. O uso de solvente, em pequenas quantidades, neste tipo de formulações para aplicação em têxteis é deveras importante, já que faz com que toda a formulação se espalhe uniformemente pelo substrato têxtil. Os provetes efectuados com a formulação “óptima” possuem boa solidez à lavagem, um toque agradável e uma cor uniforme.

Relativamente à promoção de características hidrofílicas em poliolefinas, concluiu-se que é necessário o uso de poliolefinas com pré-tratamento plasma, para que a tensão superficial do substrato seja mais elevada temporariamente, e desse modo o espalhamento das formulações seja efectuado com maior perfeição. Para além disso, concluiu-se que o tempo ideal de fotopolimerização, em filmes bastante finos de polímero, é de 300 segundos. Com as formulações usadas para este objectivo, obtiveram-se resultados positivos, no entanto não se obteve uma boa solidez à lavagem.

Concluiu-se também que, a fotopolimerização catiónica não é eficaz em nenhum dos casos em que foi utilizada, já que não produziu os efeitos desejados.

Quanto à tentativa de tornar o algodão ignífugo, concluiu-se que apesar de o tempo de queima do algodão funcionalizado por luz UV ter sido mais elevado do que o algodão não funcionalizado, este apresenta desvantagens, nomeadamente o toque duro e principalmente a libertação de fumos com cheiro intenso e desagradável, que podem ser prejudiciais para a saúde.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos realizados

O presente projecto teve como objectivo o uso de fotopolimerização na funcionalização de substratos têxteis, em substituição do uso de cura térmica.

Este objectivo foi cumprido, uma vez que novas funcionalidades foram promovidas em substratos têxteis, utilizando fotopolimerização, nomeadamente a promoção de características hidrofóbicas e oleofóbicas em algodão, características hidrofílicas em poliolefinas e características ignífugas em algodão.

A promoção de características hidrofóbicas e oleofóbicas em algodão usando fotopolimerização foi totalmente cumprida já que, através da medição de ângulos de contacto, foi possível comprovar este facto, e para além disso, os substratos funcionalizados apresentam grande resistência à lavagem.

Relativamente à promoção de características hidrofílicas em poliolefinas, os objectivos não foram cumpridos na totalidade já que é ainda necessário garantir uma solidez à lavagem do substrato funcionalizado.

Os componentes usados para aumentar a retardância à chama do algodão não foram os mais adequados, já que existiu uma libertação de fumos que se supõem serem tóxicos, o que é gravemente prejudicial. No entanto considera-se o objectivo parcialmente cumprido, já que se conseguiu garantir um aumento no tempo de queima do algodão.

6.2 Limitações e trabalho futuro

A principal dificuldade encontrada no decorrer deste projecto consistiu na ausência de repetibilidade do método de impregnação, que fez com que os resultados obtidos nem sempre fossem os resultados esperados. Este método de impregnação, por ser manual, pecava pela falta de um controlo da quantidade de formulação depositada sobre o tecido.

Desse modo, como trabalho futuro, encontra-se a utilização de um sistema de deposição automático e semi-industrial existente nas instalações do CeNTI, que permite controlar a quantidade de formulação depositada sobre o tecido.

Como continuação do trabalho efectuado, encontra-se a necessidade de melhorar a solidez à lavagem dos substratos têxteis funcionalizados, assim como o uso de fotopolimerização na promoção de mais e novas funcionalidades em substratos têxteis.

6.3 Apreciação final

Mesmo sendo este um projecto ambicioso, os objectivos propostos foram atingidos. Foram desenvolvidos revestimentos poliméricos funcionais curáveis por UV, apesar de existirem ainda alguns pontos a serem aperfeiçoados.

A realização deste projecto em ambiente empresarial, nomeadamente no CeNTI, revelou-se de extrema importância, pois proporcionou, para além de aquisição de conhecimentos na manipulação de alguns equipamentos e técnicas, um contacto mais directo com a realidade industrial.

7 Referências bibliográficas

- Alya fibra, <http://www.alyafibra.com.br/site/alya/pt/fibras-alya/alya-safe/alya-safe.aspx>, acessado em Junho de 2010
- Bhattacharya, A. Progress in Polymer Science, 25 (2000) 371-401
- Bogalhos, F. *Estudo da Fotopolimerização de Monómeros Monofuncionais e Multifuncionais para Produção e Recobrimento de Lentes Oftálmicas*, Unicamp, Brasil, 2006
- Cerwonka, E. GAF corporation, Positive Working Photopolymerization Process, 3 620 734, 1971
- Chartoff, R. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 85 (2006) 213-217
- Citeve, http://www.citeve.pt/html-cache/writedoc__q1id_obj__--_3D35412__--_3D_idc0__--_3D64__--_3D_idc1__--_3D35__--_3D_idc2__--_3D0__--_3D_l__--_3DPT__q20__q30__q41__q5.htm, acessado em Março de 2010
- Cognitex, http://www.cognitex.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=60&Itemid=39, acessado em Março de 2010
- Fernandes, E. Tratamento Electrolítico de um Banho Residual de Tingimento com um Corante Sulfuroso, Universidade do Minho, Portugal, 1992
- Ferrero, F. et al. Journal of Applied Polymer Science, 107 (2007) 810-818
- Global Technical Textiles Limited, http://www.globaltechnicaltextiles.com/flame_retardant_industrial_workwear.html, acessado em Julho de 2010
- GreenShield, <http://greenshieldfinish.com/>, acessado em Março de 2010
- Hara et al. Sherman Shalloway, Phoyopolymerization Initiator, US 2004/0180983 A1, 2004
- Hensler, C. Berard, R. Interface, inc, Textile Products Having Flame Retardant Properties and Methods of Manufacture, US 2009/0075017 A1, 2009
- Herold, W. Kuerschner, R. Koran, P. Espe Dental AG, Photopolymerization Apparatus, 6159005, 2000
- Inagaki, N. Tasaka, S. Horikawa, Y. Polymer bulletin, 26 (1991) 283-289
- Jinho, J. Ki-Cheol , Y. Sohk-Won, K. Fibers and polymers, 2 (2001) 184-189

- Khan, A. et al. Journal of Applied polymer science, 86 (2002) 692-697
- Mário, A. Tecnologia do Vestuário, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996
- Marte et al. Schoeller Textil AG, Finishings For Textile Fibers and Fabrics to Give Hydrophobic Oleophobic and Self-Cleaning Surfaces, US 2008/0214075 A1, 2008
- Miyada, F. et al. Tratamento Anti-chama em Materiais Têxteis, Relatório, Universidade de São Paulo, Brasil, 2009
- Nanotex, http://www.nano-tex.com/technologies/resists_spills_and_releases_stains.html, acessado em Março de 2010
- Neral, B. Sostar-Turk, S. Voncina, B. Dyes and Pigments, 68 (2006) 143-150
- Neves, J. Tecnologia Têxtil, Matérias Primas Têxteis, Porto, 1982
- Periyasamy, S. Gulrajani, M. Deepti, G. Surface and coatings technology, 201 (2007) 7286-7291
- Potnis, S., Adur, M. Wayne, C. International Paper Company, Wettable polypropylene composition and related method of manufacture, 6 153 701, 2000
- Rodrigues, A. Thallemer, John D., Hydropilic Finish for Textiles, 6046120, 2008
- Rodrigues, M. Neumann M. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 13 (2003) 276-286
- Sangermano, M. et al. Progres in Organic Coatings, 57 (2006) 44-49
- Schoeller 3XDRY, <http://www.schoeller-textiles.com/en/technologies/3xdry.html>, acessado em Março de 2010
- Schoeller Nanosphere, <http://www.schoeller-textiles.com/en/technologies/nanosphere.html>, acessado em Março de 2010
- Solina, E. et al. Russian Journal of Applied Chemistry, 79 (2006) 315-321
- Stahel, P. Janca, J. Subedi, D. Surface Modification of Non-fabricated Polypropylene Textile in Low Temperature Plasma at Atmospheric Pressure, Department of Physical Electronics, Masaryk Univesity, Republica Checa
- Thomas, S. Specialchem, (2008) 1-9
- Trevira - The fibre company, <http://www.trevira.de/en/textiles-made-from-trevira/home-textiles/flame-retardant-textiles-trevira-cs/how-trevira-cs-works.html>, acessado em Julho de 2010
- Wang, W. European Polymer Journal, 39 (2003) 1117-1123

- Wei, C. et al. Journal Polymer, 16 (2009) 601-610
- Weiwei, H. Jinho, J. Fibers and Polymers, 10 (2009) 27-33

8 Anexos

8.1 Anexo A - Caracterização do substrato: imagens complementares

Na medição de ângulos de contacto a imagem da gota formada sobre a superfície do substrato têxtil é adquirida através de uma câmara de alta precisão. De seguida são apresentadas algumas imagens captadas na medição de ângulos de contacto de substratos de algodão, contendo a formulação “ótima”.

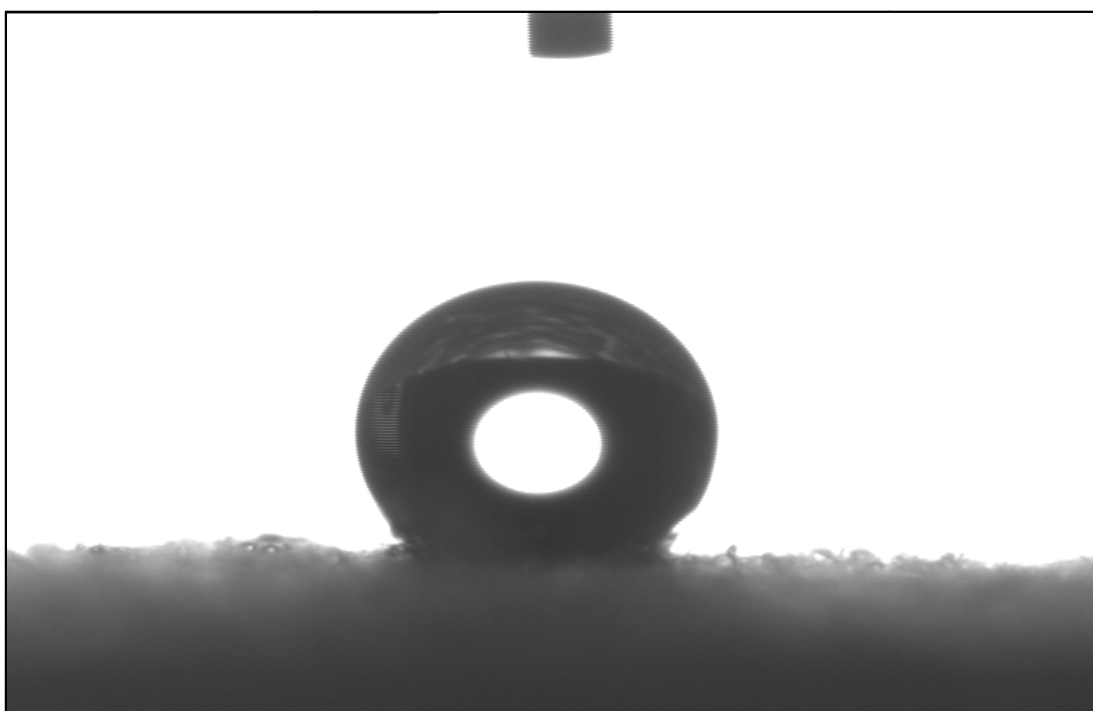


Figura 20 - Gota de água sobre a parte da frente do algodão funcionalizado com a formulação “ótima”, antes de lavar.

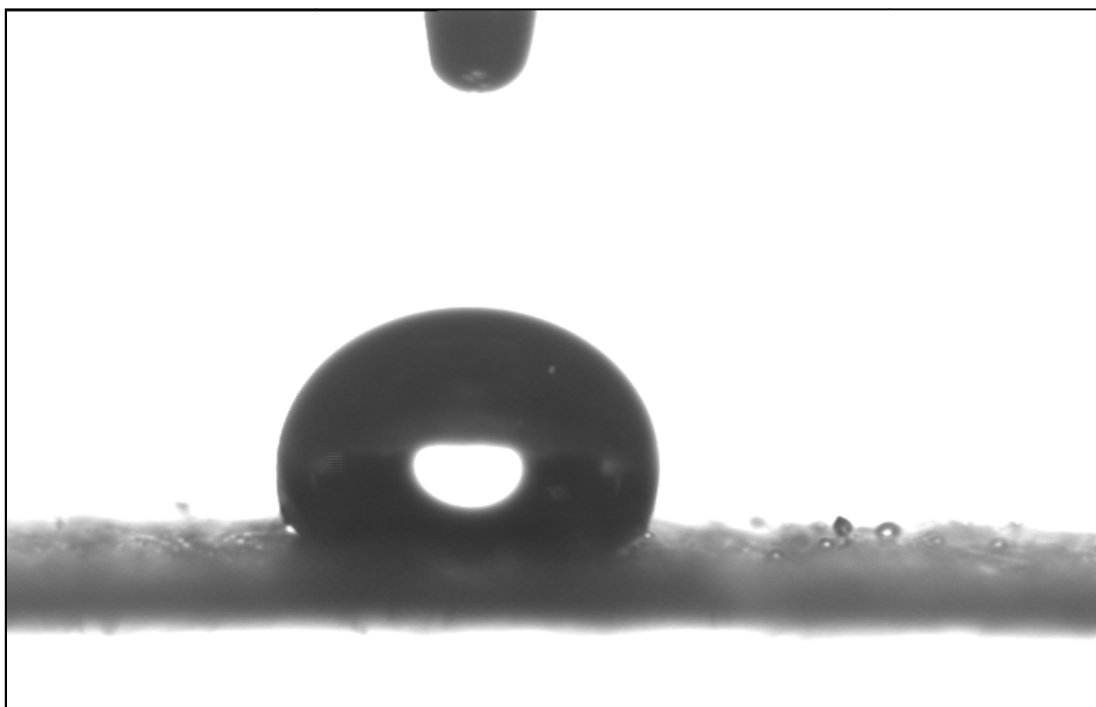


Figura 21 - Gota de óleo sobre a parte da frente do algodão funcionalizado com a formulação “ótima”, antes de lavar

8.2 Anexo B - Caracterização do substrato: medição de ângulos de contacto

Vinte e um ensaios foram definidos pelo DOE e em todos os eles foram medidos os ângulos de contacto, com a água e com o óleo, dos provetes realizados em cada ensaio. Foi medido o ângulo de contacto na parte da frente do provete e no verso, antes e depois de lavar. Apesar de apenas o ângulo de contacto com a água, na parte da frente do provete e antes de lavar, ter sido usado para otimizar a formulação, todos os resultados obtidos através deste teste de caracterização são apresentados nas tabelas seguintes.

Através da análise da Tabela 7, verificou-se que em todos os ensaios se conseguiu obter ângulos de contacto com a água bastante elevados (sempre acima dos 130°), sendo assim o método considerado eficaz na promoção de características hidrofóbicas no algodão e que, até em alguns casos se conseguiu obter uma super-hidrofobicidade (ângulo de contacto $> 150^\circ$).

Na Tabela 7 os locais onde não existe nenhuma informação sobre o ângulo de contacto, significa que o ângulo de contacto não foi possível de ser medido devido à elevada hidrofobicidade apresentada pelo substrato.

Relativamente aos ângulos de contacto com o óleo, é facilmente perceptível através da Tabela 8, que o algodão apresenta características oleofóbicas sendo o menor ângulo de contacto com o óleo, obtido em todas os ensaios, superior a 60° , o que é bastante superior ao ângulo de contacto do algodão não funcionalizado.

Os elevados desvios padrão apresentados nesta tabela, são a representação de que a oleofobicidade não é totalmente uniforme, existindo zonas no tecido mais oleofóbicas do que outras, o que se deve à presença ou inexistência do agente repelente usado.

No entanto, este método mostra-se pouco repetível, já que existem ensaios exactamente com as mesmas condições (mesma formulação e o mesmo tempo de fotopolimerização) e os resultados obtidos apresentam uma diferença significativa.

Tabela 7 – Média dos ângulos de contacto com a água de todos os provetes realizados para a análise DOE

Antes de lavar					Depois de lavar			
	Frente do provete		Verso do provete		Frente do provete		Verso do provete	
R U N	Média dos ângulos de contacto	Desvio padrão	Média dos ângulos de contacto	Desvio padrão	Média dos ângulos de contacto	Desvio padrão	Média dos ângulos de contacto	Desvio padrão
1	133,6	5,7	137,4	2,8	135,8	6,4	136,0	5,0
2	132,7	13,1	93,8	36,5	111,0	26,6	-	-
3	142,2	5,0	117,9	20,2	88,4	20,6	-	-
4	142,6	3,2	94,9	42,0	121,4	40,7	53,8	21,2
5	150,3	6,9	-	-	142,8	3,7	-	-
6	142,6	3,2	132,4	7,3	140,6	6,7	119,7	8,4
7	133,1	3,9	118,8	11,1	128,9	12,6	40,8	12,2
8	147,5	4,2	88,1	30,5	144,5	4,0	17,7	4,6
9	143,7	5,4	134,7	6,4	65,5	42,0	-	-
10	144,1	5,5	132,7	2,6	102,3	31,9	107,0	26,0
11	146,5	4,0	138,0	4,9	140,3	3,5	130,1	6,5
12	136,0	7,7	96,9	36,5	125,3	7,3	79,1	12,5
13	134,5	11,1	117,6	6,7	135,0	2,7	127,4	9,1
14	145,0	4,9	130,3	3,9	145,7	6,0	123,0	6,2
15	141,8	4,0	146,0	2,7	141,6	6,6	133,9	11,9
16	146,6	6,0	136,6	3,5	141,8	5,6	121,4	5,4
17	128,3	5,7	136,5	7,2	145,0	4,5	124,3	4,7
18	139,6	3,7	140,9	3,0	135,8	7,1	113,1	5,9
19	134,2	4,4	102,0	25,9	135,5	3,0	114,8	9,4
20	151,1	5,4	132,5	9,1	143,5	4,6	135,7	8,0
21	146,5	4,9	145,0	2,9	149,0	4,6	-	-

Tabela 8 - Média dos ângulos de contacto com o óleo de todos os provetes realizados para a análise DOE

	Antes de lavar				Depois de lavar			
	Frente do provete		Verso do provete		Frente do provete		Verso do provete	
R U N	Média dos ângulos de contacto	Desvio padrão	Média dos ângulos de contacto	Desvio padrão	Média dos ângulos de contacto	Desvio padrão	Média dos ângulos de contacto	Desvio padrão
1	110,9	7,5	85,1	19,8	88,2	16,5	66,4	10,2
2	71,5	15,3	78,3	12,4	52,0	8,3	46,9	18,2
3	60,8	19,4	49,5	16,7	55,4	12,6	35,1	5,7
4	66,2	10,4	58,7	9,6	37,0	15,7	34,5	4,3
5	36,1	5,5	30,8	3,4	24,8	5,3	36,2	14,7
6	75,7	7,2	51,5	21,4	54,8	3,9	56,3	8,1
7	66,8	22,8	53,5	3,4	54,9	10,5	56,5	10,8
8	53,1	13,6	55,5	8,6	39,3	9,6	46,6	14,3
9	74,7	18,0	81,9	17,1	76,8	8,6	68,4	6,5
10	83,8	7,7	69,8	6,8	63,5	5,5	49,7	3,8
11	96,8	9,1	66,7	10,5	73,7	14,7	49,8	9,0
12	63,9	14,0	41,1	12,0	51,8	7,4	43,9	6,2
13	31,4	7,2	34,5	11,7	63,8	9,7	68,9	3,7
14	120,3	13,6	112,4	11,3	53,0	9,6	45,2	3,5
15	124,6	1,7	139,8	5,8	136,6	3,4	117,8	13,7
16	114,8	8,2	110,9	11,7	108,1	4,9	69,5	7,7
17	121,6	8,4	127,4	6,2	121,6	6,5	105,3	11,2
18	76,8	6,9	83,3	6,5	84,2	3,5	81,3	1,4
19	78,7	14,1	93,1	27,1	82,8	12,6	77,1	8,4
20	106,4	11,4	100,9	6,4	102,6	15,1	116,6	7,0
21	113,7	18,8	125,4	5,8	111,3	5,0	112,8	5,0