

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Luís Pedro Cação de Sousa

Estudo das propriedades físico-químicas
relevantes no processo de gravação de
materiais de base poliuretano para
revestimentos de interior automóvel

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de
Mestre Pedro Diogo Maciel Ferreira
Professor Doutor Zlatan Zlatev Denchev

Dezembro de 2023

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

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

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



Atribuição

CC BY

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Agradecimentos

Num percurso académico que culmina com a realização desta dissertação, resta-me agradecer a todos os que contribuíram e apoiaram. Por isso, expresso aqui, os meus agradecimentos sinceros a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho.

Ao meu orientador na Universidade, Professor Doutor Zlatan Denchev, que prontamente aceitou orientar a minha dissertação, revelando uma disponibilidade total e uma enorme pertinência nas críticas e sugestões.

Ao meu orientador na *TMG Automotive*, Mestre Pedro Ferreira, que me apoiou e auxiliou ao longo destes meses pelos conhecimentos transmitidos, pelas suas ideias e principalmente por me acolher da melhor forma possível na empresa. Os seus conselhos e entusiasmo foram determinantes para o resultado final alcançado.

Aos colaboradores da *TMG Automotive* com quem partilhei o mesmo espaço na empresa, pelo companheirismo, partilha de conhecimento e por me ajudarem sempre que necessitei.

Porque o sucesso académico depende de uma sólida base emocional, é inevitável não agradecer a um conjunto de amigos que me acompanharam ao longo da minha vida académica e por terem feito com que estes cinco anos fossem memoráveis. Agradeço-lhes também por me terem dado força para sair da zona conforto e enfrentar um semestre de Erasmus que, sem dúvida, foi a melhor experiência da minha vida.

Deixo para o fim aqueles a quem todos os agradecimentos parecem insuficientes, e para os quais expressar a minha admiração, orgulho e gratidão é uma tarefa que transcende as palavras. Quero dedicar este reconhecimento especial à minha família a quem expresso o meu profundo agradecimento por estarem sempre ao meu lado de maneira incondicional, proporcionando-me a força necessária para chegar até aqui.

A todos vós, o meu muito obrigado!

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

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

Resumo

O principal foco da *TMG Automotive* é o desenvolvimento de têxteis revestidos para o interior automóvel. A empresa destaca-se pela utilização consciente de recursos naturais, energia e matérias-primas, em total consonância com os princípios ecológicos e a proteção do meio ambiente. Neste cenário, surge a necessidade da aplicação de poliuretano *high-solids*, que, por serem matérias-primas livres de solventes orgânicos, permitem reduzir o impacto ambiental das emissões de CO₂, compostos orgânicos voláteis (VOCs) e combater desperdícios industriais. No entanto, estas matérias-primas apresentam alguns desafios processuais, nomeadamente a impossibilidade de gravação por cilindros.

Dando continuidade ao trabalho iniciado no Projeto Individual, o objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades físico-químicas de poliuretanos *high-solids*, de modo a obter artigos produzidos pela técnica de recobrimento e que possam ser gravados pelo processo de gravação por cilindros.

Numa fase inicial, efetuou-se um levantamento bibliográfico dos processos tecnológicos praticados na empresa, seguido dos conceitos teóricos gerais sobre poliuretanos.

O procedimento experimental da presente dissertação foi dividido em duas fases. A primeira etapa envolve a preparação de várias formulações de filmes compactos de poliuretano *high-solids* em ambiente laboratorial. Essas formulações foram preparadas com o propósito de investigar as propriedades reológicas (por reometria de pratos paralelos em regime de varrimento de temperaturas) que permitem concluir sobre o comportamento viscoelástico das amostras; químicas (FTIR), que possibilitam a determinação das ligações químicas presentes nas amostras; e térmicas (DSC), que permitem analisar a temperatura de transição vítrea das amostras, com o objetivo de estabelecer futuras correlações com o desempenho dos produtos obtidos do processo de gravação.

Na segunda fase, procedeu-se à produção de têxteis revestidos à escala laboratorial, a partir das versões de matéria-prima mais promissoras. Posteriormente, estes materiais foram submetidos à gravação por cilindros em escala piloto, com temperaturas a partir dos 220 °C. Analisou-se a evolução da morfologia do gravado nos materiais ao longo do tempo, por observação microscópica das superfícies.

Do trabalho realizado conclui-se que a formulação utilizada no artigo G, um artigo de poliuretano *high-solids* do tipo alifático poliéter/poliéster e com poliol de origem biológica, demonstra os resultados mais satisfatórios, nomeadamente na definição do gravado final. Dado o destaque deste artigo como o mais promissor para a concretização do objetivo inicial, é imperativo destacar a importância de aprofundar o conhecimento sobre a sua constituição química.

Palavras-Chave: Poliuretanos *High-Solids*, Gravação, Viscoelasticidade.

Abstract

The main focus of TMG *Automotive* is the development of coated fabrics for automotive interiors. The company stands out for its conscientious use of natural resources, energy, and raw materials, in full accordance with ecological principles and environmental protection. In this context, there arises a need for the application of high-solids polyurethane, which, being solvents-free raw materials, allows for the reducing the environmental impact of CO₂ emissions, volatile organic compounds (VOCs), and combating industrial waste. However, these materials present some procedural challenges, namely the inability for cylinder embossing.

Continuing the work initiated in the Individual Project, the goal of this project was to study the physico-chemical properties of high-solids polyurethanes, and to obtain products using the coating technique that can be engraved through the cylinder embossing process.

In an initial phase, a bibliographic survey of the technological processes practiced in the company was carried out, followed by a review of general theoretical concepts related to polyurethanes.

The experimental procedure of this dissertation was divided into two phases. The first stage involves the preparation of various formulations of high-solids polyurethane compact films in a laboratory environment. These formulations are prepared with the purpose of investigating the rheological properties (through parallel plate rheometry with temperature sweep) to draw conclusions about the viscoelastic behaviour of the samples; chemical properties (FTIR) to determine the chemical bonds present in the samples; and thermal properties (DSC) to analyse the glass transition temperature of the samples, with the aim of establishing future correlations with the performance of products obtain from the embossing process.

In the second phase, coated fabrics were produced on a laboratory scale using the most promising raw material formulations. Subsequently, these materials were subjected to pilot-scale cylinder embossing at temperatures starting from 200 °C. The evolution of the engraved morphology on the materials over time was analysed through microscopic observation of the surfaces.

From the work carried out, it can be concluded that the formulation used in the G sample, a high-solids polyurethane of the aliphatic polyester/polyether type with a biologically sourced polyol, demonstrates the most satisfactory results, particularly in terms of the definition of the final engraved structure. Given the importance of this sample as the most promising for achieving the initial goal, it will be important to obtain deeper knowledge on the chemical structure of this sample.

Keywords: High-Solids Polyurethanes, Embossing, Viscoelasticity.

Índice

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS	XVI
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. ENQUADRAMENTO	1
1.2. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA	2
1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	3
CAPÍTULO 2 – ESTADO DE ARTE	5
2.1. PROCESSOS TMG	5
2.1.1 Técnica de recobrimento	5
2.1.2. Lacagem	6
2.1.3. Gravação por cilindros	7
2.2. POLIURETANOS	8
2.2.1. Isocianatos	10
2.2.2. Polióis	12
2.2.3. Extensores de Cadeia	13
2.2.4. Agente reticulante	13
2.2.5. Agente de expansão	14
2.3. POLIURETANOS HIGH-SOLIDS	14
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	18
3.1.1. Pastas	18
3.1.2. Filmes	20
3.1.3. Artigos	21
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	24
3.2.1. Reometria de Pratos Paralelos	24
3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	26
3.2.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	27
3.2.4. Análise microscópica de superfície	28
CAPÍTULO 4 – DISCUSSÃO DE RESULTADOS	29

4.1. REOMETRIA DE PRATOS PARALELOS	29
4.1.1. 1ª Ronda de Ensaios	29
4.1.3. 2ª Ronda de Ensaios	39
4.2. ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHOS COM TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)	43
4.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO (DSC)	50
4.4. ANÁLISE MICROSCÓPICA DE SUPERFÍCIE	52
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	61
CAPÍTULO 6 – PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
ANEXO A – ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHOS COM TRANSFORMADA DE FOURIER	I
ANEXO B – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO	V
B.I – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	V
B.II – TERMOGRAMAS OBTIDOS PARA OS RESTANTES FILMES.....	VI
ANEXO C – ANÁLISE MICROSCÓPICA DE SUPERFÍCIE	XIII
C.I – ANÁLISE 24 HORAS APÓS GRAVAÇÃO	XIII
C.II – ANÁLISE 48 HORAS APÓS A GRAVAÇÃO	XVIII
C.III – ANÁLISE 5 DIAS APÓS A GRAVAÇÃO.....	XXIII

Lista de Figuras

Figura 1 - Fluxograma descritivo da estrutura da dissertação.....	4
Figura 2 - Esquematização de uma linha de recobrimento. 1 – Desdobramento do papel; 2 – Mesa de splicing (mesa de auxílio para a troca de rolos de papel); 3 – Acumulador pneumático; 4 – Unidade de puxo; 5 – Cabeça de revestimento; 6 – Câmara de secagem; 7 – Sistema de laminagem do substrato têxtil em seco; 8 – Sistema de laminagem do substrato têxtil em húmido; 9 – Separação do artigo final do papel. [13].....	5
Figura 3 - Estrutura típica de um artigo.....	6
Figura 4 - Esquema representativo do processo de lacagem [14]	7
Figura 5 - Esquema representativo do processo de gravação por cilindros.	7
Figura 6 - Exemplo da reação de um diisocianato 4,4'- difenilmetano com um poliál na formação de poliuretano pelo método do pré-polímero [17].....	8
Figura 7 - Estrutura segmentada do poliuretano [19, 20].	9
Figura 8 - Estrutura química do poliál poliéter (PETP), poliál poliéster (PEP) e poliál policarbonato (PPC) [30]. ..	12
Figura 9 - Sequência para a produção por recobrimento Werner de um filme em ambiente laboratorial: a) Colocação do papel sobre o suporte e regulação da altura da faca; b) Deposição da pasta junto à faca; c) Deslocamento da faca; d) Obtenção do filme curado.....	20
Figura 10 - Esquema representativo da estrutura dos artigos produzidos.	21
Figura 11 - Sequência para a produção por recobrimento Werner de um artigo em ambiente laboratorial: a) Aplicação da pasta adesiva; b) Deslocação da faca e aplicação do suporte têxtil.	22
Figura 12 - Esquema ilustrativo do sistema de pratos paralelos (a) e do movimento oscilatório (b).	25
Figura 13 – O intervalo de números de onda característico para os grupos funcionais de interesse neste estudo [37]	27
Figura 14 - Variação dos módulos G' e G'' do Filme 0 a taxa de aquecimento 5 °C/min (linhas azuis) x 10 °C/min (linhas laranjas). As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.	29
Figura 15 - Evolução da $\tan\delta$ nos Filmes 5 °C/min (linha azul) e 10 °C/min (linha laranja).	30
Figura 16 - Variação dos módulos G' e G'' do Filme 0 (linhas azuis) e Filme 1 (linhas laranjas). As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.	31
Figura 17 - Evolução dos $\tan\delta$ nos Filme 0 (linha azul) e Filme 1 (linha laranja).	32
Figura 18 - Variação dos módulos G' e G'' nos Filmes 1, 2 e Mix. As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.	33
Figura 19 - Evolução dos $\tan\delta$ nos Filme 1 (linha azul), Filme 2 (linha laranja) e Filme Mix (linha verde).	34
Figura 20 - Variação dos módulos G' e G'' nos Filmes 1 (linhas laranjas) e 1E (linhas azuis). A linha vertical indica a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.	35
Figura 21 - Evolução do $\tan\delta$ nos Filme 1 (linha laranja) e Filme 1E (linha azul).	35

Figura 22 - Variação dos módulos G' , G'' e $\tan\delta$ no Filme 3. A linha vertical indica a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.	36
Figura 23 - Variação dos módulos G' , G'' nos Filmes 0 (linhas azuis) e 4 (linhas laranjas). As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.	37
Figura 24 - Evolução dos $\tan\delta$ nos Filme 0 (linha azul) e Filme 4 (linha laranja).	38
Figura 25 - Variação dos módulos G' e G'' dos Filmes 1 com 0/100, 25/75, 50/50 e 75/25 (diol/amina). As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.	39
Figura 26 - Evolução da $\tan\delta$ para os Filmes 1 0/100 (linha azul), 50/50 (linha laranja), 25/75 (linha verde), 75/25 (linha cinza).	40
Figura 27 - Variação dos módulos G' e G'' dos Filmes 4 com 0/100, 25/75, 50/50 e 75/25 (% diol/amina). As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.	41
Figura 28 - Evolução dos $\tan\delta$ dos Filmes 4 com 0/100 (linha azul), 25/75 (linha cinza), 50/50 (linha laranja) e 75/25 (linha verde) (diol/amina).	42
Figura 29 - Espectros das diferentes zonas de número de onda - Estiramentos de ligações simples ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$), Região de grupos de diisocianatos livres ($2500-2000\text{ cm}^{-1}$), Ligações duplas ($2000-1500\text{ cm}^{-1}$) e Região fingerprint ($1500-500\text{ cm}^{-1}$) para o Filme 0 (linha cinza), Filme 1 (linha laranja), Filme 2 (linha azul), Filme 3 (linha preta) e Filme 4 (linha verde).	44
Figura 30 - Espectros das diferentes zonas de número de onda - Estiramentos de ligações simples ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$), Região de grupos de diisocianatos livres ($2500-2000\text{ cm}^{-1}$), Ligações duplas ($2000-1500\text{ cm}^{-1}$) e Região fingerprint ($1500-500\text{ cm}^{-1}$) para os Filmes 1 (0-100, a laranja, 25-75, a verde, e 75-25, a azul).	46
Figura 31 - Espectros das diferentes zonas de número de onda - Estiramentos de ligações simples ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$), Região de grupos de diisocianatos livres ($2500-2000\text{ cm}^{-1}$), Ligações duplas ($2000-1500\text{ cm}^{-1}$) e Região fingerprint ($1500-500\text{ cm}^{-1}$) para os Filmes 4 (0-100, a laranja, 25-75, a verde, e 75-25, a azul).	48
Figura 32 - Termogramas obtidos para os Filmes 1 (0-100, 25-75, 50-50, 75-25 e 1E).	50
Figura 33 - Termogramas obtidos para o Filme 3 a dois ensaios.	51
Figura 34 - Micrografias da superfície dos artigos referência (a), artigo A gravado a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 hora após gravação (b) e artigo A gravado a $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 hora após gravação (c). A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.	53
Figura 35 - Micrografia da superfície dos artigos A gravado a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ após 7 dias (a) e o artigo A gravado a $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ após 7 dias (b). A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.	54
Figura 36 - Micrografias do artigo B após 1 hora (A1), artigo B após 7 dias (A2), artigo C após 1 hora (B1) e artigo C após 7 dias (B2) da gravação a $235\text{ }^{\circ}\text{C}$. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.	54
Figura 37 - Micrografias do artigo D após 1 hora (A), artigo E após 1 hora (B), artigo F após 1 hora (B) da gravação a $235\text{ }^{\circ}\text{C}$. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.	55

Figura 38 - Micrografias do artigo D após 7 dias (A), artigo E após 7 dias (B), artigo F após 7 dias (B) da gravação a 235 °C. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.	56
Figura 39 - Micrografias do artigo G gravado a 220 °C (A1) e o mesmo artigo G gravado a 235 °C (A2) ambos 1 hora após a gravação. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.	57
Figura 40 - Micrografia do artigo G lado a lado com o artigo de referência. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.	57
Figura 41 - Micrografias do artigo G gravado a 220 °C (A1) e o mesmo artigo G gravado a 235 °C (A2) ambos após 7 dias da gravação. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.	58
Figura 42 - Termograma obtido para o Filme Mix, 1° ensaio.....	vi
Figura 43 - Termograma obtido para o Filme Mix, 2° ensaio.....	vii
Figura 44 - Termograma obtido para o Filme 2, 1° ensaio.....	vii
Figura 45 - Termograma obtido para o Filme 2, 2° ensaio.....	viii
Figura 46 - Termograma obtido para o Filme 4 0-100, 1° ensaio.....	viii
Figura 47 - Termograma obtido para o Filme 4 0-100, 2° ensaio.....	ix
Figura 48 - Termograma obtido para o Filme 4 75-25, 1° ensaio.....	ix
Figura 49 - Termograma obtido para o Filme 4 75-25, 2° ensaio.....	x
Figura 50 - Termograma obtido para o Filme 4 50-50, 1° ensaio.....	x
Figura 51 - Termograma obtido para o Filme 4 50-50, 2° ensaio.....	xi
Figura 52 - Termograma obtido para o Filme 4 25-75, 1° ensaio.....	xi
Figura 53 - Termograma obtido para o Filme 25-75, 2° ensaio.....	xii
Figura 54 - Micrografias do artigo A gravado a 220°C (em cima) e o mesmo artigo G gravado a 235°C (em baixo) ambos 24 horas após a gravação.	xiii
Figura 55 - Micrografia do artigo B gravado a 235° C, 24 horas após a gravação.....	xiv
Figura 56 - Micrografia do artigo C gravado a 235° C, 24 horas após a gravação.....	xiv
Figura 57 - Micrografia do artigo D gravado a 235° C, 24 horas após a gravação.	xv
Figura 58 - Micrografia do artigo E gravado a 235° C, 24 horas após a gravação.....	xv
Figura 59 - Micrografia do artigo F gravado a 235°C, 24 horas após a gravação.	xvi
Figura 60 - Micrografias dos artigos G gravados a 220°C (em cima) e a 235°C (em baixo), ambos após 24 horas da gravação.	xvii
Figura 61 - Micrografias do artigo A gravado a 220°C (em cima) e 235°C (em baixo) após 48 horas da gravação.	xviii
Figura 62 - Micrografia do artigo B gravado a 235°C após 48 horas da gravação.....	xix
Figura 63 - Micrografia do artigo C gravado a 235°C após 48 horas da gravação.....	xix
Figura 64 - Micrografia do artigo D gravado a 235°C após 48 horas da gravação.....	xx
Figura 65 - Micrografia do artigo E gravado a 235°C após 48 horas da gravação.....	xx

Figura 66 - Micrografia do artigo F gravado a 235°C após 48 horas da gravação.	xxi
Figura 67 - Micrografias do artigo G gravado a 220°C (em cima) e 235°C (em baixo) após 48 horas da gravação.	xxii
Figura 68 - Micrografias do artigo A gravado a 220°C (em cima) e 235°C (em baixo) após 5 dias da gravação.	xxiii
Figura 69 - Micrografia do artigo B gravado a 235° C após 5 dias da gravação.	xxiv
Figura 70 - Micrografia do artigo C gravado a 235°C após 5 dias da gravação.	xxiv
Figura 71 - Micrografia do artigo D gravado a 235°C após 5 dias da gravação.	xxv
Figura 72 - Micrografia do artigo E gravado a 235°C após 5 dias da gravação.	xxv
Figura 73 - Micrografia do artigo F gravado a 235°C após 5 dias da gravação.	xxvi
Figura 74 - Micrografias do artigo G gravado a 220°C (em cima) e 235°C (em baixo) após 5 dias da gravação.	xxvii

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Principais diisocianatos utilizados na síntese de poliuretanos [28].	11
Tabela 2 – Designação e composição das pastas/filmes utilizados na primeira parte da componente experimental.	18
Tabela 3 - Descrição das bases poliméricas constituintes das pastas utilizadas.	19
Tabela 4 - Parâmetros de recobrimento Werner para a produção de filmes.	21
Tabela 5 - Matérias-primas constituintes de cada artigo produzido por revestimento em CT.	22
Tabela 6 - Parâmetros de recobrimento Werner para a produção de artigos.	23
Tabela 7 - Temperaturas de gravação (piloto) dos artigos produzidos.	24
Tabela 8 - Planeamento os ensaios DSC	28
Tabela 9 - Descrição e temperaturas de crossover dos filmes analisados na 1ª Ronda de Ensaios	38
Tabela 10 - Descrição e temperaturas de crossover dos filmes analisados na 2ª Ronda de Ensaios.	43
Tabela 11 – Picos de transmitância relativo aos Filmes 0, 1, 2, 3 e 4.	45
Tabela 12 - Picos de transmitância relativo aos Filmes 1 (0-100, 25-75 e 75-25).	47
Tabela 13 - Picos de transmitância relativo aos Filmes 4 (0-100, 25-75 e 75-25).	49
Tabela 14 - Valores da Tg dos filmes analisados por DSC	52
Tabela 15 - Artigo G (gravada a 220 °C) e Artigo Referência com igual tempo de espera após gravação (24 horas, 48 horas, 5 dias e 7 dias). A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.	59
Tabela 16 - Absorções na região de 3600 a 2700 cm ⁻¹	i
Tabela 17 - Absorções na região de 2300 a 1900 cm ⁻¹	ii
Tabela 18 - Absorções na região de 1900 a 1500 cm ⁻¹	ii
Tabela 19 - Absorções na região de 1500 a 600 cm ⁻¹	iii
Tabela 20 - Massa das amostras para os ensaios de DSC	v

Lista de Abreviaturas

PU – Poliuretano

PU-HS – Poliuretano high-solids

SMP – Shape Memory Polymers (Polímeros com Memória de Forma)

SMPU – Shape Memory Polyurethanes (Poliuretanos com Memória de Forma)

HS – *Hard segments* (Segmentos rígidos)

SS – *Soft segments* (Segmentos flexíveis)

PETP – Poliál Poliéter

PEP – Poliál Poliéster

PPC – Poliál Policarbonato

FTIR – Espetroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier

DSC – Calorimetria Diferencia de Varrimento

Tg – Temperatura de Transição Vítrea

$\tan\delta$ – Tangente de Delta

RPP – Reometria de Pratos Paralelos

MO – Microscopia Ótica

Capítulo 1 – Introdução geral

1.1. Enquadramento

A aplicação de poliuretano (PU) em têxtil como material de revestimentos para o interior automóvel é uma das áreas de atuação da empresa TMG *Automotive*. Mais recentemente, novos desenvolvimentos com poliuretano *high-solid* (PU-HS), permitem produzir materiais com as características técnicas e sensoriais típicas do poliuretano, sem a utilização de solventes. O elevado interesse no desenvolvimento de novos artigos baseados em PU-HS advém da necessidade de novas alternativas de baixo impacto ambiental e características mecânicas superiores. Isto permite elevar a competitividade e inovação da empresa no mercado de têxteis automóveis.

Idealmente, estes materiais seriam produzidos pela técnica de recobrimento (método *knife over rol* ou *indirect knife coating*), seguido de aplicação de acabamento (lacagem) e posterior gravação por cilindros. No entanto, do histórico da empresa, ainda não foi possível produzir materiais com este último passo, dada a indefinição e geral má qualidade do gravado resultante. É necessário utilizar papéis especiais, já com o negativo do gravado pretendido, na fase de recobrimento, o que aumenta o custo de produção e dificulta o processo de lacagem, dada a irregularidade da superfície.

Por tudo isto, é do interesse da empresa procurar uma solução do tipo PU-HS gravável por cilindros. Assim, este trabalho terá por base o estudo das propriedades físico-químicas deste tipo de matéria-prima que influenciam a qualidade do gravado final.

Os PU são materiais poliméricos altamente versáteis com uma ampla variedade de aplicações. Podem ser moldados em diversas formas, o que contribui para melhorar o desempenho de produtos industriais e de consumo. Destacam-se por proporcionar conforto, conveniência e uma sensação agradável ao toque, sendo considerado um componente fundamental na indústria automóvel.

São aplicados principalmente na forma de revestimentos ou, mais comumente, na forma de espuma. Esta versatilidade torna-os num contribuinte crucial para aprimorar o design e facilitar a moldagem dos materiais em componentes específicos, melhorando, assim, a estética e a funcionalidade das peças. Atualmente, são utilizados em vários elementos do interior automóvel como, estofos, volantes, painéis de instrumentos, painéis de portas e coberturas das alavancas da caixa de velocidades.

Esta investigação terá por base o estudo comparativo entre matérias-primas de base poliuretano iniciado no âmbito do Projeto Individual. Aqui, os conhecimentos adquiridos sobre os poliuretanos high-solids revelaram grande importância para o seguimento das atividades

O interesse académico e científico nasce da parca exploração do tema na literatura existente, à data. O conceito de gravação é abordado na área da “nanolitografia”. A nanolitografia é uma técnica avançada de fabricação utilizada na indústria de semicondutores que permite a criação de padrões com dimensões na ordem

dos nanómetros em substratos, como chips, possibilitando a miniaturização de componentes aumentando a capacidade de processamento e a eficácia dos dispositivos. Embora o conceito de “gravação” na nanolitografia seja diferente da gravação por cilindros usada na produção de materiais têxteis, há algumas propriedades similares. Ambos os processos envolvem a criação de padrões no material, embora os objetivos e as escalas sejam muito diferentes [1-3].

Os conceitos que se consideram a base deste estudo, como reologia de polímeros e *fine-tuning* de perfis viscoelásticos são amplamente abordados em temas gerais como “*shape memory polymers*” (SMP). Estes materiais inteligentes mecanicamente têm a capacidade de “memorizar” a forma original. Assim, quando sofrem uma deformação mecânica armazenam uma forma temporária e podem recuperar automaticamente a sua forma original quando submetidos a um estímulo externo. Entre os vários polímeros com potencial de memória de forma, surgem os poliuretanos ou *shape memory polyurethanes* (SMPU) podendo ser termoplásticos ou termoendurecíveis apresentando uma estrutura heterogénea de duas fases, constituída por dois tipos de segmentos: rígidos e flexíveis. A diferença de polaridade que caracteriza a interação entre os segmentos aumentam a incompatibilidade entre os mesmos, causando a separação de fases, essencial para que um polímero apresente propriedades de memória de forma [4-13]. As propriedades que são reconhecidas aos PUs como a elasticidade e flexibilidade, que os tornam materiais ideais como SMP são cruciais no processo de gravação por cilindros para permitir que o material mantenha os padrões gravados de forma consistente ao longo do tempo.

1.2. Apresentação da Empresa

Em 1937, surge, pela mão de Manuel Gonçalves a Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale, sediada em São Cosme do Vale, Vila Nova de Famalicão. Apenas em 1965, com a transição da empresa para Sociedade Anónima, se passou ao atual Grupo TMG. Desde então assistiu-se a uma reorganização em diferentes áreas, sendo uma delas a TMG *Automotive*. Mesmo sendo o têxtil a origem deste negócio, foi na indústria de peles artificiais para o ramo automóvel, onde a TMG ganhou reputação e sucesso.

A TMG *Automotive* produz tecidos plastificados e outros revestimentos poliméricos para a indústria automóvel. De entre o vasto portefólio de artigos, destaca-se a “pele artificial” para revestimento de assentos, painéis de portas e travões de mão, entre outros, como folhas poliméricas para revestimento de painéis de instrumentos.

Tendo sempre uma filosofia de inovação acoplada com qualidade, foi a primeira filial do grupo a obter a certificação do Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação (SGIDI) pela norma NP 4457:2007.

Na indústria automóvel, as empresas são divididas hierarquicamente. Ou seja, as empresas construtoras de automóveis são classificadas como OEM (*Original Equipment Manufacturer*), designando-se por *First-Tier* uma empresa que forneça componentes diretamente à OEM.

Sucessivamente, denomina-se por *Second-Tier* a empresa que fornece à *First-Tier*, e assim adiante. A *TMG Automotive* encontra-se no lote das empresas *Second-Tier*. Atualmente, a *TMG Automotive* é a segunda principal entidade fornecedora de soluções de interiores automóveis, a nível europeu [12].

1.3. Organização da Dissertação

A estruturação da presente dissertação apresenta-se dividida em seis capítulos, e segue o fluxograma na Figura 1.

No primeiro capítulo é introduzida a temática no enquadramento do projeto bem como os seus objetivos, é feita a apresentação da empresa e a organização geral da dissertação.

No segundo capítulo é levantado o estado da arte relativo aos procedimentos industriais na empresa *TMG Automotive* bem como a descrição teórica das matérias-primas a utilizar.

No capítulo três é descrita a componente experimental mencionando todos os procedimentos desde a obtenção dos materiais até às respetivas técnicas de caracterização relevantes.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas experiências realizadas pelas técnicas de caracterização mencionadas no capítulo três.

No quinto capítulo são apresentadas as principais conclusões retiradas ao longo do projeto.

No capítulo seis, e último, são feitas algumas propostas de trabalho que podem contribuir para o aumento de conhecimento e desenvolvimento do presente tema.

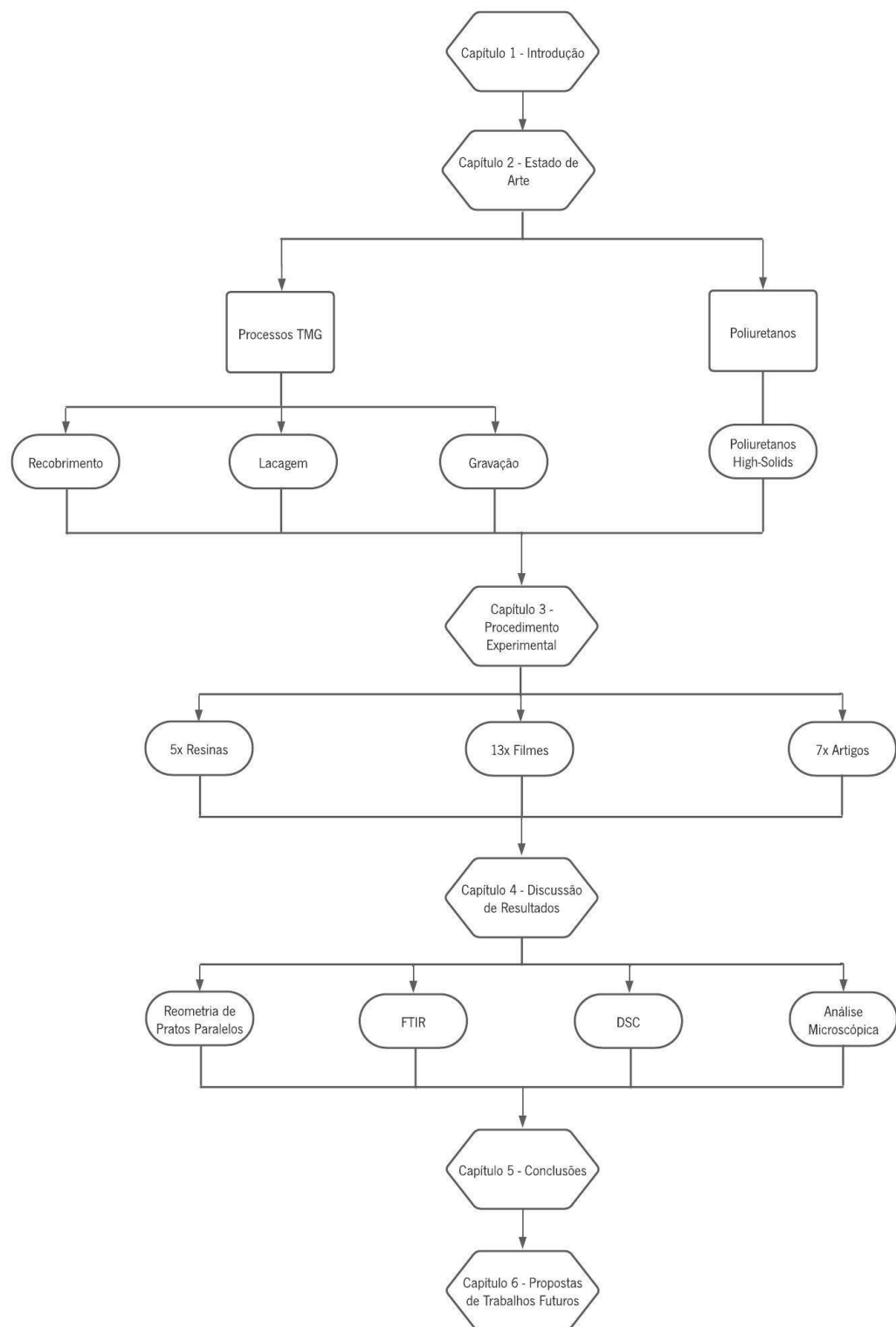


Figura 1 - Fluxograma descritivo da estrutura da dissertação.

Capítulo 2 – Estado de arte

2.1. Processos TMG

A presente dissertação aborda, para a realização da componente prática, todos os processos que se realizam na TMG *Automotive* que visam a obtenção de um artigo de recobrimento.

No que diz respeito à escala e dimensionamento deste artigo, este começa por ser executado à escala laboratorial, em *Centro Técnico*, com tamanho de artigo final próximo a uma folha A4. Segue-se a escala piloto, na *Fábrica Piloto*, com largura e comprimento máximos de 60 cm x 30 m. Por fim, dá-se o *scale-up* para a escala industrial, na *Produção* e o artigo final poderá ter largura máxima de 2 m, não havendo comprimento máximo.

Com o sucesso de todos os estudos realizados, a etapa de produção torna-se uma realidade concreta, garantindo que o artigo final possua as especificações desejadas e esteja pronto para ser vendido aos clientes. Todo o processo, desde a pesquisa no centro técnico até a fase de produção, assegura que o produto final atenda aos mais altos padrões de qualidade e atinja a excelência esperada.

2.1.1 Técnica de recobrimento

A técnica de recobrimento (*indirect transfer coating*) é amplamente utilizada na produção de tecidos revestidos, conhecidos como peles sintéticas, com aplicações na indústria automóvel. Estas soluções promovem características estéticas semelhantes à da pele natural, mas melhoradas em termos de limpeza, resistência química e desempenho mecânico.

Na produção destes tecidos, as pastas (formulações que contêm todas as matérias-primas necessárias para a constituição da camada polimérica de um artigo) mais utilizadas são maioritariamente constituídas por policloreto de vinilo (PVC) ou poliuretano (PU).

O revestimento é feito aplicando estas resinas sobre um papel pelo método de *knife-over-roll* ou *indirect knife coating*. Na Figura 2, está esquematizada uma linha industrial típica do processo [13].

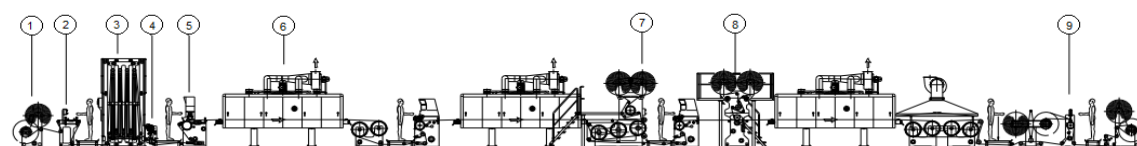


Figura 2 - Esquematização de uma linha de recobrimento. 1 – Desdobramento do papel; 2 – Mesa de *splicing* (mesa de auxílio para a troca de rolos de papel); 3 – Acumulador pneumático; 4 – Unidade de puxo; 5 – Cabeça de revestimento; 6 – Câmara de secagem; 7 – Sistema de laminagem do substrato têxtil em seco; 8 – Sistema de laminagem do substrato têxtil em húmido; 9 – Separação do artigo final do papel. [13]

As atuais linhas de recobrimento são, geralmente, constituídas por 3 cabeças de revestimento, onde cada cabeça é seguida de uma câmara de secagem por ar quente. Posteriormente, o material passa por cilindros arrefecidos a água.

Na primeira cabeça é onde se dá a deposição da pasta num papel. Uma pasta é espalhada por uma lâmina, e a distância desta ao papel determinará a espessura final da camada (normalmente entre 0,05 – 0,4 mm). Esta espessura é mantida constante durante todo o processo. O conjunto papel e pasta entra numa estufa onde se dá a gelificação (no caso de materiais de PVC) ou cura (evaporação de solvente e reticulação, no caso de PU).

Na segunda cabeça deposita-se a uma segunda camada (intermédia) sobre a camada prévia (superior). Entram numa segunda estufa onde se dá, novamente, o processo de gelificação/cura do material, promovendo adesão química entre camada. Esta camada pode ser espumada, com um agente de expansão químico ou mecânico, para conferir redução do peso do material ou melhores propriedades mecânicas, caso seja vantajoso. Segue-se um novo arrefecimento.

Por sua vez, a terceira cabeça aplica um revestimento adesivo, a que se segue a laminação de um substrato têxtil. O material é levado novamente a um forno e, depois de arrefecido, o produto é separado do papel. A utilização de uma terceira camada, de material adesivo, é opcional: caso se opte por não a utilizar, o substrato têxtil poderá ser laminado “em seco”. Isto significa que o material polimérico da segunda camada sofre uma pré-cura na segunda estufa e um substrato têxtil é laminado no sistema representado em 7, da Figura 2. Caso seja aplicada a terceira camada, o substrato têxtil é aplicado logo após a aplicação da pasta, no sistema representado em 8, da Figura 2.

No final deste processo, o artigo toma uma estrutura multicamada, representado na Figura 3.

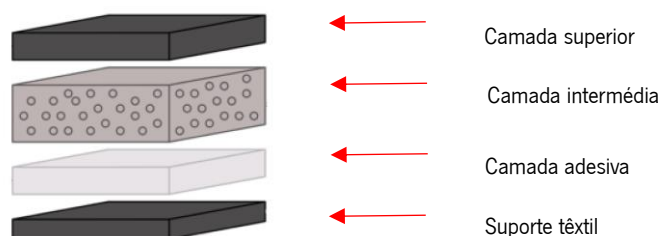


Figura 3 - Estrutura típica de um artigo

Após esta etapa, o produto é processado por mais duas técnicas opcionais até se obter o produto final: lacagem e gravação.

2.1.2. Lacagem

A linha de lacagem é constituída por quatro cabeças e permite fornecer um acabamento (estético e sensorial) ao produto por aplicação superficial de uma laca (PU). Esta tem propriedades que influenciam a performance como resistência a abrasão, a poeiras, etc. O processo de lacagem, *transfer coating*, segue um método de transferência da laca para o artigo por meio de um cilindro (como ilustrado na Figura 4), passando, depois, por uma câmara de secagem. Repete-se o mesmo processo pelas quatro cabeças.

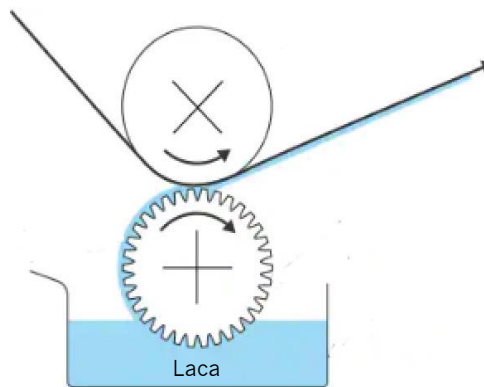


Figura 4 - Esquema representativo do processo de lacagem [14]

2.1.3. Gravação por cilindros

A gravação ocorre por compressão mecânica do substrato por parte de dois cilindros metálicos – um liso, em contacto com o avesso do material, outro com um relevo, em contacto com o direito – que concedem um efeito com um padrão superficial [15]. Neste processo o material é comprimido com uma determinada força (definida pelo espaçamento entre cilindros) e frequência (definida pela velocidade de rotação dos cilindros), a uma temperatura também controlada. O perfil de pressão e a topografia da superfície de contacto entre os cilindros são também alguns dos parâmetros de produção relevantes no estudo do processo de gravação.

O processo de gravação, representado pela Figura 5, é aquele atualmente utilizado em grande escala nas instalações industriais da *TMG Automotive* para conferir gravado estético em materiais de PU e PVC produzidos pela técnica de recobrimento, à exceção dos materiais de PU-HS.

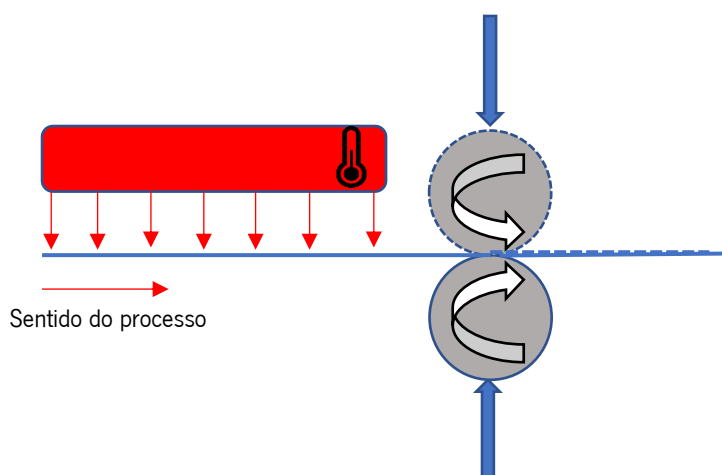


Figura 5 - Esquema representativo do processo de gravação por cilindros.

Existe, no entanto, uma alternativa para proceder à gravação de PU-HS que passa por utilizar um papel já marcado. Isto é, na fase de recobrimento, o papel utilizado como suporte das camadas de pasta de PU tem relevo com design intrínseco. Aquando da cura da resina, esta toma o seu formato, conferindo-o ao artigo final.

Em contexto empresarial, é de interesse proceder à substituição deste papel marcado para o papel liso, de modo a reduzir os custos de produção – papel marcado é mais caro – e tornar o processo mais sustentável – papel gravado tem menos ciclos de reutilização que papel liso, produzindo mais resíduos.

2.2. Poliuretanos

Os poliuretanos são uma classe de materiais poliméricos altamente versátil e dinâmica para diversas aplicações. São muito apelativos pela relativa facilidade na modelação das propriedades finais, por alterações na estrutura química dos componentes. Isto corresponde a alterações na estrutura das secções rígidas e/ou amorfas [16].

O método de síntese de poliuretanos que permite preparar polímeros com uma estrutura melhor definida é o método do pré-polímero ou de duas etapas. Por oposição, também podem ser sintetizados por uma metodologia de um só passo (*one-pot*).

O método do pré-polímero é considerado mais eficiente visto que minimiza a possibilidade de reações secundárias (exemplificado na Figura 6) [17].

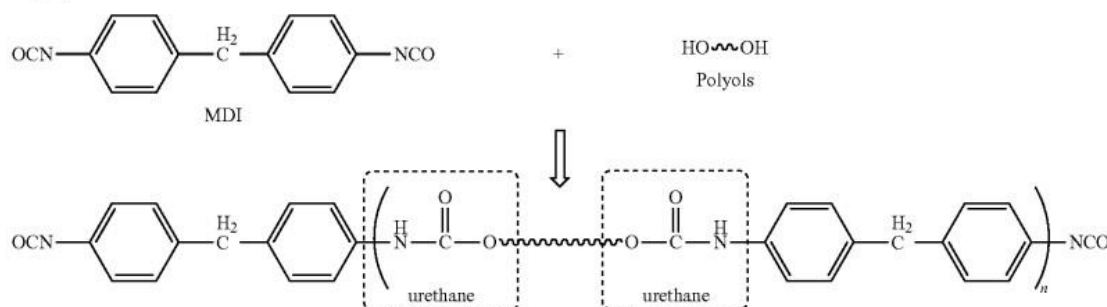


Figura 6 - Exemplo da reação de um diisocianato 4,4'- difenilmetano com um poliál na formação de poliuretano pelo método do pré-polímero [17].

Inicialmente, os grupos uretano ($-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$) são formados pela reação de poliadição entre isocianatos ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) e um reagente que contenha grupos hidroxilos ($-\text{OH}$), como polióis.

As propriedades dos poliuretanos podem ser ajustadas nesta fase, fazendo modificações na estrutura do poliisocianato, variações da razão NCO/OH –quantificado pela concentração isocianato/diol – ou pela conjugação de polióis de diferentes químicas (ex. alifático vs. aromático, base poliéter vs. base poliéster). Se um excesso estequiométrico de diisocianato é utilizado, o resultado é a formação de um pré-polímero com terminações NCO .

No próximo passo, os grupos terminais livres dos pré-polímeros reagem com um extensor de cadeias, geralmente um agente com grupos terminais do tipo amina ou hidroxil, e grupos funcionais de ureia ou uretano, respetivamente, são formadas. A proporção entre as funcionalidades de ureia e uretano é mais um fator com influência no processo de gravação: se muitas funcionalidades de ureia são formadas, a gravação torna-se mais

difícil pela maior cristalinidade e maior temperatura de fusão que estes compostos têm em relação aos uretanos [18].

Em comparação com o método de síntese de pré-polímero, o método *one-pot* é, de certa forma, mais atrativo na medida em que o custo relativo à síntese é inferior e a viscosidade resultante será, também, inferior. No entanto, isto resulta numa estrutura polimérica distribuída aleatoriamente e, como consequência, as propriedades físicas do PU resultante serão, também, inferiores.

A estrutura dos poliuretanos é caracterizada segundo um copolímero em bloco do tipo $(A - B)_n$, onde A e B representam, respetivamente, os domínios dos segmentos rígidos e flexíveis, cuja representação se assemelha à da Figura 7 [19, 20]. As propriedades dos poliuretanos estão, geralmente, associadas à interação entre estes segmentos rígidos e flexíveis.

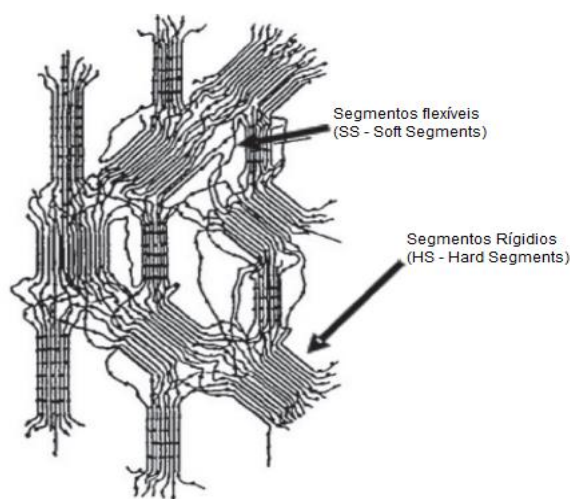


Figura 7 - Estrutura segmentada do poliuretano [19, 20].

Os segmentos rígidos (*hard segments*, HS) e semicristalinos são poliuretanos derivados de diisocianatos, extensores de cadeia curtos e ligações de pontes de hidrogénio inter- e intramoleculares formadas entre as ligações uretano. São responsáveis pelas propriedades termomecânicas do material e atuam como reticulante entre as cadeias flexíveis. Daí advém a influência que a estrutura cristalina tem nas propriedades mecânicas do PU.

Por sua vez, os segmentos flexíveis (*soft segments*, SS) são tipicamente associados aos polióis de cadeia longa e flexível, com temperaturas de transição mais baixas comparativamente aos segmentos rígidos. Predominantemente em estado desordenado (amorfo), eles fornecem as propriedades elásticas como a flexibilidade e alongamento aos materiais de PU.

A mobilidade das cadeias depende diretamente do comprimento das cadeias flexíveis e da sua estrutura química. Assim, a flexibilidade e o alongamento dependem não só da massa dos segmentos longos e flexíveis, mas também das restrições à mobilidade, sendo estas restrições maiores para o caso de poliuretanos com alto teor de sólidos (>50%).

O estudo de sistemas de poliuretanos deverá centrar-se no problema termodinâmico da separação de microfases [21-25].

A polaridade elevada de segmentos rígidos e baixa dos flexíveis resulta numa incompatibilidade termodinâmica entre os dois. Por sua vez, os segmentos rígidos tendem a agregar-se e a formar blocos compactos resultando num copolímero composto por regiões rígidas (com temperaturas de transição mais elevadas) dispersas nas regiões de massa molecular mais baixa.

A separação de fases influencia o arranjo espacial das cadeias do polímero, levando a estruturas com melhor organização e ao aumento da cristalinidade. Por outro lado, a mistura de fases levada a cabo por interações não repulsivas entre HS e SS leva a sistemas que tendem a ser mais amorfos e, consequentemente, menos cristalinos [24].

Este fenómeno tem várias variáveis que influenciam diretamente a perfeição da separação de fases. O tipo de isocianato e sua estrutura, as concentrações molares de cada reagente, o tipo e efeitos do extensor de cadeias, entre outras que originaram vários estudos que visam entender este efeito e a sua influência no processamento deste tipo de material [21–24, 27].

2.2.1. Isocianatos

Isocianatos são compostos altamente reativos e criam vários produtos quimicamente diferentes quando combinados com grupos funcionais –OH (uretanos) e –NH₂ (ureias). Isto deve-se à alta reatividade das ligações duplas e elevada eletronegatividade dos átomos de N e O, aliada à carga parcialmente positiva do átomo de carbono presente na sua estrutura.

A estrutura da cadeia principal do isocianato tem importância na reatividade do grupo NCO – esta é aumentada por reagentes que elevem a carga parcialmente positiva no carbono do grupo NCO. Nesse sentido, os isocianatos alifáticos apresentam-se como menos reativos que os isocianatos aromáticos. Os aromáticos são mais reativos quanto maior a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático.

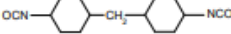
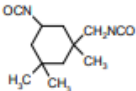
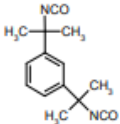
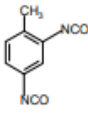
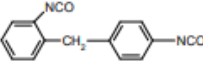
Os isocianatos aromáticos conferem ao produto final a desvantagem de absorver radiação UV, dada presença de ligações duplas C=C conjugadas do anel benzénico, que se pode traduzir na alteração da cor. Estas características são críticas na produção de revestimentos, uma vez que a radiação não só pode afetar a cor na superfície, como também outras propriedades, causando defeitos como fissuras e fendas. Porém, isocianatos

aromáticos conferem melhores propriedades de resistência química ao material final. Por sua vez, isocianatos alifáticos, dado o maior comprimento e mobilidade da cadeia principal, formam produtos finais mais flexíveis.

Na área dos revestimentos automóveis, os isocianatos alifáticos são os mais utilizados, como referido anteriormente, pela estabilidade à luz solar e flexibilidade. Os mais usados na aplicação são o diisocianato de hexametileno (HDI), o diisocianato de dicitclohexilmetano (HMDI) e o diisocianato de meta-tetrametilxileno (TMXDI): um caso particular pois apresenta o anel benzénico característico de sistemas aromáticos, mas com os grupos –NCO ligados a cadeias alifáticas, formando produtos com características intermédias aos dois sistemas. Na Tabela 1, estão apresentados os principais diisocianatos utilizados na síntese de poliuretanos referidos anteriormente, bem como a sua estrutura química.

Os isocianatos atraem grandes preocupações a nível de saúde (têm elevada toxicidade no contacto com a pele e mucosas, bem como potencial carcinogenicidade) e ambiental (altamente reativos e persistentes no meio ambiente). Neste contexto, têm sido desenvolvidas novas formas de síntese para tornar o processo menos nocivo e poluente. Assim, uma solução passa pela produção de poliuretanos livres de isocianato, NIPU's (*non-isocyanate polyurethanes*) [29]. Estes caracterizam-se por métodos de síntese alternativos, geralmente pela reação entre carbonatos cíclicos polifuncionais e diaminas.

Tabela 1 - Principais diisocianatos utilizados na síntese de poliuretanos [28].

Nome comercial	Fórmula Química	Estrutura Química
Diisocianato 1,6–hexametileno (HDI)	$C_8H_{12}O_2N_2$	
Diisocianato 4,4–dicitclohexilmetano (HMDI)	$C_{15}H_{22}O_2N_2$	
Diisocianato isoforona (IPDI)	$C_{12}H_{18}O_2N_2$	
Diisocianato meta-tetrametilxileno (TMXDI)	$C_{14}H_{16}N_2O_2$	
Diisocianato 2,4–tolueno (TDI)	$C_9H_6O_2N_2$	
Diisocianato 2,4–difenilmetano (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	

2.2.2. Polióis

O termo “poliol” é a abreviatura para álcoois com elevada massa molar (macro-monómeros) e são compostos contendo pelo menos dois grupos hidroxilos, –OH, nas suas extremidades. Estes reagem com os isocianatos para formar os uretanos.

As propriedades dos poliuretanos são também dependentes da estrutura molecular do poliol utilizado na sua síntese, tendo influência direta em propriedades mecânicas como a flexibilidade, temperatura de transição vítrea, elasticidade e tenacidade, etc. Assim, a escolha do poliol a ser utilizado é igualmente relevante quanto à escolha do isocianato.

As características mais importantes destes compostos são a funcionalidade e a massa molar. A funcionalidade pode variar de 2.0 a 4.0 e a massa molar dos polióis pode variar entre 200 e 10000 g/mol. A funcionalidade influencia o grau de reticulação das cadeias poliméricas, enquanto a massa molar poderá influenciar as propriedades mecânicas.

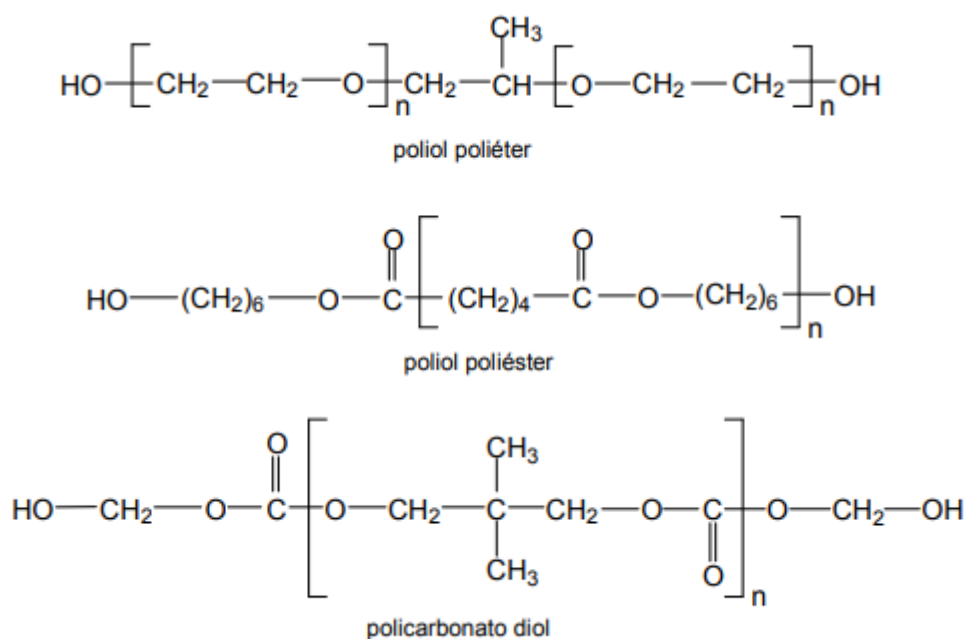


Figura 8 - Estrutura química do poliól poliéter (PETP), poliol poliéster (PEP) e poliól policarbonato (PPC) [30].

A Figura 8 apresenta as estruturas de alguns polióis utilizados na produção de revestimentos de poliuretano que têm, geralmente cadeias de base poliéter (PE), poliéster (PS) e policarbonato (PC) [30].

Os polióis poliéter (PETP) são formados pela adição de óxido de etileno ou de propileno a moléculas polifuncionais. São de elevado peso molecular e utilizados em PUs flexíveis. As propriedades dos PETP, como o ponto de fusão e viscosidade, podem ser variadas pela razão de óxido de etileno ou propileno utilizado na síntese. Por apresentarem baixa viscosidade, os PETP são utilizados principalmente em sistemas livres de solventes [31].

Polióis poliéster, PEP, são formados através da policondensação de ácidos carboxílicos com excesso de polióis. Quando os PEP reagem com um isocianato, formam-se cadeias lineares que dão origem a elastômeros de poliuretano. Os PEP apresentam forças intermoleculares entre os grupos éster e as ligações uretano mais intensas, conferindo ao produto final maior resistência à tração, ao impacto, a ácidos e estabilidade à luz [32]. Uma das principais desvantagens é a baixa estabilidade hidrolítica.

Os poliuretanos obtidos com policarbonato têm propriedades mecânicas igualmente excelentes, além de uma resistência à hidrólise e oxidação superior. Estes são usados na indústria para produzir elastômeros PU de elevada prestação.

2.2.3. Extensores de Cadeia

A extensão de cadeias é um processo essencial na síntese de poliuretanos. Esta técnica permite a modificação das características físicas e químicas dos poliuretanos de acordo com as necessidades específicas do produto final. A extensão de cadeias é realizada através da adição de extensores de cadeia durante a síntese do poliuretano que reagem com os grupos isocianato presentes nas cadeias poliméricas. Estas moléculas têm um grau de funcionalidade igual ou superior a 2.

Existem diferentes tipo de extensores de cadeia que podem ser utilizados na síntese de poliuretanos, cada um conferindo propriedades distintas ao material.

Exemplos de extensores de cadeias comumente utilizados são os polióis, contendo grupos hidroxilo na estrutura, como o glicol de etileno e o glicol de butileno. Ao adicionar polióis como extensores de cadeia, a reação com os grupos isocianato resulta na formação de ligações uretano, que conferem maior flexibilidade e elasticidade ao poliuretano final. A cinética de reação destes extensores com os isocianatos é lenta, sendo necessário o uso de catalisadores para acelerar o processo.

Outro exemplo de extensor de cadeias são os compostos de base amina, que possuem grupos terminais reativos do tipo amina primária. A incorporação de aminas durante a síntese de poliuretanos resulta na formação de ligações ureia, conferindo ao material maior resistência e rigidez. Os poliuretanos obtidos com a utilização de aminas como extensores de cadeia são frequentemente aplicados em revestimentos e adesivos, onde a resistência mecânica é crucial. A reação de extensores de cadeia que contêm amina é muito mais rápida, comparativamente com os polióis, podendo-se realizar numa questão de poucos minutos [33].

2.2.4. Agente reticulante

Os agentes reticulantes desempenham um papel crucial na modificação das propriedades dos poliuretanos, permitindo a criação de uma rede tridimensional. Estes agentes são moléculas com funcionalidade igual ou superior a 3, capazes de formar ligações químicas covalentes com os grupos funcionais reativos presentes nas cadeias. Alguns agentes reticulantes incluem polióis poliéteres trifuncionais ou polióis poliésteres e agentes à base de aminas [33].

A rede tridimensional formada pelas ligações do agente reticulante com a cadeia confere ao poliuretano final propriedades como resistência mecânica, estabilidade dimensional e melhor desempenho térmico.

2.2.5. Agente de expansão

Os agentes de expansão são aditivos utilizados para induzir a formação de células, de modo a conferir características de espuma aos compostos. Existem vários tipos de agentes de expansão utilizados em PU-HS, e a escolha depende da aplicação específica e das características desejadas para o produto final.

No processo de formação de espumas, os agentes de expansão incluem:

- Agentes físicos – estes aditivos funcionam por meio da incorporação de partículas sólidas, que expandem com a temperatura, durante o processo de cura.
- Agentes químicos – estes agentes reagem quimicamente com a temperatura, numa reação de decomposição que liberta gases responsáveis pela formação do material celular [34].

2.3. Poliuretanos *high-solids*

As formulações de sistemas de poliuretano com alto teor de conteúdo sólido (70 a 99%) [35] surgem na indústria da crescente preocupação com questões ambientais, atualmente já sob regulamentação legal. Nesse sentido, os poliuretanos *high-solids* têm vindo a ser procurados pela isenção de solventes. São empregues em revestimentos para o interior de automóveis, mas também podem ser utilizados em processos para o exterior dos mesmos, nomeadamente na pintura.

Tal como nos PU convencionais, o método de síntese empregue neste tipo de materiais é do pré-polímero. Dada a inexistência de solventes nos reagentes de partida e pré-polímero final, não será possível avançar para a fase de extensão de cadeias, já que o polímero não ficaria disperso em meio líquido, e o resultado seria um material sólido, impossível de reprocessar. Para contornar este problema, as terminações –NCO do pré-polímero são bloqueadas (para que não reajam com impurezas – humidade do ar, por exemplo), e a restante reação dá-se na aplicação final, com a adição do extensor de cadeias na formulação e por aplicação de temperatura. Para aplicações em que sejam necessárias cinéticas de reações rápidas, utilizam-se extensores de cadeias do tipo amina, obtendo-se uma mistura de poliuretano/poliureia. Assim, será possível controlar a cinética da reação e o tipo de produto final, fatores importantes para o estudo em causa.

As vantagens ambientais são acompanhadas por diversas propriedades mecânicas superiores quando comparados a poliuretanos convencionais. A reação de extensão de cadeias "in situ" contribui para a melhoria das características mecânicas, bem como para a flexibilidade e a sensação tátil (háptica) do material final. Além disso, a grande versatilidade na combinação de diferentes polióis e isocianatos permite a obtenção de uma ampla gama de produtos com propriedades personalizadas.

No entanto, os PU-HS apresentam uma desvantagem significativa relacionada às suas propriedades reológicas. Eles possuem uma elevada viscosidade, o que torna o processamento e manuseamento mais desafiante. Apesar dessa desvantagem, os poliuretanos com alto teor de conteúdo sólido têm mostrado ser uma opção atraente para muitas aplicações industriais devido aos benefícios ambientais, às propriedades mecânicas superiores e à versatilidade que oferecem. Com avanços contínuos em tecnologias e formulações, é provável que esses materiais continuem a desempenhar um papel importante na indústria, especialmente em aplicações automotivas e de revestimentos.

Capítulo 3 – Procedimento Experimental

A componente experimental desta dissertação é descrita de seguida, mencionando todos os procedimentos na obtenção dos materiais em estudo e a respetiva caracterização.

Inicialmente, é fundamental fazer a distinção entre matérias-primas (MP), pastas, filmes (derivados das pastas), e artigos resultantes destes – o material final. As matérias-primas são os componentes que compõem as pastas. Por sua vez, as pastas são formadas a partir de uma mistura em quantidades previamente definidas dessas matérias-primas. Os filmes são obtidos por aplicação das pastas por recobrimento (neste caso, à escala laboratorial, utilizando aplicadores do tipo Werner, que envolve processos de cura induzidos por temperatura permitindo a formação de um filme com espessura pré-determinada. Os artigos são materiais multicamada, em que cada uma corresponde a um filme, laminadas entre si e a um suporte têxtil. São produzidos pela sucessiva aplicação e cura das pastas, através de processos de recobrimento (às escalas laboratorial, piloto e industrial), resultando no produto final.

O procedimento experimental da presente dissertação pode ser separado em duas fases. A primeira refere-se à preparação de formulações de pasta para a produção de diferentes filmes compactos de PU-HS, à escala laboratorial. O objetivo será estudar as suas propriedades reológicas, químicas e térmicas para futuramente correlacionar com o comportamento dos artigos durante o processo de gravação.

Com base nos resultados obtidos no PI, foi dada continuidade ao estudo do comportamento dos diferentes PU-HS em ensaios de reometria de pratos paralelos em regime de varrimento de temperaturas. Este tipo de ensaio reológico é relevante para o presente estudo visto que fornece informação acerca das propriedades viscoelásticas dos materiais, em condições representativas do processo de gravação.

Nesta etapa, produziram-se treze filmes a partir de pastas com diferentes composições, onde se alterou a química base dos reagentes de partida, tanto do isocianato (aromático ou alifático) como do poliálcool (de base poliéter ou poliéster). Testou-se, ainda, diferentes tipos de reticulação, onde se estudou diferentes tipos de extensores de cadeia de base diamina ou diol e razões intermédias entre os mesmos.

Já na segunda fase, procedeu-se à produção de artigos completos à escala laboratorial de amostras das versões mais promissoras. Testou a gravação à escala piloto e a respetiva evolução do gravado ao longo do tempo.

Com o intuito de testar as propriedades relevantes para a problemática em questão, realizaram-se ensaios de técnicas pertinentes para avaliar o comportamento reológico da camada compacta (Reometria de Pratos Paralelos, RPP), ensaios de análise química (Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR), estabilidade térmica (Calorimetria Diferencial de Varrimento, DSC) e ainda de avaliação da morfologia do gravado nos artigos ao longo do tempo (Microscopia Ótica, MO).

3.1. Preparação de Amostras

3.1.1. Pastas

A seleção de matérias-primas base foi efetuada de modo a incluir no estudo várias resinas de PU-HS com diferentes químicas, para se estudar a sua influência no processo de gravação. Estas matérias-primas são constituintes das pastas referência utilizadas pela TMG no seu processo produtivo. Foram utilizadas cinco PU-HS, três extensores de cadeia de base diamina, um de base diol e um agente de expansão. As receitas das pastas utilizadas na primeira parte da componente experimental estão representadas na Tabela 2. Por motivos de confidencialidade, não será possível revelar as quantidades exatas aplicadas das diferentes matérias-primas de cada pasta.

Tabela 2 – Designação e composição das pastas/filmes utilizados na primeira parte da componente experimental.

Designação da amostra Pasta/Filme	Composição da amostra		
	PU-HS base	Extensor de Cadeias	Agente de Expansão
0	Resina 0	ECA 0	–
1	Resina 1	ECA 1	–
1E	Resina 1	ECA 1	AE1
2	Resina 2	ECA 1	–
3	Resina 3	ECA 2	–
Mix	Resina 1 + Resina 2	ECA 1	–
4	Resina 4	ECA 1	–
1 (25-75)	Resina 1	25% ECD 1 + 75% ECA 1	–
1 (50-50)	Resina 1	50% ECD 1 + 50% ECA 1	–
1 (75-25)	Resina 1	75% ECD 1 + 25% ECA 1	–
4 (25-75)	Resina 4	25% ECD 1 + 75% ECA 1	–
4 (50-50)	Resina 4	50% ECD 1 + 50% ECA 1	–
4 (75-25)	Resina 4	75% ECD 1 + 25% ECA 1	–

Da Tabela 2, observa-se que as pastas produzidas contêm a resina de PU-HS base e o respetivo extensor de cadeias (ECA, ou mistura de ECA e ECD) e ainda o agente de expansão (AE, em uma das amostras). Aquelas que não possuem nenhum agente de expansão estão sinalizadas com um “–”. Na coluna referente aos

extensores de cadeias, ECA representa os extensores de cadeias amina, enquanto ECD representa o extensor de cadeias de base diol. A utilização de diferentes ECAs advém da recomendação de fornecedores para cada resina. Todas as pastas foram produzidas segundo as fichas técnicas respectivas (que especificam quantidades estequiométricas entre resina base e ECA), excetuando aquelas onde há a adição de diferentes quantidades de ECD na sua formulação em que houve uma manipulação dessas fichas.

Como se pode verificar pela Tabela 2, existem algumas pastas que merecem uma justificação para a sua utilização. A produção da Pasta 1E advém da necessidade de estudar a influência da espuma na gravação: estudos anteriores na TMG mostraram que a gravação de um artigo com esta pasta na constituição foi possível tornando-se relevante incluir no estudo. Na produção do Filme 1E, o agente de expansão (sólido) responsável por conferir uma estrutura celular foi misturado com um plastificante (líquido) para que a mistura com a resina (líquida) fosse facilitada visto que uma mistura líquido-líquido é mais simples.

A Pasta Mix trata-se de uma mistura entre as Resina 1 e 2 sendo que esta mistura advém da necessidade de abaixamento de toxicidade da Resina 1, em artigo final, visto que apresenta um índice de monómero de isocianato livre acima do recomendado.

Tabela 3 - Descrição das bases poliméricas constituintes das pastas utilizadas.

Base Polimérica	Bloqueado/Reativo	Isocianato	Poliól
0	Bloqueado	Aromático	Poliéter
1	Reativo	Alifático	Poliéter/Poliéster
2	Reativo	Alifático	Poliéter
3	Reativo	Alifático	Poliéter & Bio-Based
4	Reativo	Aromático	Poliéter

Complementando a informação acima apresentada, a Tabela 3 providencia uma descrição mais detalhada sobre os componentes que constituem cada uma das resinas, quanto ao tipo do isocianato, poliól e se esta é bloqueada ou reativa. Por isocianato bloqueado, entenda-se por uma classe compostos contendo grupos isocianato inativados por um agente ligante que reduz a sua reatividade até que condições específicas sejam atendidas, de modo a evitar possíveis reações indesejadas.

As pastas foram preparadas do seguinte modo: numa Balança Kern PNS pesam-se as MP's da formulação; de seguida, são pré-misturadas de forma manual, com o auxílio de uma espátula; posteriormente, são misturadas utilizando um misturador mecânico de alta rotação. com agitador em hélice de fluxo axial; por fim,

submete-se a pasta a mistura sob vácuo (Vacuumat Matis) de forma a eliminar as bolhas de ar formadas durante os passos da mistura prévios.

3.1.2. Filmes

Antes de realizar os testes de caracterização, foi necessário produzir, por recobrimento à escala laboratorial, os filmes que representam a primeira camada do artigo, conhecida como camada compacta, e que correspondem às pastas descritas na Tabela 2.

O processo de recobrimento consiste na deposição da pasta sobre um suporte de papel próprio, com um acabamento siliconado característico e alguma rugosidade para garantir que a adesão entre a pasta e o suporte seja ótima, sem comprometer a capacidade de descolagem, depois do artigo curado. Neste processo, utiliza-se um equipamento com aplicador por faca e estufa ventilada e de temperatura controlada, Werner Mathis AG.

Antes da aplicação da pasta, é necessário regular a altura da faca em relação ao suporte de modo a obter-se a espessura pretendida e igualdade entre os lados esquerdo e direito. Em seguida, uma quantidade adequada de pasta é depositada sobre o suporte, próximo à faca posicionada junto à porta de entrada da estufa. Após este passo, a faca é deslocada lentamente ao longo do substrato, enquanto um cilindro exerce pressão por baixo do papel para facilitar a formação do filme.

Concluída essa etapa, o filme resultante é transferido para o interior da estufa onde ocorrem os processos de cura do material. Esta sequência está graficamente expressa na Figura 9.

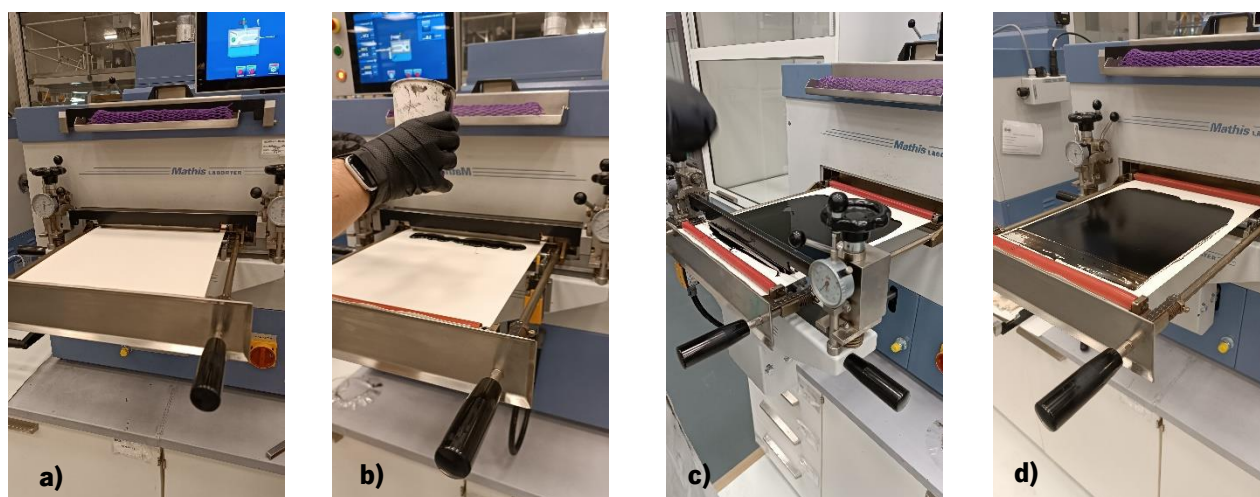


Figura 9 - Sequência para a produção por recobrimento Werner de um filme em ambiente laboratorial: a) Colocação do papel sobre o suporte e regulação da altura da faca; b) Deposição da pasta junto à faca; c) Deslocamento da faca; d) Obtenção do filme curado.

A espessura de cada uma das camadas, unitariamente, não deve ser demasiado elevada, de modo a evitar gradientes térmicos ao longo do perfil da pasta. Estes fenómenos podem causar a cura não uniforme, resultando em propriedades distintas entre zonas da mesma amostra. No entanto, era conveniente obter amostras com maior espessura, com o intuito de facilitar o manuseamento durante os ensaios de caracterização. Assim, Este processo repetiu-se duas vezes por pasta, depositando uma camada em cima de outra.

A gravação pode ser realizada em simultâneo com o processo de recobrimento, utilizando um papel com gravado. Este processo confere à camada de artigo um relevo mais sólido e consistente em comparação com o método de gravação por cilindro, o qual resulta um relevo mais suave ou até mesmo impercetível, isto somente no caso dos PU-HS. Nas restantes químicas, o gravado obtido por cilindros é mais profundo e, comparando com o processo de gravação por papel, a gravação por cilindro é melhor: pela versatilidade dos gravados, ou seja, permite marcar o material com texturas das mais finas até às mais grosseiras; pela versatilidade de químicas, ou seja, um cilindro de gravar processa todos os materiais, independentemente da química do material – seja PVC, PU ou TPO – enquanto que, o papel é diferente de química para química e é necessário adequar o gravado ao tipo de papel; mais barato; e permite aplicar a laca de acabamento antes de gravar, melhorando as propriedades finais do material.

Todos os filmes foram produzidos por recobrimento, em aplicador com estufa do tipo Werner, segundo os parâmetros expressos na Tabela 4. Temperatura e Ventilação referem-se à temperatura, em °C, e velocidade da ventilação de ar, em rpm, na estufa. Nas variáveis Tempo de residência, que corresponde ao tempo que o filme permaneceu dentro da estufa, e Espessura, que corresponde à espessura do filme, a expressão x 2 deve-se ao facto de se terem produzido 2 filmes, um sobre o outro, como explicado acima.

Tabela 4 - Parâmetros de recobrimento Werner para a produção de filmes.

Temperatura	Ventilação	Tempo de residência	Espessura
170 °C	1700 rpm	2 min x 2	0.300 mm x 2

Após a obtenção dos filmes por recobrimento em CT, estes foram caracterizados através de diferentes testes, nomeadamente por reometria de pratos paralelos, FTIR e DSC.

3.1.3. Artigos

Após a caracterização dos filmes produzidos em 3.1.2., foram seleccionados alguns dos mais promissores para levar a cabo testes de gravação à escala piloto. Para tal, foi necessário produzir artigos completos com essas composições. Assim, foram seleccionadas três resinas PU-HS, dois extensores de cadeia de base amina, e um de base diol. Foram, ainda, seleccionados um PU aquoso como camada adesiva e um suporte têxtil. Os artigos obtidos seguem uma estrutura como a representada na Figura 10.

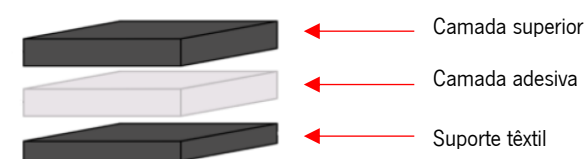


Figura 10 - Esquema representativo da estrutura dos artigos produzidos.

Contrariamente aos artigos típicos, optou-se por não incorporar a camada intermédia para não interferir no gravado.

A Tabela 5 compila as matérias-primas utilizadas em cada artigo de revestimento. O suporte têxtil utilizado é o mesmo em todos os artigos.

Tabela 5 - Matérias-primas constituintes de cada artigo produzido por revestimento em CT.

Artigo	Camada Compacta		Camada Adesiva
	Base Polimérica	Extensor de Cadeias	
A	Base Polimérica 4	ECA 1	PU Aquoso, Alifático Poliéter
B	Base Polimérica 4	25% ECD + 75% ECA 1	PU Aquoso, Alifático Poliéter
C	Base Polimérica 4	50 % ECD 1 + 50% ECA 1	PU Aquoso, Alifático Poliéter
D	Base Polimérica 1	ECA 1	PU Aquoso, Alifático Poliéter
E	Base Polimérica 1	25% ECD 1 + 75% ECA 1	PU Aquoso, Alifático Poliéter
F	Base Polimérica 1	50% ECD 1 + 50% ECA 1	PU Aquoso, Alifático Poliéter
G	Base Polimérica 3	ECA 2	PU Aquoso, Alifático Poliéter

Numa primeira fase, o método de produção dos artigos segue o procedimento sequencial descrito em 3.1.2, na Figura 9. Posteriormente, após a cura da camada compacta, deposita-se a camada adesiva seguida da deslocação da faca e espalhamento da pasta. Na mesma fase, aplica-se também o suporte têxtil e introduz-se na Werner. Estes últimos passos estão representados na Figura 11.

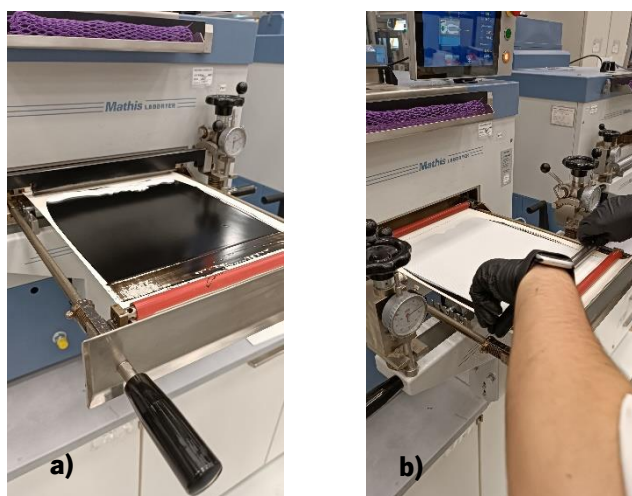


Figura 11 - Sequência para a produção por recobrimento Werner de um artigo em ambiente laboratorial: a) Aplicação da pasta adesiva; b) Deslocação da faca e aplicação do suporte têxtil.

Na Tabela 6, estão presentes os parâmetros de recobrimento das diferentes camadas dos artigos.

Tabela 6 - Parâmetros de recobrimento Werner para a produção de artigos.

Camada	Temperatura	Ventilação	Tempo de residência	Espessura
Compacta	170° C	1700 rpm	2 min	0.300 mm
Adesiva	140°C	1700 rpm	2 min	0.100 mm

Uma vez obtidos os artigos, procede-se à aplicação de laca de acabamento, também em CT. As lacas têm diversas finalidades, podendo ser usadas para fins decorativos, de proteção ou para aplicações funcionais. Desempenham várias funções como aumentar a resistência do artigo à abrasão, controlar o brilho de forma adequada, proporcionar uma sensação tátil agradável e conferir um acabamento resistente e duradouro. Na aplicação de laca em CT existem dois métodos distintos: um processo mais manual e outro assistido por um equipamento laboratorial. No primeiro método, começa-se pelo depósito de uma quantidade de solução de laca no artigo em questão. Em seguida, utilizando um cilindro calibrado, a laca é espalhada ao longo do artigo, realizando o processo de lacagem. Já o segundo método, utilizando o equipamento laboratorial, imita, à escala laboratorial, o processo de lacagem à escala industrial, e inicia com o depósito de uma quantidade de laca num balseiro. Esse balseiro entra em contacto com um cilindro poroso responsável por dosar a quantidade adequada de laca. O artigo é posicionado entre esse cilindro poroso e outro cilindro de pressão, ambos girando em sentidos opostos. Dessa maneira, a laca é distribuída uniformemente. Após a lacagem, o artigo é colocado numa estufa Werner, onde a formação do filme de laca ocorre em condições similares às de produção, garantindo um acabamento adequado.

Desta forma, os artigos estão prontos para o próximo processo, a gravação por cilindro, que tem de ser executada à escala piloto. O processo de gravação piloto inicia pelo pré-aquecimento do artigo, através de processos de transferência de calor por radiação através de um painel aquecedor, com o fim de ganhar a elasticidade e amolecimento adequado para que, quando submetido à compressão, adquira a forma do gravado do cilindro. O artigo é conduzido entre dois rolos, um de pressão e outro de gravação e, neste ponto, ocorre a gravação propriamente dita. Após a gravação, o material atravessa uma série de rolos, onde circula água para realizar o arrefecimento por contacto do artigo gravado. Uma vez que os artigos produzidos em CT tomam as dimensões de uma A4, foi necessário fazer uma costura entre os artigos para que a gravação piloto fosse possível seguindo um regime contínuo.

Na Tabela 7, estão representadas as temperaturas de gravação a que cada artigo foi submetido. A primeira abordagem seria a gravação de cada artigo a três temperaturas diferentes, no entanto, devido às limitações do processo de gravação à escala piloto, esse objetivo não foi possível de concretizar.

Tabela 7 - Temperaturas de gravação (piloto) dos artigos produzidos.

Artigo	Temperatura de Gravação
A	220 °C
	235 °C
B	235 °C
C	235 °C
D	235 °C
E	235 °C
F	235 °C
G	235 °C
	220 °C

3.2. Técnicas de Caracterização

3.2.1. Reometria de Pratos Paralelos

O reómetro de corte dinâmico é um aparelho que permite caracterizar o comportamento reológico de vários materiais viscoelásticos. Atualmente, a maioria desses aparelhos é capaz de realizar medições em diferentes modos, incluindo oscilações, estado estacionário e transiente, sendo então denominados reómetros rotacionais. Com eles é possível obter uma variedade de propriedades reológicas a diferentes condições de temperatura, frequência, tensão e deformação.

Este tipo de ensaio reológico é relevante para o presente estudo do visto que fornece informação acerca das propriedades viscoelásticas dos materiais, em condições representativas do processo de gravação.

O reómetro de pratos paralelos é composto, tal como o nome indica, por dois pratos paralelos sendo o prato inferior fixo e o superior não-estacionário. O prato superior oscila em torno do seu eixo de forma a solicitar a amostra que está entre os dois pratos paralelos. Na Figura 12.a), está representado este sistema.

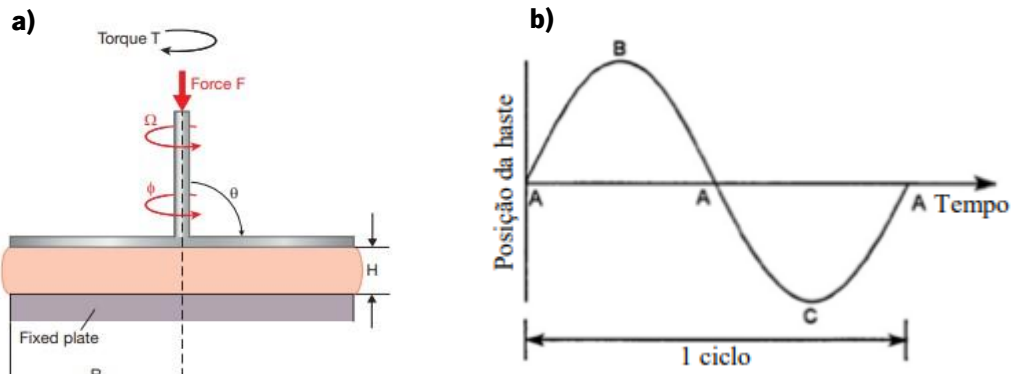


Figura 12 - Esquema ilustrativo do sistema de pratos paralelos (a) e do movimento oscilatório (b).

Na Figura 12.b), representa-se esquematicamente como se processa o movimento oscilatório ao longo do teste: o ponto A desloca-se até ao ponto B, passando novamente pela sua posição de origem até atingir o ponto C e volta novamente à posição inicial. Este ciclo é repetido de forma contínua ao longo da duração do teste. A velocidade do movimento oscilatório é traduzida pela frequência

Normalmente, os reómetros têm a capacidade de operar em dois modos distintos: o modo de tensão controlada e o modo de deformação controlada. No primeiro modo, é aplicado um binário ao prato superior, e é medida a rotação angular correspondente. A partir dessa rotação angular, é possível determinar a deformação da amostra. No segundo modo, de deformação controlada, o prato superior é movido entre os pontos de amplitude máxima da oscilação a uma frequência predefinida. Nesse caso, é medido o binário transmitido à amostra, a partir do qual se calcula a tensão necessária para manter a oscilação na frequência desejada.

O reómetro realiza medições diretas do binário aplicado e da rotação angular resultante, assim como do tempo de desfasamento entre a aplicação da deformação e a resposta em termos de tensão, ou vice-versa. As restantes propriedades são calculadas automaticamente pelo software associado ao reómetro. Estes cálculos são baseados em equações específicas que podem variar dependendo do tipo de equipamento. Além disso, é através do software que se define o tipo de ensaio e as condições desejadas.

Para a reometria de pratos paralelos, a tensão, τ_0 , e a deformação, γ_0 , podem ser calculadas a partir das seguintes equações [36]:

$$\tau_0 = \frac{2M}{\pi r^3} \quad (1)$$

$$\gamma_0 = \frac{\theta r}{h} \quad (2)$$

onde, M é o binário medido (N.mm), r é o raio do prato superior (mm), θ é o ângulo de deflexão (rad) e h (mm) é o afastamento entre os pratos. Assim, podemos observar que o cálculo das amplitudes da tensão e da deformação é influenciado pelo raio do prato superior. Essas amplitudes apresentam um valor mínimo no centro

do prato e atingem o valor máximo na sua periferia. Isso significa que a deformação da amostra não é constante, o que se traduz numa desvantagem à configuração de pratos paralelos.

Esta técnica permite a caracterização de propriedades essenciais de um material. Isto é alcançado através da determinação do módulo real (G'), que está associado à rigidez do material, e do módulo imaginário (G''), que está associado a processos de dissipação viscosa, juntamente com a avaliação do amortecimento intrínseco de materiais viscoelásticos, representados pela $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$.

Pelo cálculo das componentes referidas, é possível obter o módulo complexo, G^* :

$$G^* = G' + iG'' \quad (3)$$

onde, as componentes real e imaginária do módulo são dadas através das seguintes equações [36]:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (4)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (5)$$

Os ensaios de reometria decorreram em regime de varrimento de temperaturas entre 40 e 250 °C (à exceção do Filme 0, onde os ensaios decorreram de 40 a 200 °C por motivos de degradação prematura do material) – a taxa de aquecimento de 5 °C/min, mantendo-se constante a frequência exercida a 1Hz, que se aproxima à frequência no processo de gravação. Definiu-se, também, a deformação de 1% para todas as amostras testadas.

A partir destes ensaios pretende-se analisar a temperatura de crossover do comportamento elástico–viscoso, onde, teoricamente (e tendo sido comprovado através dos testes referentes ao PI), passa a ser possível gravar por cilindros. Ou seja, o material ao atingir um certo patamar viscoelástico, por mudanças na mobilidade molecular causadas pelo aumento da temperatura e da força aplicada, torna-se maleável o suficiente para receber a marcação do cilindro, retendo alguma memória elástica para manter a forma após a aplicação da força.

O aparelho utilizado foi o reómetro Netzsch Kinexus, constituído ainda por um forno com temperatura controlada na zona do prato inferior e por um sistema de ar comprimido para arrefecimento controlado.

3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelhos baseia-se na observação de frequências de vibração atómica, específicas para cada ligação química, a níveis de energia bem definidos. Assim, esta técnica revela ser uma ferramenta imprescindível numa análise qualitativa dos componentes químicos das amostras.

Os ensaios foram realizados no equipamento *FTIR Spectrum Frontier* e decorreram em regime ATR (Reflexão Total Atenuada), que se baseia no princípio ótico da reflexão onde o feixe infravermelho é incidido sobre um meio mais denso – um cristal, para um meio menos denso – a amostra a analisar.

Primeiramente, é necessário realizar o *background*, que consiste na medição da transmitância sem a presença da amostra. Em todo o espectro de medição, espera-se obter um espectro de infravermelho com uma transmitância de 100%. Se isto não ocorrer, é importante proceder à limpeza do cristal e repetir a medição até que um resultado correto seja obtido. Quando a amostra em questão é uma pasta, a limpeza após o ensaio é fundamental para eliminar qualquer resíduo que possa permanecer na superfície do equipamento.

No caso das amostras da presente dissertação, o estudo foi efetuado numa gama de número de onda de 4000 – 500 cm^{-1} . As amostras não sofreram nenhum processo para serem preparadas e a colocação das mesmas sobre o cristal foi com o auxílio de um parafuso de modo a fixar a amostra e cobrir uma maior área de contacto. A plataforma foi limpa com acetona antes e após cada ensaio e secada.

Obtidos os espectros, serão analisados os resultados com base na Figura 13, onde se observa o comprimento de onda associados às ligações químicas mais relevantes. Isto permite identificar a presença de um grupo funcional específico na amostra, o qual pode ser evidenciado por meio de dois ou mais picos distintos nos espectros.

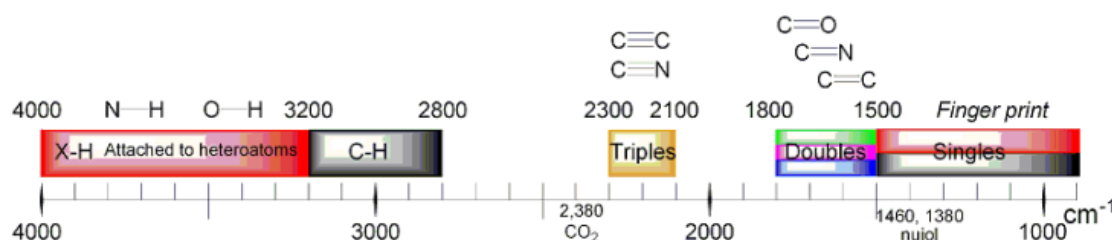


Figura 13 – O intervalo de números de onda característico para os grupos funcionais de interesse neste estudo [37]

3.2.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Atendendo à importância da identificação e controlo de qualidade de materiais poliméricos, a calorimetria diferencial de varrimento revela-se uma técnica de interesse na deteção de parâmetros que possam influenciar o processo de gravação, permitindo uma análise mais aprofundada das propriedades térmicas dos materiais envolvidos.

Os resultados obtidos fornecem dados qualitativos e quantitativos sobre as transformações físicas e químicas que ocorrem durante processos de absorção de calor (endotérmicos), libertação de calor (exotérmicos) ou mudanças na capacidade de reter calor de um material. Isso possibilita a identificação das temperaturas nas quais ocorrem fenómenos como fusão, cristalização e transição vítrea nos diferentes materiais.

O princípio teórico da técnica de DSC consiste na medição da diferença de energia (na forma de calor), entre a amostra e uma referência, numa atmosfera controlada. O fluxo de calor é fornecido à amostra e à referência, de modo que sempre que exista uma diferença de temperatura entre eles, esta se anule. Essa diferença é registada num gráfico de fluxo de calor em função da temperatura.

O ensaio de DSC foi realizado no equipamento DSC Q200 da *TA Instruments* e o gás de purga utilizado foi o azoto com um caudal de 50 mL/min, usando um cadinho em alumínio vazio como referência. A massa típica das amostras varia entre 5-10 mg.

Na Tabela 8, está presente o planeamento dos ensaios de DSC para cada amostra estudada.

Tabela 8 - Planeamento os ensaios DSC

	Ação	Taxa	Descrição
1º Ciclo	Aquecimento 1	10 °C/min	40 a 250 °C
	Isotérmica	-	5 min
	Arrefecimento 1	10 °C/min	250 a -90 °C
	Isotérmica	-	5 min
2º Ciclo	Aquecimento 2	10 °C/min	-90 a 250 °C
	Isotérmica	-	5 min
	Arrefecimento 2	10 °C/min	250 a 0 °C

3.2.4. Análise microscópica de superfície

A técnica de microscopia ótica envolve a análise da maneira como a luz visível interage com um objeto, resultando na formação de uma imagem microscópica desse objeto através da difusão da luz, permitindo ampliar a imagem do objeto de estudo, o que, por sua vez, permite avaliar com mais detalhe a sua superfície.

Fez-se observações microscópicas da superfície dos artigos depois do processo de gravação por cilindros, às temperaturas referidas na Tabela 7, e avaliou-se a evolução do gravado durante intervalos de tempo de 1 hora, 24 horas, 48 horas, 5 dias e 1 semana após a gravação, comparando com um artigo referência em PVC onde o padrão dos cilindros está impregnado com sucesso.

O equipamento utilizado trata-se de um microscópio *Olympus SC50* com um *software* adequado e o procedimento consiste na preparação prévia de provetes circulares de modo a facilitar a colocação da amostra a analisar. Assim, auxilia também a localizar a zona ampliada nos ensaios realizados *a posteriori*.

Capítulo 4 – Discussão de Resultados

O principal objetivo desta dissertação é investigar as propriedades dos materiais de PU-HS que desempenham um papel relevante no processo de gravação por cilindros. Foram produzidas amostras de vários filmes, conforme detalhado na secção 3.1, juntamente com artigos completos. Estas amostras foram sujeitas a testes utilizando as técnicas de caracterização mencionadas na secção 3.2, e os principais resultados serão abordados neste capítulo.

Primeiramente, serão analisadas as propriedades reológicas, exploradas por ensaios de reometria. Estes resultados permitem definir as condições de processo de gravação por cilindros. Nesta fase, optou-se por separar os ensaios em duas rondas. Na 1ª ronda de ensaios reométricos, focou-se no estudo da influência das resinas de PU de várias químicas diferentes e de alguns aditivos. Já na 2ª ronda, as atenções recaíram sobre a influência do tipo de reticulação no comportamento reológico.

De seguida, serão apresentados os resultados da caracterização química por FTIR aos filmes produzidos. Numa fase posterior, complementar-se-á a parte experimental com a caracterização térmica destes filmes.

Por fim, avaliar-se-á a qualidade do gravado dos artigos submetidos ao teste de gravação por cilindros em máquina piloto. A sua evolução ao longo do tempo também será descrita.

4.1. Reometria de Pratos Paralelos

4.1.1. 1ª Ronda de Ensaios

O primeiro objetivo delineado passou pela procura e desenvolvimento de um método reométrico que visasse uma melhor aproximação ao processo de gravação.

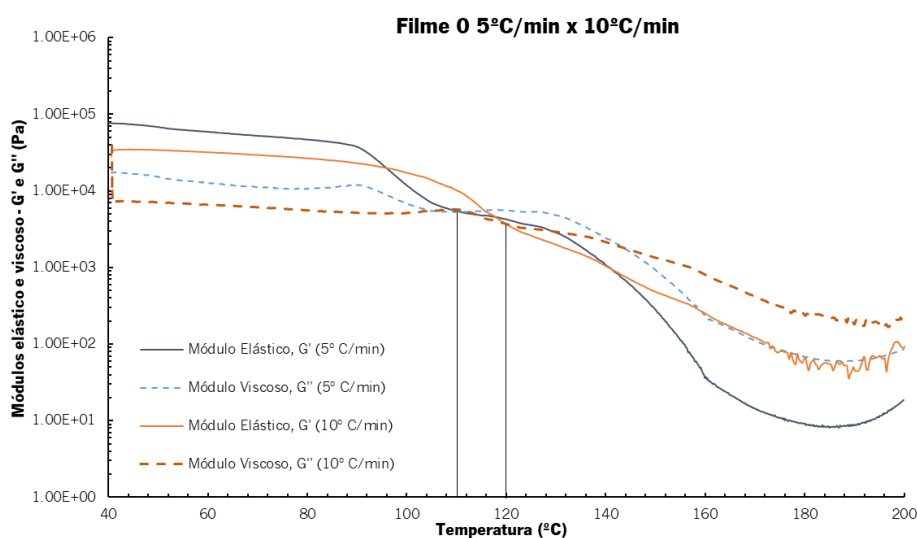


Figura 14 - Variação dos módulos G' e G'' do Filme 0 a taxa de aquecimento 5 °C/min (linhas azuis) x 10 °C/min (linhas laranjas). As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.

Neste sentido, alterou-se a taxa de aquecimento de 10 °C/min (geralmente utilizada nos estudos de caracterização de MP para base de dados da TMG) para 5 °C/min.

Apresentada na Figura 14 encontra-se a evolução da componente real e imaginária de um poliuretano *high-solids* aromático poliéter, o Filme 0, a duas taxas de aquecimento, 5 e 10 °C/min. É evidente a semelhança entre o comportamento dos módulos das amostras, sendo que existe uma pequena diminuição nos valores dos módulos de 5 para 10 °C/min. Conclui-se ainda que os módulos diminuem com o aumento da temperatura em ambos os casos, como esperado.

Destaca-se uma diferença de 10 °C entre as temperaturas de *crossover* de ambos ensaios – 110 °C para a taxa de aquecimento de 5 °C/min, e 120 °C para a taxa de aquecimento de 10 °C/min (assinaladas no gráfico da Figura 14 com linha vertical). Isto advém do tempo de residência do material no aparelho uma vez que taxas de aquecimento mais rápidas (10 °C/min) reduzem o tempo de relaxação do material, que não tem tempo suficiente para se reorganizar completamente. Quando a taxa de aquecimento é reduzida para 5 °C/min, o material tem mais tempo para relaxar, permitindo que as suas componentes viscoelásticas se igualem mais cedo.

A tangente delta corresponde à razão entre o ângulo de fase da componente viscosa e o ângulo de fase da componente elástica do material. Pela sua evolução, representada na Figura 15, observa-se que a 5 °C/min e a temperaturas mais elevadas (>150 °C) há uma elevação mais abrupta da curva, como consequências da degradação do material. Novamente, este fenómeno deve-se ao maior tempo de residência no aparelho.

O estudo seguinte baseou-se na comparação de filmes produzidos a partir de resinas com química diferentes quanto à natureza do isocianato e poliol constituintes.

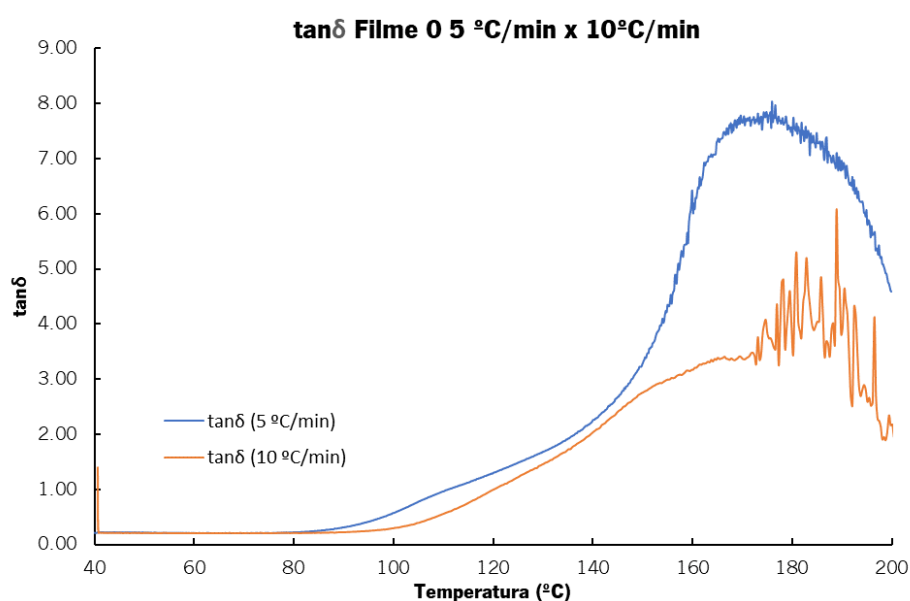


Figura 15 - Evolução da tanδ nos Filmes 5 °C/min (linha azul) e 10 °C/min (linha laranja).

De salientar que, para o Filme 0, o ensaio decorreu numa gama de temperaturas compreendida entre 40 e 200 °C por motivos de grande degradação térmica do material. Para o Filme 1, o ensaio decorreu de 40 a 250 °C de modo a ser possível retirar alguma informação do ensaio.

Observando os resultados obtidos a partir da Figura 16, nota-se desde logo uma grande diferença entre o comportamento viscoelástico dos Filmes. No Filme 0 tem-se um decréscimo nos módulos a partir de 95 °C. Já no Filme 1 esta diminuição do valor dos módulos ocorre a temperaturas muito superiores (210 °C). Por esta razão, o ponto de crossover entre o comportamento elástico e viscoso de cada filme ocorre a temperaturas muito díspares – no Filme 0 ocorre a 110 °C e no Filme 1 a 238 °C.

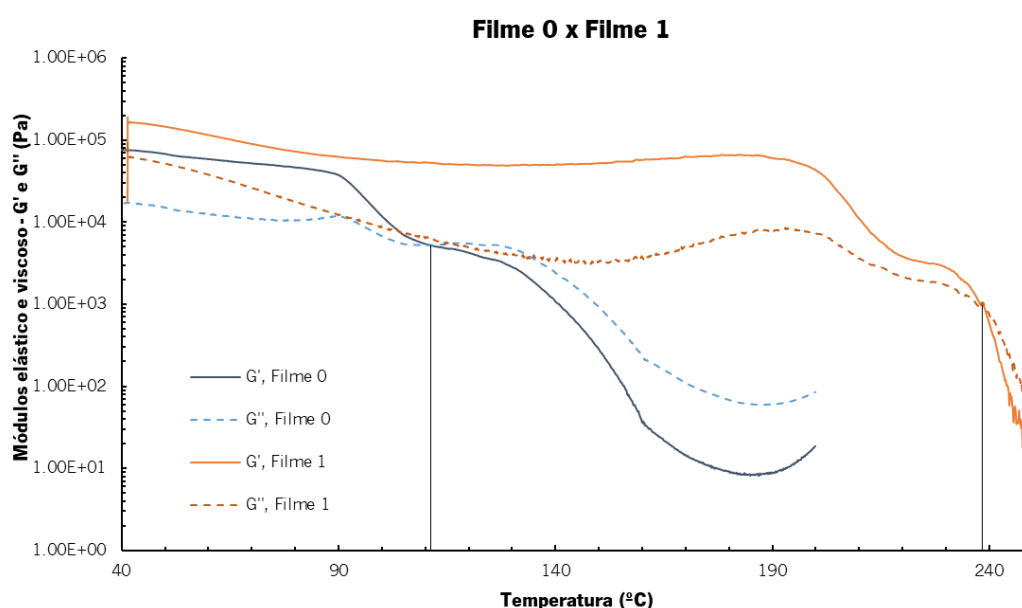


Figura 16 - Variação dos módulos G' e G'' do Filme 0 (linhas azuis) e Filme 1 (linhas laranjas). As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.

Para explicar esta grande disparidade nos resultados das temperaturas de crossover dos filmes são propostas algumas possíveis influências. A estrutura química, a distribuição do peso molecular, o grau de reticulação e a teoria da separação de microfases. A elevada polaridade de segmentos rígidos e baixa dos segmentos flexíveis resulta numa incompatibilidade termodinâmica entre os dois que traduz numa mistura de fases levada a cabo por interações não repulsivas entre segmentos rígidos e flexíveis. A separação de microfases ocorre quando há uma imiscibilidade parcial ou completa entre os diferentes segmentos do polímero, levando à formação de regiões distintas. Assim, num sistema como no do Filme 1 (isocianato alifático), não existem estruturas distintas bem definidas pelo que resulta numa maior mistura entre os segmentos rígidos e os flexíveis. Este fenómeno é influenciado pelo tipo de isocianato e sua estrutura, pelas concentrações dos reagentes, pela extensão de cadeias, entre outros.

Analisando a evolução da tangente Delta para os Filmes 0 e 1, representada na Figura 17, tem-se, assim como nas temperaturas de crossover analisadas na Figura 15, uma diferença de cerca de 100 °C do momento em que a $\tan\delta$ começa a tomar valores mais elevados.

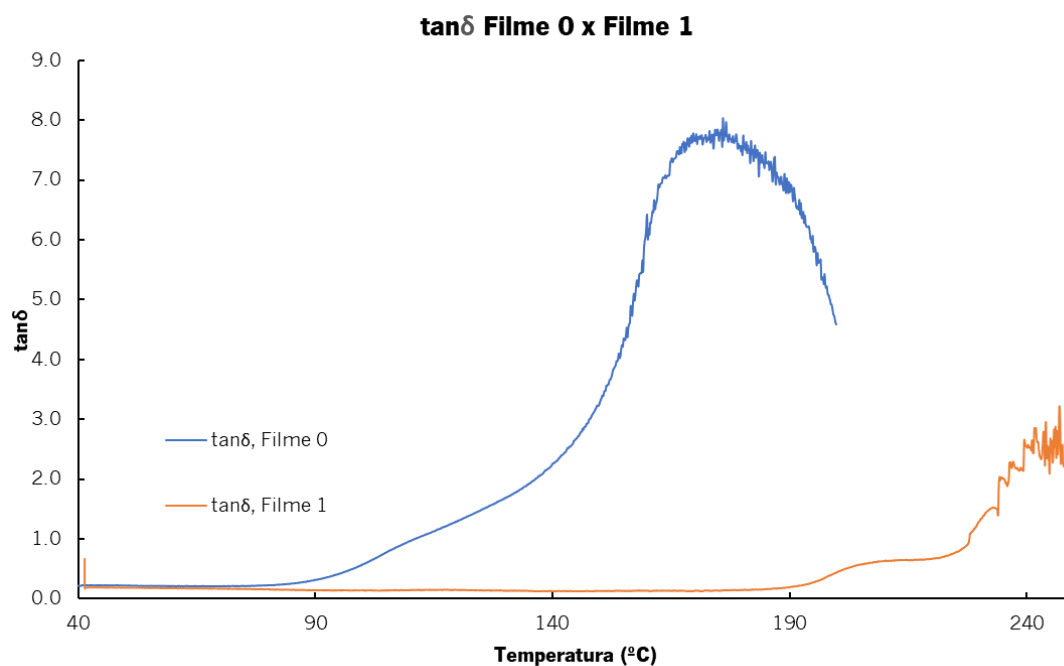


Figura 17 - Evolução dos $\tan\delta$ nos Filme 0 (linha azul) e Filme 1 (linha laranja).

Complementando-se aos resultados anteriores, a estabilidade térmica é mais evidente no Filme 1 sendo que até 190 °C não ocorre nenhuma variação abrupta. Já no Filme 0 isto acontece somente até 90 °C progredindo até valores de $\tan\delta$ muito superiores àqueles registrados para o Filme 1.

Na Figura 18 encontra-se representada a variação dos módulos G' e G'' dos Filmes 1 (alifático poliéter/poliéster), 2 (alifático poliéter) e Mix (mistura entre o os anteriores).

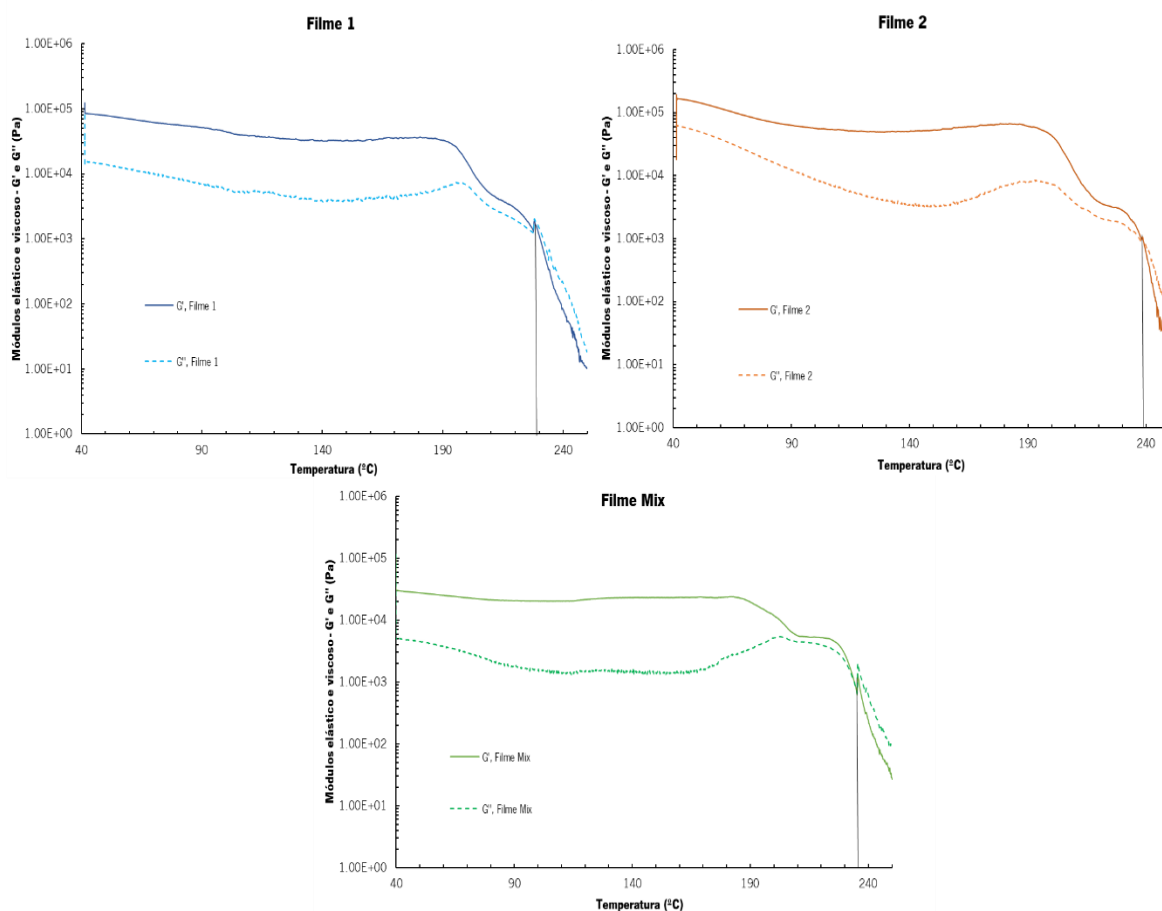


Figura 18 - Variação dos módulos G' e G'' nos Filmes 1, 2 e Mix. As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.

Tal como explicado anteriormente, a mistura entre as resinas deve-se à necessidade de se reduzir os níveis de toxicidade da resina utilizada no Filme 1. Esta apresenta um índice de monómero livre de isocianato acima do recomendado.

Como é possível observar, os comportamentos dos três filmes são muito semelhantes entre si. A temperatura de crossover do Filme Mix ocorre num intervalo intermédio compreendido pelas temperaturas correspondentes aos filmes que o constituem. No Filme 1 acontece a 228 °C, no Filme 2 a 238° C sendo que o filme resultante da mistura entre estes dá-se a 235 °C.

Pela curva representada na Figura 19, é possível analisar a $\tan\delta$ para os Filmes 1, 2 e Mix. Tem-se que, também esta propriedade reológica, no caso do Filme Mix, se apresenta como um comportamento intermédio entre os outros filmes.

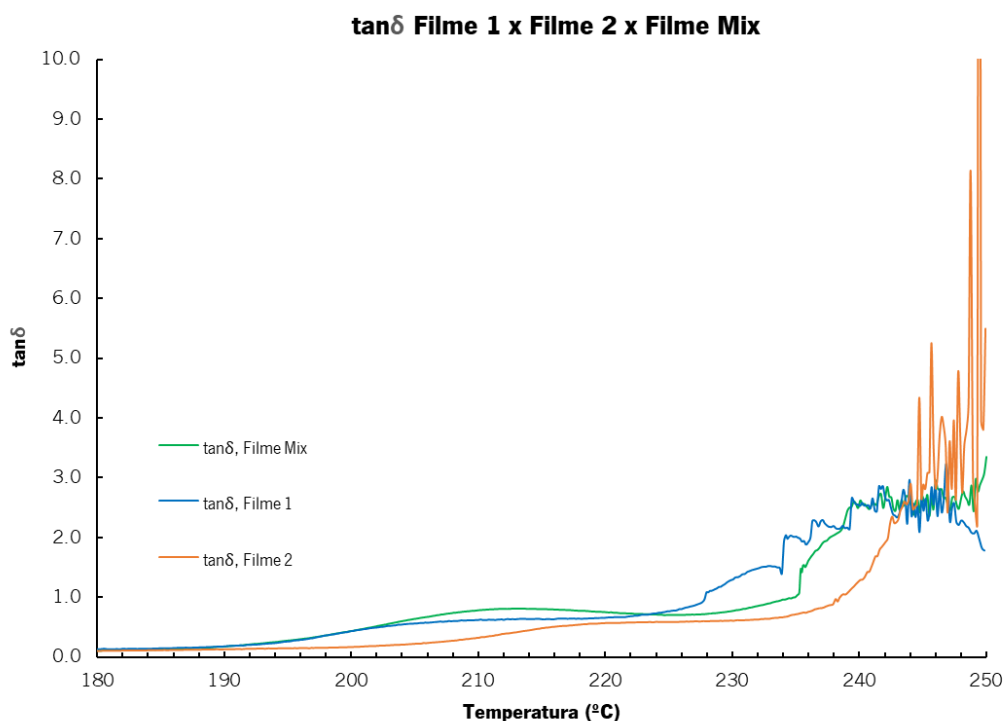


Figura 19 - Evolução dos $\tan\delta$ nos Filme 1 (linha azul), Filme 2 (linha laranja) e Filme Mix (linha verde).

Para temperaturas muito elevadas, a partir de 245 °C, tem-se, no Filme 2, alta instabilidade nos resultados, o que não se verifica nos restantes. Isto significa que o material está a perder mais energia na forma de calor, estando relacionado com a capacidade de armazenar e dissipar energia nesta faixa de temperatura. Ou seja, quando um material é exposto a temperaturas elevadas e próximas da degradação, as suas propriedades físicas e químicas sofrem alterações significativas. Nisto pode-se incluir mudanças na estrutura molecular, perda de estabilidade térmica, quebra de ligações, entre outros. Estas mudanças afetam na resposta do material às solicitações o que traduz num aumento acentuado da $\tan\delta$.

Realizaram-se estes ensaios para um filme espumado (Filme 1E). A sua relevância advém de estudos internos na TMG, onde se relatou que a gravação com o Filme 1 Espumado foi conseguida.

A partir da análise da Figura 20, tem-se um comportamento muito semelhante entre os dois filmes, como seria esperado, uma vez que a matriz polimérica é a mesma. No entanto, é notável a diminuição na temperatura de transição do comportamento viscoelástico com a adição do agente de expansão (de 228 °C no Filme 1 para 221 °C no Filme 1E). Durante o ensaio de reometria de pratos paralelos em varrimento de temperaturas em

aquecimento, observa-se que a estrutura celular da espuma cede. Assim, o que está a ser contabilizado é o efeito do plastificante que está presente na mistura com o agente de expansão.

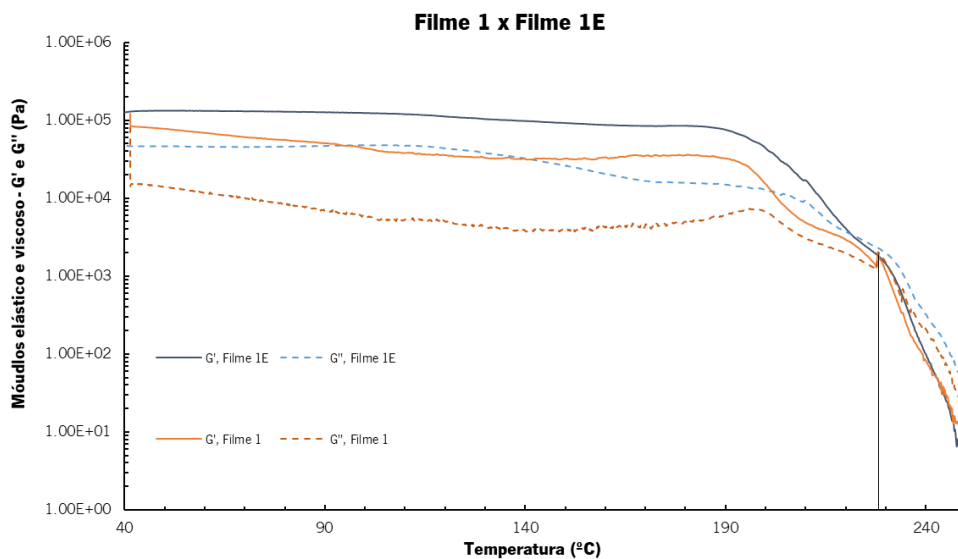


Figura 20 - Variação dos módulos G' e G'' nos Filmes 1 (linhas laranjas) e 1E (linhas azuis). A linha vertical indica a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.

Vendo agora o desenvolvimento da razão entre o módulo dissipativo e o módulo de armazenamento através da Figura 21 verifica-se que no Filme 1E a instabilidade térmica causada pelos fatores anteriormente descritos aquando da análise da Figura 6 é demais evidente.

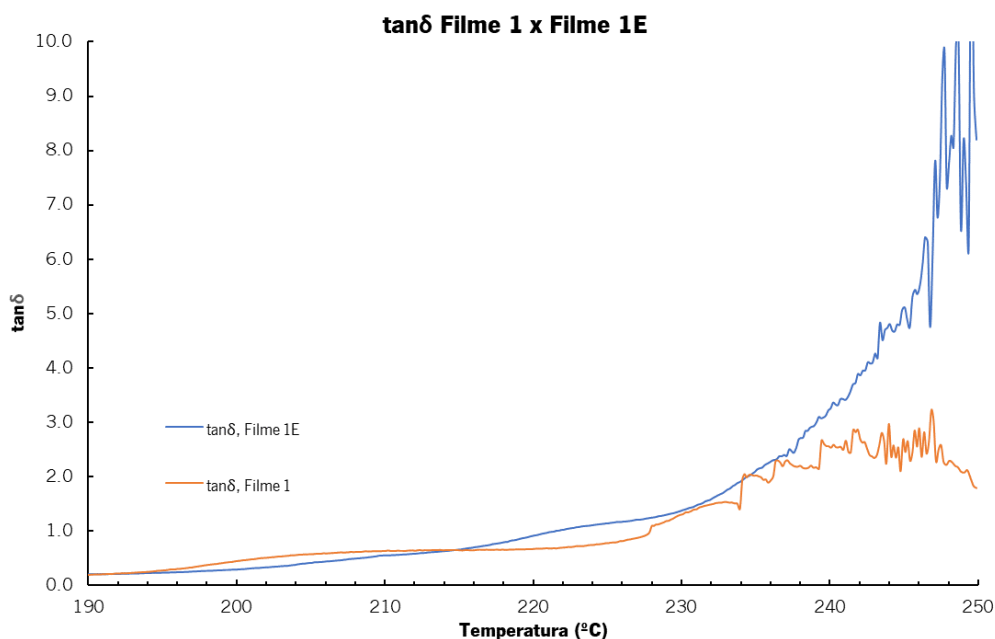


Figura 21 - Evolução do $\tan\delta$ nos Filme 1 (linha laranja) e Filme 1E (linha azul).

Pode-se concluir que a grande dissipação de energia é atribuída, em parte, à adição do plastificante na formação do filme espumado.

Como última matéria-prima alifática nesta primeira ronda de ensaios estudou-se também o comportamento de um poliuretano high-solids alifático onde o polioli é *bio-based*. Isto significa que é derivado de açúcares, logo, com estrutura irregular (monómeros de origens diferentes) e com maior número de grupos hidroxilo e/ou carboxilo pendentos.

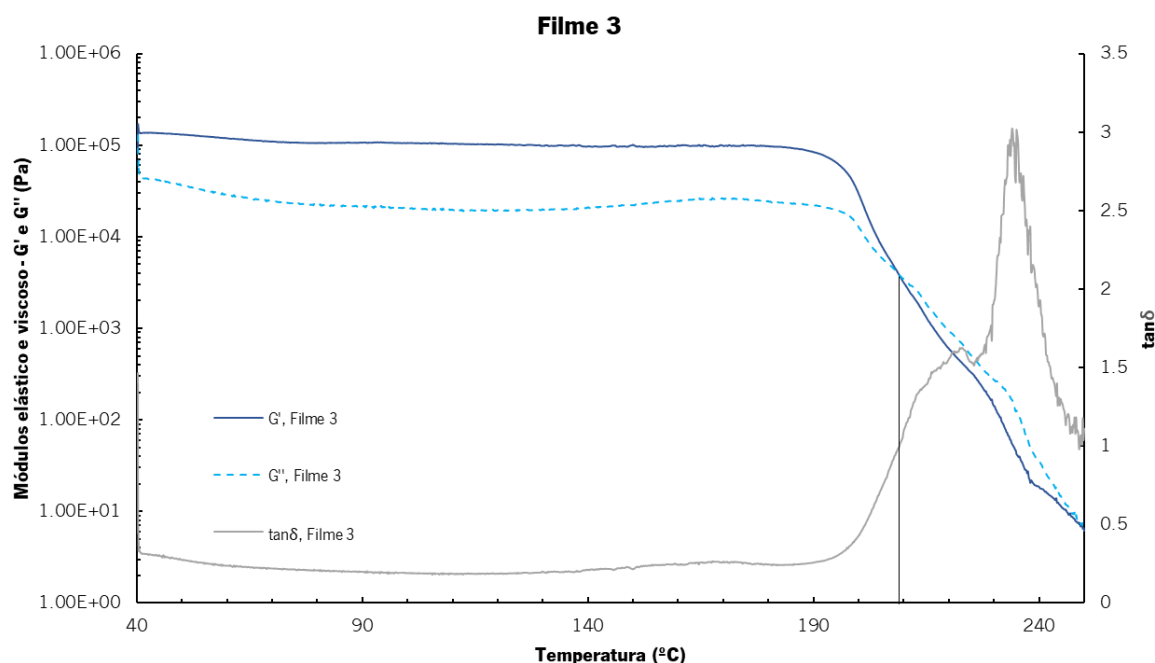


Figura 22 - Variação dos módulos G' , G'' e $\tan\delta$ no Filme 3. A linha vertical indica a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.

Da Figura 22 nota-se que a variação dos módulos elástico e viscoso se assemelha ao comportamento dos filmes analisados anteriormente, bem como a evolução da razão entre os mesmos.

No entanto, é, de facto, dos filmes alifático aquele que apresenta a temperatura de crossover mais baixa por volta dos 209 °C, pelo que, teoricamente, será o que terá menos constrangimentos na gravação por cilindros no que respeita os parâmetros de processo.

Para finalizar esta primeira série de ensaios reométricos, estudou-se também um outro poliuretano high-solids aromático, desta vez reativo.

Pela observação da Figura 23, é possível concluir, numa primeira abordagem, que o Filme 0 não pode ser considerado como um comportamento generalizado para todos os poliuretanos high-solids aromáticos. As diferenças entre o Filme 0 e o Filme 4 evidenciam isto. Neste caso, o Filme 4 aproxima-se mais ao comportamento do Filme 1, um alifático poliéter/poliéster.

Da explicação dada aquando da análise entre Filme 0 x Filme 1 sobre a separação das microfases, resulta que, para este caso, pode não ser o fator dominante para a diferença de mais de 100 °C (Filme 0 – 110 °C; Filme 4 – 216 °C) na temperatura de crossover entre os dois filmes aromáticos.

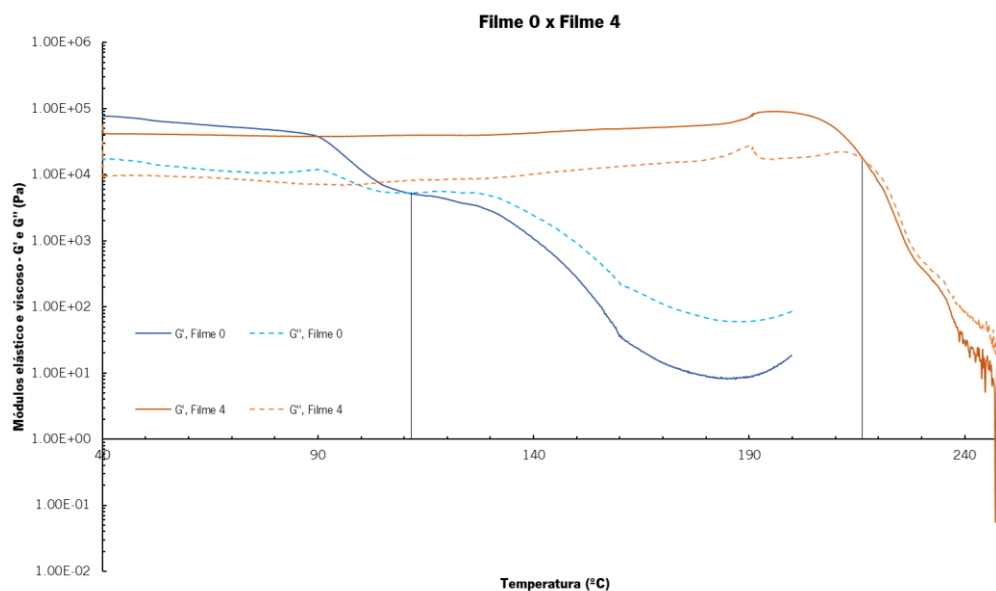


Figura 23 - Variação dos módulos G' , G'' nos Filmes 0 (linhas azuis) e 4 (linhas laranjas). As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.

A composição química, peso molecular, a estrutura química e/ou a associação de todos estes fatores poderá ajudar a responder às razões pelas quais os dois high-solids aromáticos apresentem esta diferença acentuada.

As diferenças na composição e estrutura química podem resultar em diferentes temperaturas de crossover, ou seja, diferentes polióis ou isocianatos podem ter transições distintas, que afetem a temperatura de crossover. Nisto, conhecer a estrutura química do isocianato poderá ser de elevado interesse pois apesar de tanto o Filme 0 e Filme 4 serem aromáticos existem, como se sabe, diferentes isocianatos aromáticos com mais ou menos anéis aromáticos, que interferem na eletronegatividade dos átomos de carbono do grupo -NCO ou na nuvem eletrónica envolvente. Por sua vez, estas diferenças afetam o empacotamento molecular e definição das zonas de separação de microfases cristalinas ou amorfas, impactando na temperatura de crossover.

Outro fator é a distribuição do peso molecular. Variações no tamanho e distribuição moleculares ou diferentes proporções de cadeias curtas e longas podem exibir comportamentos reológicos diferentes.

É importante considerar todos este conjunto de propriedades para entender adequadamente a diferença de 100 °C nas temperaturas de crossover entre os poliuretanos em questão. Cada um destes aspetos pode desempenhar um papel significativo nas propriedades reológicas.

Na Figura 24 tem-se a evolução da $\tan\delta$ nos Filme 0 e Filme 4 durante o ensaio. À semelhança daquilo que se observa na Figura 10, para a variação dos módulos, existe também uma grande diferença na forma como esta evolui.

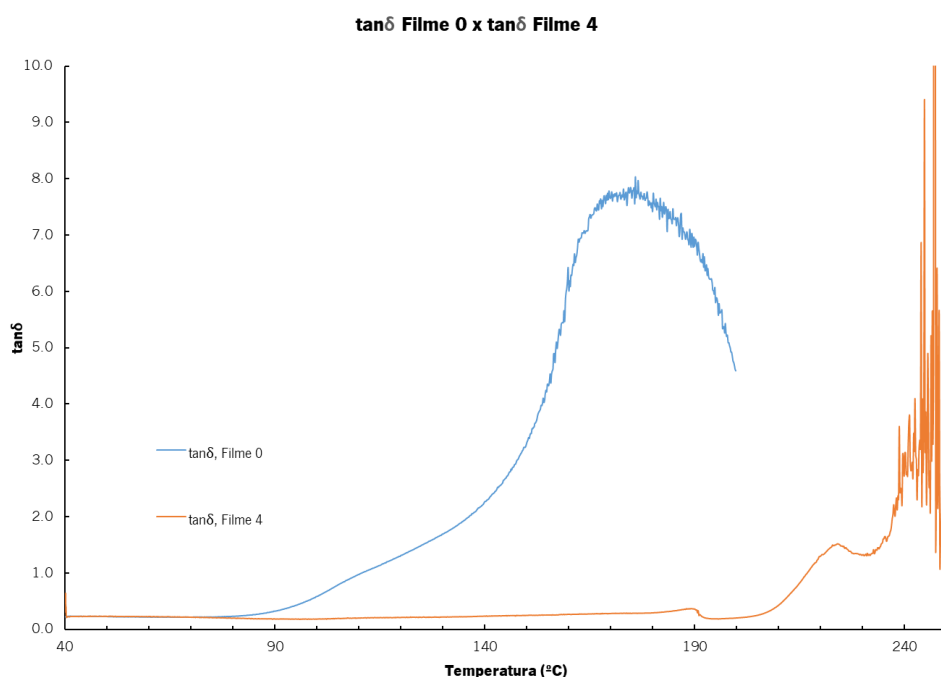


Figura 24 - Evolução dos $\tan\delta$ nos Filme 0 (linha azul) e Filme 4 (linha laranja).

Também aqui, pode-se aproximar aquilo que se viu anteriormente na Figura 16. Uma maior estabilidade no Filme 4 que indica que até 200 °C o filme é predominantemente elástico sendo que somente a 209 °C é que se dá a igualdade entre os módulos, caracterizada pelo ângulo de fase de 45°.

Tabela 9 - Descrição e temperaturas de crossover dos filmes analisados na 1ª Ronda de Ensaio

Filme	Descrição	Temperatura de crossover (média entre 3 repetições)
Filme 0 (5 °C /min)	PU bloqueado, Aromático, PE	111±0.13 °C
Filme 0 (10 °C /min)	—	120±0.57 °C
Filme 0	...	111±0.13 °C
Filme 1	PU reativo, Alifático, PE/PES	228±0.46 °C
Filme 2	PU reativo, Alifático, PE	238±0.56 °C
Filme Mix	Filme 1 + Filme 2	235±0.32 °C
Filme 1E	...	222±0.08 °C
Filme 3	PU reativo, Alifático & <i>Bio-based</i> , PES	209±0.42 °C
Filme 4	PU reativo, Aromático, PE	217±0.62 °C

Na Tabela 9 estão compilados os resultados referentes à temperatura de crossover dos filmes analisados na 1ª ronda de ensaios reométricos, onde se evidencia a enorme discrepância entre o Filme 0 e os restantes pelas razões mencionadas aquando da análise das respetivas curvas. Também o Filme 3 merece algum destaque sendo detetada a temperatura mais baixa dentro dos filmes, excluindo o Filme 0.

4.1.3. 2ª Ronda de Ensaios

Finalizada a primeira ronda de ensaios reométricos com o objetivo de estudar a influência das resinas de PU de várias químicas diferentes e de alguns aditivos, procedeu-se ao estudo da influência do tipo de reticulação.

Para tal, utilizaram-se duas resinas de químicas diferentes. Uma alifática poliéter/poliéster, a mesma utilizada no Filme 1 e uma outra aromática, utilizada no Filme 4. Para a cura dos filmes utilizaram-se dois extensores de cadeia, um de base amina e outro de base diol, misturados em razões diferentes.

A Figura 25 expressa o comportamento dos Filmes 1 com diferentes razões entre os extensores de cadeia utilizados. Tem-se o Filme 1 com a extensão de cadeias feita somente com amina, com 25% partes de diol para 75% de amina, uma razão intermédia de 50/50 e, por fim, um filme com 75% de diol para 25% de amina. Ainda se testou a possibilidade de fazer um filme com a extensão de cadeias somente com diol, no entanto não foi possível obter um filme uma vez que não foi possível obter um filme completamente curado (aspeto pegajoso), em tempo útil (reação com dióis é mais lenta).

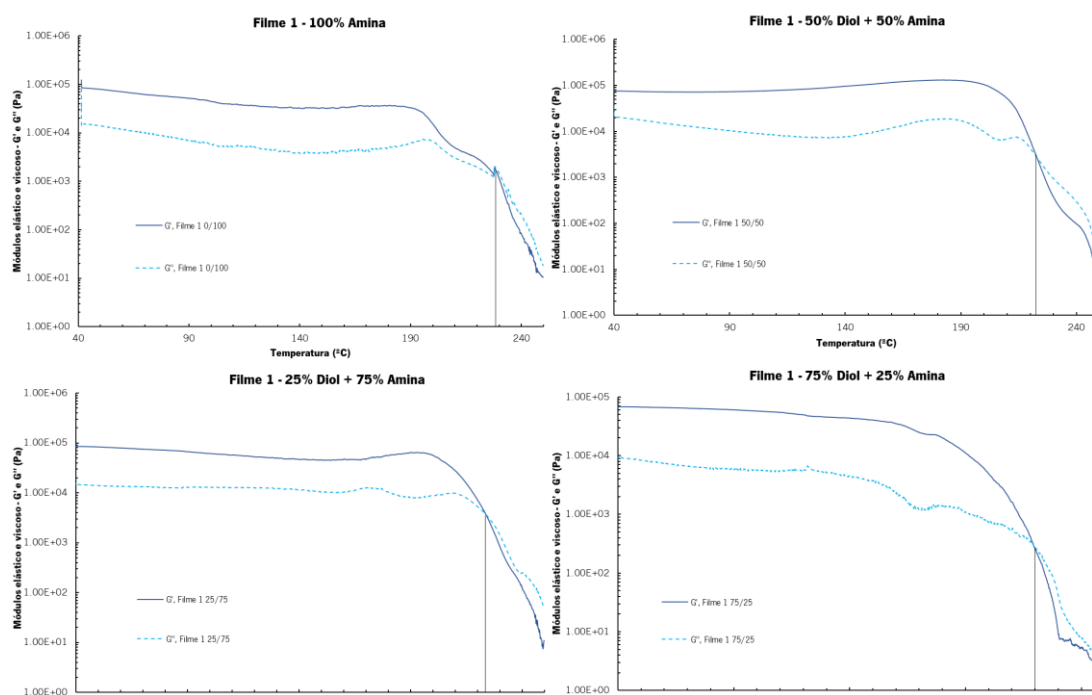


Figura 25 - Variação dos módulos G' e G'' dos Filmes 1 com 0/100, 25/75, 50/50 e 75/25 (diol/amina). As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.

Pela análise da Figura 25, tem-se que, a adição de quantidades progressivamente superiores de diol na extensão das cadeias promove uma correspondente diminuição na temperatura de crossover dos filmes. A somar, é também notável o decréscimo no valor do módulo correspondente.

Relativamente à diminuição na temperatura de crossover, podemos considerar que esta causa terá princípio na formação de mais estruturas uretano, superiorizando-se à ureia. Assim, e retornando à teoria da separação de microfases, ao ter-se cada vez mais ligações uretano, de polaridade inferior à ureia, a incompatibilidade diminui, promovendo um abaixamento da temperatura de crossover.

Num PU-HS alifático, a adição de uma maior quantidade de diol como extensor de cadeias leva a uma maior miscibilidade entre os segmentos, resultando numa maior homogeneidade na distribuição de fases. Isto resulta numa redução na diferença entre os módulos elástico e viscoso, levando o ponto de crossover para temperaturas mais baixas. Ou seja, o poliuretano torna-se mais suscetível a deformações em temperaturas ligeiramente mais baixas.

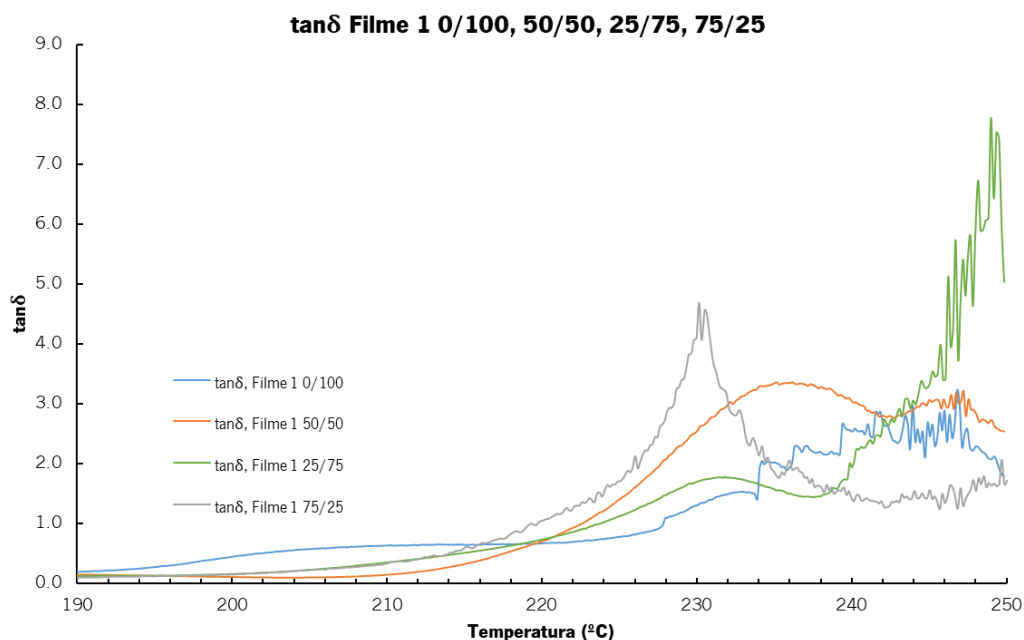


Figura 26 - Evolução da tanδ para os Filmes 1 0/100 (linha azul), 50/50 (linha laranja), 25/75 (linha verde), 75/25 (linha cinza).

Já na Figura 26 temos a evolução da tanδ para os mesmos filmes. É possível constatar que ao adicionar-se cada vez mais diol na extensão de cadeias, leva a que os fenómenos de degradação do material ocorram mais cedo na gama de temperaturas.

Como referido anteriormente, a adição de diol num sistema alifático resulta numa maior homogeneidade dos segmentos pelo que, acaba por resultar numa menor diferença entre os módulos. E, como a tanδ é medida pela razão entre os dois, é também afetada evoluindo a temperaturas mais inferiores.

O último caso de estudo dos ensaios de reometria de pratos paralelos destina-se a avaliar o impacto da adição do diol como extensor de cadeias num PU-HS aromático.

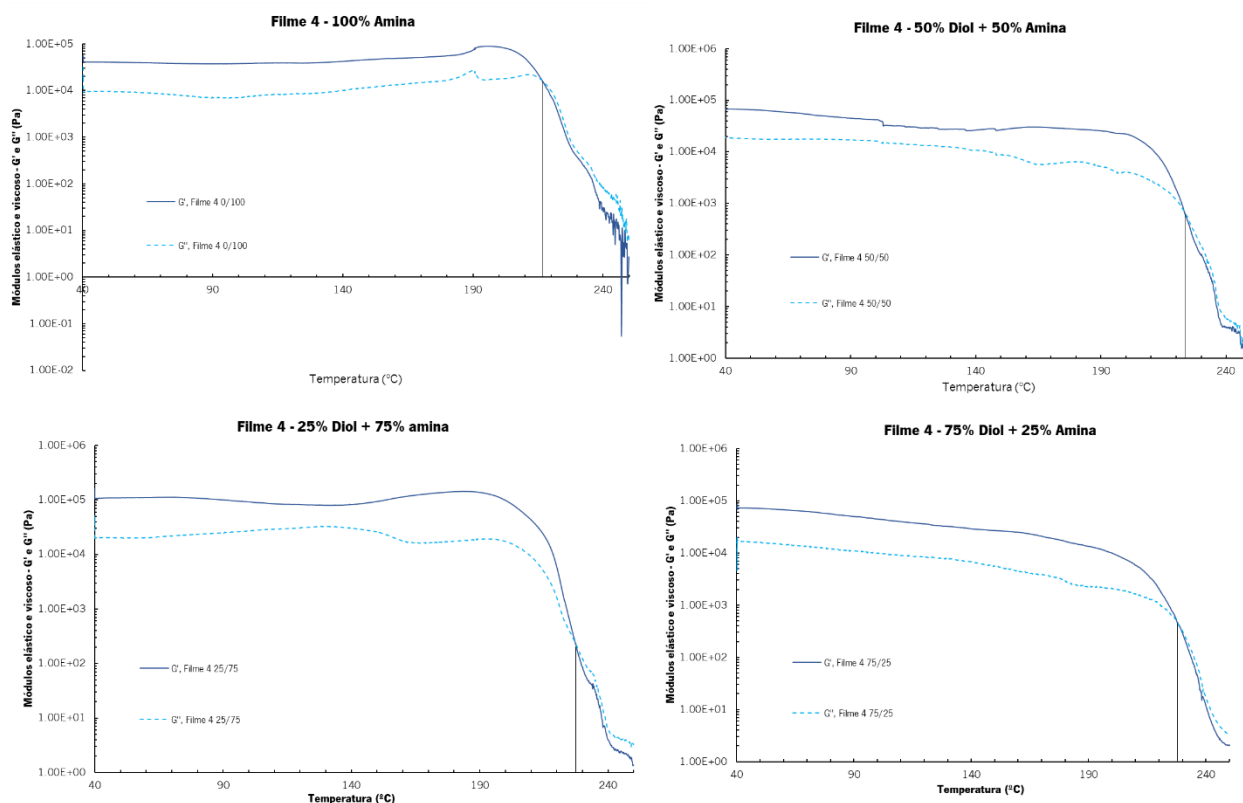


Figura 27 - Variação dos módulos G' e G'' dos Filmes 4 com 0/100, 25/75, 50/50 e 75/25 (% diol/amina). As linhas verticais indicam a temperatura de cruzamento dos módulos viscoso e elástico.

Na Figura 27, estão representados os resultados dos Filmes 4 com 100% amina, 25% diol e 75% amina, razão intermédia de 50/50 e, por fim, 75% diol e 25% amina. Verifica-se que, neste caso, a adição de diol traduz num aumento da temperatura de crossover, o que era expectável devido à tendência contrária que ocorre para os filmes alifáticos.

Isto mostra que, a adição de uma maior quantidade de diol na extensão de cadeias de um poliuretano high-solids aromático promove um comportamento elástico mais dominante durante um intervalo de temperaturas maior.

Em geral, observa-se que a variação na proporção de diol e amina afeta significativamente o comportamento do Filme 4. Também ocorre um decréscimo do módulo correspondente à temperatura de crossover quando adicionado o diol como extensor.

Num PU-HS aromático, a adição de uma maior quantidade de diol como extensor de cadeias pode aumentar a incompatibilidade entre os segmentos rígidos e flexíveis. Isto pode levar à formação de microfases distintas. Essa separação de fases resulta numa diferença mais acentuada entre os módulos elástico e viscoso, elevando o ponto de crossover para temperaturas mais altas.

Essa elevação do ponto de crossover para temperaturas mais altas significa que o poliuretano se torna mais resistente a deformações em temperaturas mais elevadas. Noutras palavras, o material precisa de temperaturas mais elevadas para se comportar de forma mais viscosa do que elástica.

Por fim, na Figura 28 estão representadas as razões entre o módulo viscoso e elástico dos Filmes 4 já na fase final dos ensaios entre 190–250 °C, onde a variação é mais evidente.

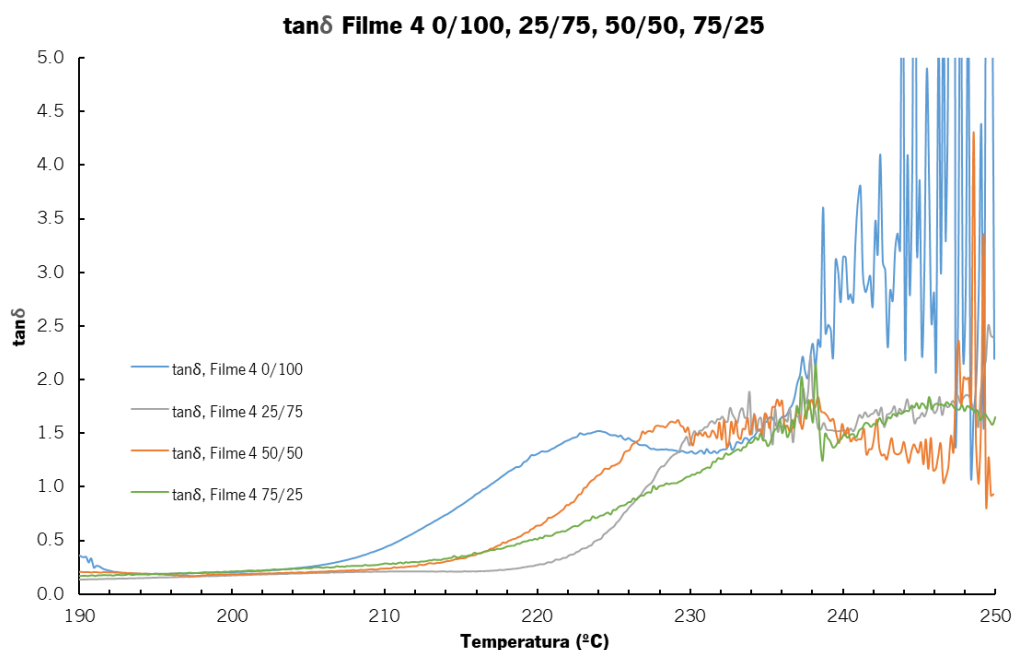


Figura 28 - Evolução dos tanδ dos Filmes 4 com 0/100 (linha azul), 25/75 (linha cinza), 50/50 (linha laranja) e 75/25 (linha verde) (diol/amina).

O aumento da tanδ ocorre mais cedo na temperatura quanto maior a quantidade de amina para diol presente na formulação do filme, à exceção do Filme 4 25/75.

No seguimento do raciocínio exposto na Figura 26, a diferença mais acentuada entre os módulos elástico e viscoso eleva o ponto de crossover para temperaturas superiores. Nisto, e estando a tanδ diretamente relacionada com estes, uma vez que o ponto em que as duas componentes se igualam surge para temperaturas superiores quando se adiciona maior quantidade de diol na extensão de cadeias, também a tanδ acaba por evoluir mais tarde na temperatura quanto maior a concentração de diol.

Na Tabela 10 estão compilados os resultados referentes à temperatura de crossover dos filmes analisados na 2ª ronda de ensaios reométricos, onde se evidencia a diminuição e o aumento da temperatura para os filmes 0 e 4, respetivamente, quando se adiciona quantidades sucessivamente superiores de diol como extensor de cadeias.

Em resumo, a teoria de separação de microfases sugere que a diferença observada nas temperaturas de crossover pode ser atribuída à formação de fases distintas na matriz polimérica. A quantidade de diol adicionado afeta a miscibilidade dos componentes e a formação de microfases e, consequentemente, a temperatura de crossover. Ou seja, para uma base polimérica aromática (Filme 4), com quantidades superiores de diol adicionadas, intensifica-se a falta de compatibilidade entre os segmentos rígidos e flexíveis, resultando num

aumento de interações repulsivas, que potenciam a separação das microfases. Esta separação de fases resulta numa diferença mais notável entre os módulos elástico e viscoso, elevando assim o ponto de crossover para temperaturas mais altas. Para uma base polimérica alifática (Filme 1), acontece o oposto.

Tabela 10 - Descrição e temperaturas de crossover dos filmes analisados na 2ª Ronda de Ensaios.

Filme	Descrição	Temperatura de crossover (média entre 3 repetições)
Filme 1 (0/100)	PU reativo, Alifático, PE/PES, c/EC 100% amina	227±0.46 °C
Filme 1 (25/75)	PU reativo, Alifático, PE/PES, c/EC 25% diol e 75% amina	223±0.35 °C
Filme 1 (50/50)	PU reativo, Alifático, PE/PES, c/EC 50% diol e 50% amina	222±0.30 °C
Filme 1 (75/25)	PU reativo, Alifático, PE/PES, c/EC 75% diol e 25% amina	219±0.33 °C
Filme 4 (0/100)	PU reativo, Aromático, PE, c/EC 100% amina	216±0.62 °C
Filme 4 (25/75)	PU reativo, Aromático, PE, c/EC 25% diol e 75% amina	225±0.69 °C
Filme 4 (50/50)	PU reativo, Aromático, PE, c/EC 50% diol e 50% amina	223±0.21 °C
Filme 4 (75/25)	PU reativo, Aromático, PE, c/EC 75% diol e 25% amina	228±0.96 °C

4.2. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR)

Fez-se a análise química dos diferentes filmes recorrendo à técnica de FTIR com o objetivo de aferir diferenças entre as resinas constituintes. Na Figura 29 estão representados os espectros dos Filme 0, 1, 2, 3 e 4, nas diferentes zonas de número de onda. De um modo geral, as ligações químicas são distinguíveis entre os filmes aromáticos (Filmes 0 e 4) dos alifáticos (Filmes 1, 2 e 3) pela intensidade de como surgem no espectro.

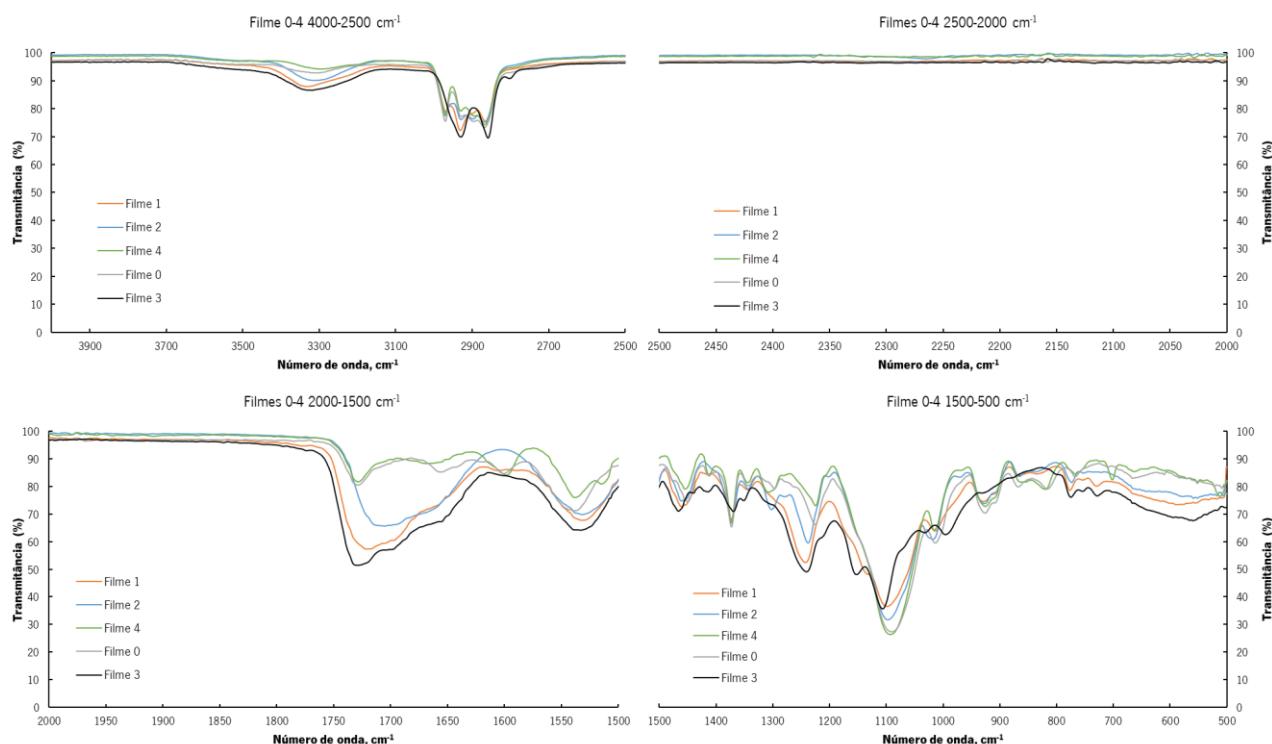


Figura 29 - Espectros das diferentes zonas de número de onda - Estiramentos de ligações simples ($4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$), Região de grupos de diisocianatos livres ($2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$), Ligações duplas ($2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) e Região *fingerprint* ($1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) para o Filme 0 (linha cinza), Filme 1 (linha laranja), Filme 2 (linha azul), Filme 3 (linha preta) e Filme 4 (linha verde).

Na zona dos estiramentos de ligações simples, pode-se observar, para todos os filmes a um número de onda de 3300 cm^{-1} , a presença da banda típica da ligação N-H em aminas secundárias, com maior intensidade para o Filme 3. Ainda nesta região, tem-se, entre $2970\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ as diferentes bandas relacionadas com os estiramentos dos grupos CH_2 e CH_3 , onde, novamente, se observa maior intensidade para o Filme 3.

Analisando a região de $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, verifica-se que não surgem bandas relacionadas com ligações triplas, uma vez que na estrutura química do poliuretano não existem estas ligações. No entanto, os mono- e diisocianatos monoméricos (grupos $\text{N}=\text{C}=\text{O}$) podem ter bandas características entre $2275\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ que para os Filmes 0 a 4 não se detetam [37]. Isto significa que não se encontra monómero livre de isocianato, permitindo concluir que a reação foi completa.

Na região onde as ligações duplas são detetadas entre $2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ surge a banda atribuída ao estiramento da ligação dupla C=O do uretano a 1730 cm^{-1} para todas as amostras. Observa-se que esta ligação é mais intensa para os filmes alifáticos, onde, mais uma vez, o Filme 3 se destaca. A 1600 cm^{-1} surgem bandas relacionadas com o estiramento de grupos C=C de núcleos aromáticos, nos Filmes 0 e 4. Estas ligações, C=C aromáticas, estabilizam a ligação C=O do grupo uretano, limitando os movimentos de estiramento, razão pela qual a banda relativa a esta ligação não é tão intensa nos filmes aromáticos. Ainda na faixa de números de onda entre $1540\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$ observa-se uma banda associada à deformação no plano de grupos C-N-H. Novamente, a intensidade é distinguível entre as amostras alifáticas e aromáticas.

Por fim, na região de *fingerprint* começa-se por detetar, entre 1470–1450 cm^{-1} e 1370–1350 cm^{-1} , as bandas características das deformações angulares dos grupos CH_2 e CH_3 . Entre 1240–1220 cm^{-1} surge a banda associada a ligações C–O dos uretanos, com maior intensidade nos filmes alifáticos, sendo que, no Filme 3 apresenta-se novamente com a maior transmitância. Já nas ligações associadas ao grupo do poliál poliéter, a 1090 cm^{-1} , observa-se o contrário. Este grupo surge com maior intensidade para as amostras aromáticas o que indica uma diferença na composição química destes materiais, com os aromáticos contendo mais grupos de poliál poliéter que os alifáticos que contribuem para esta absorção de energia nesta faixa de número de onda.

Na Tabela 11 é apresentada a informação relativa aos picos de transmitância presentes nas amostras dos Filmes analisados pela Figura 29, com a respetiva identificação das ligações associadas às bandas.

Tabela 11 – Picos de transmitância relativo aos Filmes 0, 1, 2, 3 e 4.

	Filme 0	Filme 1	Filme 2	Filme 3	Filme 4	Identificação
Número de onda (cm^{-1})	Transmitância (%)	Transmitância (%)	Transmitância (%)	Transmitância (%)	Transmitância (%)	
3338	92.8	88.05	90.14	86.62	94.22	N-H
2971	75.52	79.07	77.35	-	79.20	C-H (metil)
2932	77.18	72.27	74.56	70.08	74.43	C-H (metil)
2862	75.86	75.2	77.88	69.53	81.71	C-H (metil)
1730	80.67	57.56	65.65	51.46	81.86	C=O (uretano)
1600	84.71	-	-	-	84.29	Anel Benzénico
1530	71.25	67.85	69.85	64.24	76.22	C-N-H
1460	74.48	72.76	74.93	71.03	74.78	CH_2
1373	65.34	67.96	67.53	70.96	67.19	CH_3
1240	66.23	52.64	59.6	49.14	73.09	C-O
1090	27.34	36.73	36.98	35.79	26.38	C-O-C (éter)
1020	59.69	63.79	60.89	63.26	64.80	C-H (éter)
926	70.4	74.58	73.89	-	72.96	O-H
815	79.16	-	-	-	79.16	Anéis benzénicos p-disstituídos
774	83.58	78.61	81.46	76.18	82.52	C-H

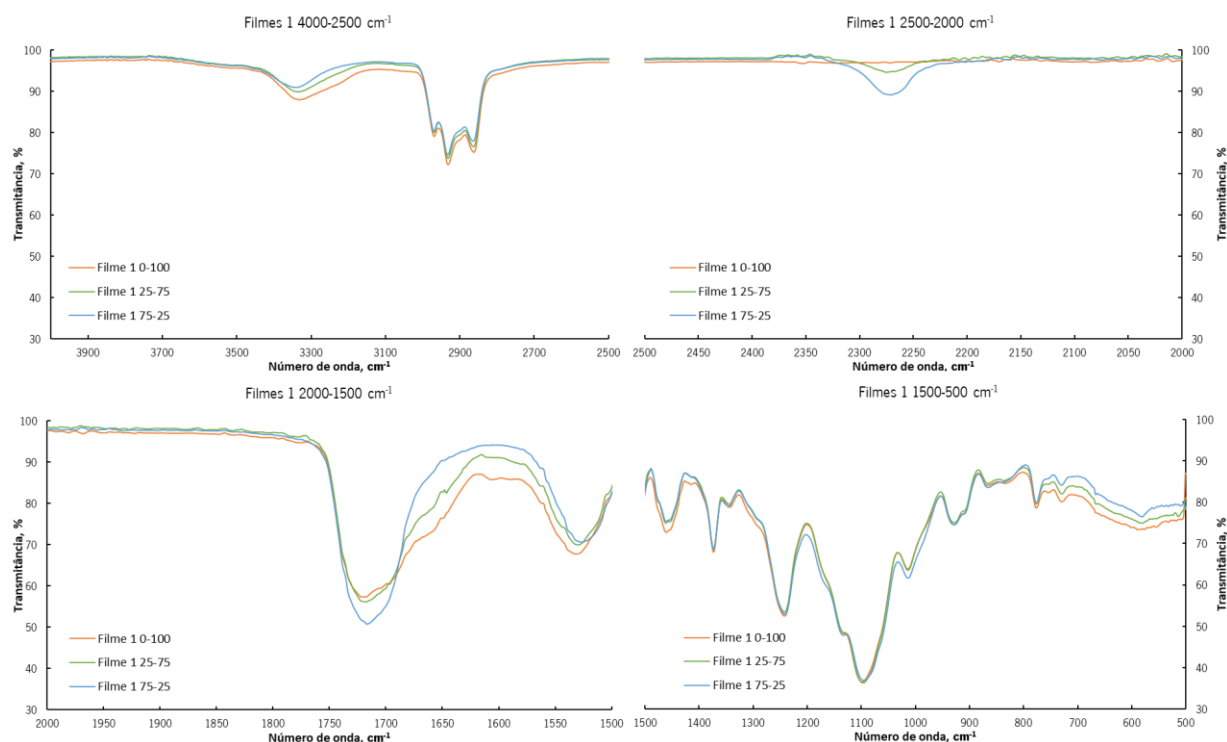


Figura 30 - Espectros das diferentes zonas de número de onda - Estiramentos de ligações simples ($4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$), Região de grupos diisocianatos livres ($2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$), Ligações duplas ($2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) e Região *fingerprint* ($1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) para os Filmes 1 (0-100, a laranja, 25-75, a verde, e 75-25, a azul).

Os espectros referentes aos Filmes 1 alifáticos poliéter/poliéster com a extensão de cadeias feita somente com amina (Filme 1 0-100), com 25% diol e 75% de amina (Filme 1 25-75) e com 75% diol e 25% amina (Filme 1 75-25) estão representados na Figura 30, e revelam várias semelhanças entre si. Isto seria expectável, dado que a resina base é a mesma.

A maior diferença detetável é na intensidade com que algumas bandas se expressam e no surgimento de certas bandas quando existe um aumento da concentração de diol na formulação do filme ou quando há a ausência deste componente.

Observando mais detalhadamente a zona relativa aos estiramentos de ligações simples, entre números de onda de $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, é possível identificar a 3300 cm^{-1} a banda característica da ligação N-H em aminas secundárias, ou seja, em aminas com substituição de 2 hidrogénios por 2 radicais. No intervalo de números de onda $1540\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$ observa-se ainda uma banda de intensidade uniforme para as amostras associada à deformação angular simétrica no plano de grupos C–N–H. Esta banda comprova que a banda característica da ligação N-H detetada a 3300 cm^{-1} é, de facto, de aminas secundárias. Esta é mais tênue quando a razão diol/amina aumenta. Apesar da técnica de FTIR não ser quantitativa, a concentração destes reagentes influencia a deteção da banda de transmissão podendo estar menos ou mais obstruída pela restante química complexa do poliuretano.

Ainda na região dos estiramentos de ligações simples, tem-se, entre 2970–2864 cm^{-1} as diferentes bandas relacionadas com os estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos CH_2 e CH_3 alifáticos, sendo que não existe nenhuma diferença significativa de intensidade entre os três filmes.

Passando para a região de número de onda 2500–2000 cm^{-1} , e, apesar de na estrutura química do poliuretano não existirem ligações triplas, é possível identificar uma pequena banda para os Filmes 1 25-75 e 1 75-25 e a ausência dela para o Filme 1 0-100. A banda surge a 2265 cm^{-1} e é característica do grupo NCO livre residual, indicativa da reação parcial dos grupos NCO dos diisocianatos com os polióis e os extensores de cadeia. Uma vez que a extensão de cadeias pela adição de diol é mais lenta relativamente à extensão de cadeias com aminas, conclui-se que a cura do filme não foi total, havendo ainda grupos isocianato por reagir.

Na região onde as ligações duplas são detetadas, entre 2000–1500 cm^{-1} surge a banda atribuída ao estiramento da ligação dupla $\text{C}=\text{O}$ do uretano a 1715 cm^{-1} , para as três amostras. No intervalo de números de onda 1540–1530 cm^{-1} observa-se ainda uma banda de intensidade uniforme para as amostras associada à deformação angular simétrica no plano de grupos $\text{C}-\text{N}-\text{H}$. Esta banda comprova que a banda característica da ligação $\text{N}-\text{H}$ detetada a 3300 cm^{-1} é, de facto, de aminas secundárias.

Na região conhecida como região de *fingerprints*, que percorre os números de onda 1500–500 cm^{-1} do espectro, começa-se por detetar, a 1460 cm^{-1} e 1370–1350 cm^{-1} , a resultante de deformações angulares de grupos funcionais CH_2 e CH_3 , respetivamente. A 1245 cm^{-1} surge uma banda de intensidade uniforme às três amostras que pode estar associada com ligações $\text{C}-\text{O}$ de uretanos. A 1090 cm^{-1} verifica-se a presença da ligação éter, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ característica do poliuretano alifático de base poliéter presente na sua formulação. Por fim, a 934 cm^{-1} , surge uma banda associada ao grupo funcional $\text{O}-\text{H}$, originada pela deformação angular fora do plano da ligação $\text{C}=\text{O}$ de grupos carboxílicos. Na Tabela 12, estão representados os picos de transmitância relativo aos filmes analisados, bem como a identificação das ligações associadas a cada banda.

Tabela 12 - Picos de transmitância relativo aos Filmes 1 (0-100, 25-75 e 75-25).

Filme 1 0-100		Filme 1 25-75		Filme 1 75-25		Identificação
Número de onda (cm^{-1})	Transmitância (%)	Número de onda (cm^{-1})	Transmitância (%)	Número de onda (cm^{-1})	Transmitância (%)	
3338	88.05	3337	89.95	3335	90.94	N-H
2969	79.07	2970	80.05	2970	80.05	C-H (metil)
2932	72.27	2933	73.73	2933	74.56	C-H (metil)
2862	75.2	2862	76.57	2862	77.88	C-H (metil)
2270	96.95	2270	94.75	2270	89.21	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$
1716	57.56	1716	57.16	1715	50.93	$\text{C}=\text{O}$ (uretano)
1525	67.75	1530	69.98	1525	70.25	C-N-H
1463	72.95	1464	75.81	1464	74.93	CH_2
1373	67.96	1373	68.82	1373	69.08	CH_3

1242	52.45	1242	53.16	1241	52.89	C-O
1090	36.80	1093	37.39	1093	36.98	C-O-C (éter)
1020	64.70	1020	64.73	1017	61.97	C-H (éter)
934	75.70	934	75.77	934	75.03	O-H
776	78.63	780	80.97	780	80.90	C-H

Na Figura 31 encontra-se a sobreposição dos espectros FTIR relativos aos Filmes 4 aromáticos poliéter), com o objetivo de avaliar a presença dos diferentes extensores de cadeia.

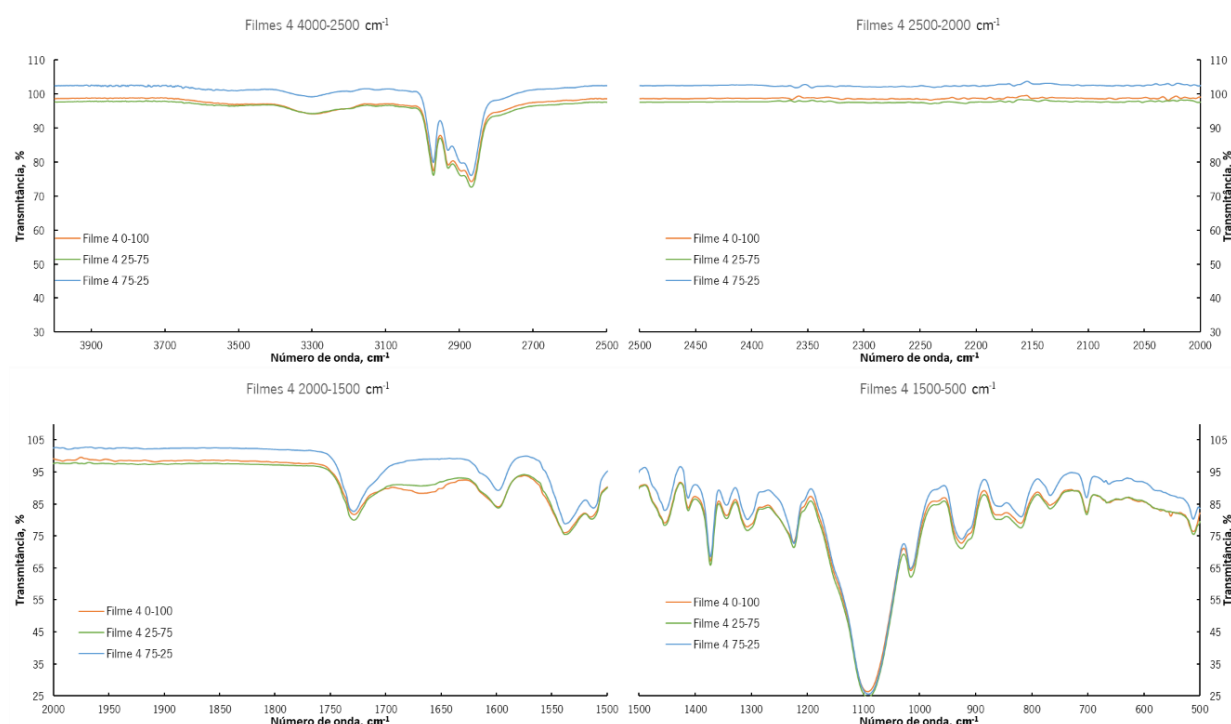


Figura 31 - Espectros das diferentes zonas de número de onda - Estiramentos de ligações simples (4000-2500 cm^{-1}), Região de grupos de diisocianatos livres (2500-2000 cm^{-1}), Ligações duplas (2000-1500 cm^{-1}) e Região fingerprint (1500-500 cm^{-1}) para os Filmes 4 (0-100, a laranja, 25-75, a verde, e 75-25, a azul).

À semelhança do que acontece nos Filmes 1 analisados pela Figura 31, também os espectros para os Filmes 4 são bastante semelhantes entre si, não existindo, portanto, diferenças significativas quanto às componentes químicas detetadas.

Começando a análise destes espectros pela região dos estiramentos simples, tem-se, a 2970 cm^{-1} e entre 2930–2864 cm^{-1} , a presença de grupos metileno e alcano (C–H), respetivamente. Não foram detetadas as mesmas ligações para aromáticos acima de 3050 cm^{-1} possivelmente obstruídas pela química complexa destes compostos [38].

Analisando a região dos números de onda entre 2500–2000 cm^{-1} , verifica-se que, ao contrário do que acontecia para os Filmes 1 com maior concentração de diol, há a ausência da banda característica do grupo NCO livre residual, o que é indicativo da total reação dos diisocianatos com o extensor de cadeia. Como todos os filmes

foram produzidos consoante as mesmas condições, isto indica que a cura com diol em PU-HS aromáticos deu-se na totalidade, evidenciando a maior reatividade de sistemas aromáticos do que sistemas alifáticos.

Passando para a região das ligações duplas, surge, naturalmente, a banda de transmissão a 1730 cm^{-1} associada aos estiramentos da ligação dupla presente do uretano. Para o Filme 4 0-100, identificado pela linha a laranja, surge uma banda de pequena intensidade adicional a 1660 cm^{-1} que pode estar relacionada com o estiramento de ligações C=O do grupo ureia. Já a 1600 cm^{-1} surgem bandas relacionadas com o estiramento de grupos C=C de núcleos aromáticos. Também na faixa de números de onda entre 1542 e 1512 cm^{-1} , é possível notar uma banda cuja intensidade se mantém aproximadamente constante entre amostras, atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo C–N–H.

Na região que percorre os números de onda $1500 - 500\text{ cm}^{-1}$ deteta-se, a 1453 e 1373 cm^{-1} as bandas características das deformações angulares dos grupos CH_2 e CH_3 . Para o número de onda de 1305 cm^{-1} detetam-se pequenas bandas associadas a grupos C–N de amins aromáticas, com intensidades semelhantes entre as amostras. A 1223 cm^{-1} surge a banda associada com ligações C–O de grupos uretano. Também com a mesma intensidade entre amostras, realça-se a banda a 1090 cm^{-1} associada a grupos C–O–C do poliál poliéter. O grupo aromático CH_2 é visível a 864 cm^{-1} e nas bandas de número de onda 700 cm^{-1} .

Dos resultados obtidos observa-se que a maior diferença da extensão de cadeias via diol ou amina, em diferentes razões, para PU-HS alifáticos e aromáticos com base poliéter reside na cinética do processo de cura. Conclui-se que, ao utilizar-se um extensor de cadeia de base amina o filme cura totalmente, já que, e de acordo com a Figura 30, desaparece a banda associada à presença de NCO livre residual, mais intensa quanto maior a quantidade de diol. Já na Figura 31, esta banda não surge para o Filme 4, quer se utilize amina ou diol, resultante da cura total do filme, evidenciando a cinética mais rápida de grupos aromáticos. Na Tabela 13 estão representados os picos de transmitância relativo aos filmes analisados na Figura 31.

Tabela 13 - Picos de transmitância relativo aos Filmes 4 (0-100, 25-75 e 75-25).

Filme 4 0-100		Filme 4 25-75		Filme 4 75-25		Identificação
Número de onda (cm^{-1})	Transmitância (%)	Número de onda (cm^{-1})	Transmitância (%)	Número de onda (cm^{-1})	Transmitância (%)	
2970	78.70	2971	76.15	2972	80.87	C-H (metil)
2930	79.20	2930	78.23	2931	83.41	C-H (metil)
2867	74.43	2867	72.66	2867	73.16	C-H (metil)
1724	81.71	1729	79.96	1730	82.8	C=O (uretano)
1600	83.70	1598	83.75	1600	89.42	Anel Benzénico
1537	75.50	1537	75.50	1536	79.00	C-N-H
1453	78.89	1453	78.38	1453	83.07	CH_2
1373	66.86	1373	66.03	1373	68.51	CH_3
1305	77.51	1308	76.74	1305	80.98	C-N

1223	72.67	1222	71.46	1224	72.67	C-O (uretano)
1090	27.83	1088	25.73	1090	25.62	C-O-C (éter)
1013	64.80	1016	62.16	1014	65.38	C-O (éter)
926	73.27	926	71.1	926	74.66	O-H
864	82.73	864	80.21	860	84.28	Anéis benzênicos p-disubstituídos
770	84.28	770	83.62	769	87.89	C-H (aromático)
700	81.89	700	81.84	704	87.42	C-H (aromático)

4.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A análise por calorimetria diferencial de varrimento foi realizada aos filmes após a cura total dos mesmos de modo a estudar o perfil térmico, identificando todas as diferentes transições de fase.

Como os filmes foram produzidos pela técnica de recobrimento, os dados relativos ao primeiro ciclo não serão analisados, de modo a eliminar quaisquer efeitos de memória do processamento. Após cada aquecimento/arrefecimento, existe um período isotérmico para efeitos de estabilização de temperatura. O restante planeamento está descrito no subcapítulo 3.2.3.

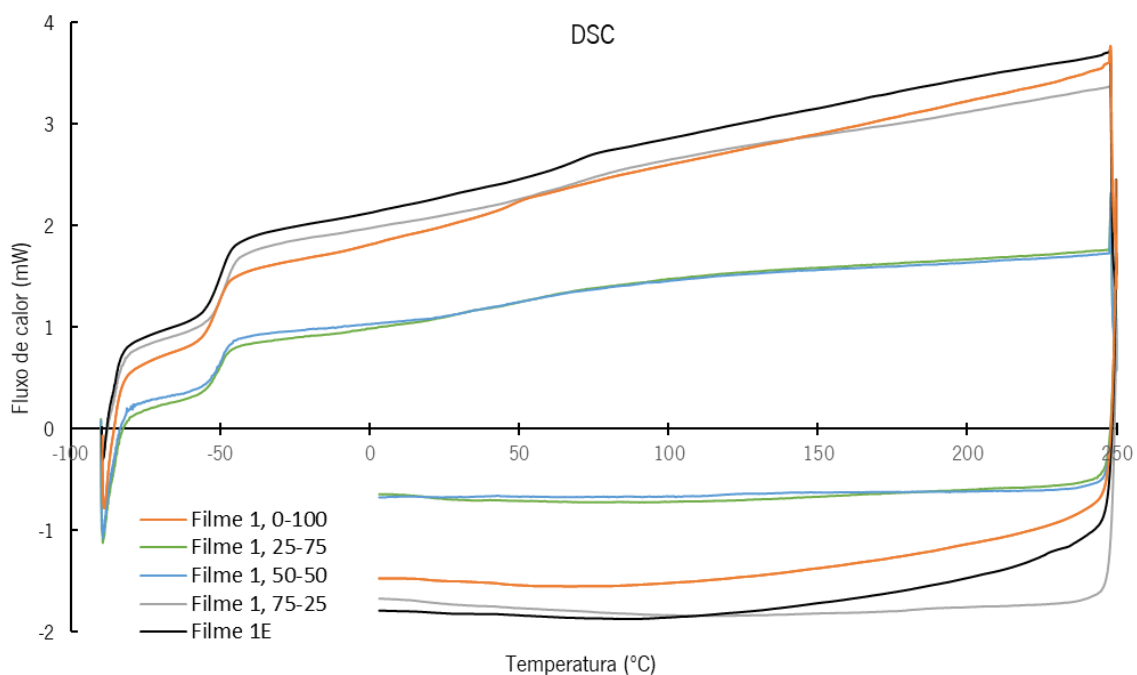


Figura 32 - Termogramas obtidos para os Filmes 1 (0-100, 25-75, 50-50, 75-25 e 1E).

Nos termogramas obtidos pela técnica de DSC para os Filmes 1, representados na Figura 32, é evidente a alteração nas linhas de base por volta de -50 °C, possivelmente relacionada com os segmentos flexíveis. Esta alteração corresponde à temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras. Num polímero amorfo, ou microfase amorfa de um polímero semicristalino, esta temperatura está associada, como o nome o indica, à transição de

um estado vítreo, caracterizado pela ausência de mobilidade molecular, para um estado viscoso, com maior mobilidade molecular. Mas também existe uma transição por volta de 75 °C que estará associada aos segmentos rígidos do poliuretano.

Isto permite concluir que estes materiais são amorfos, não apresentando nenhuns picos de fusão ou cristalização nos regimes de aquecimento e arrefecimento escolhidos. A somar, pode-se inferir que os filmes estão totalmente curados, pois não apresentam qualquer pico que indique a presença de material não reagido após o processo de cura.

O mesmo ensaio foi realizado para os restantes filmes produzidos. O seu comportamento é muito semelhante aos Filmes 1 expressos na Figura 32. As restantes curvas obtidas estão presentes no Anexo B.

No entanto, no ensaio para o Filme 3 observam-se algumas diferenças quanto à evolução do fluxo de calor em relação à temperatura, como se verifica na Figura 33. Desta vez, optou-se por representar os dois ciclos térmicos, para avaliar o surgimento dos picos endotérmicos identificados abaixo.

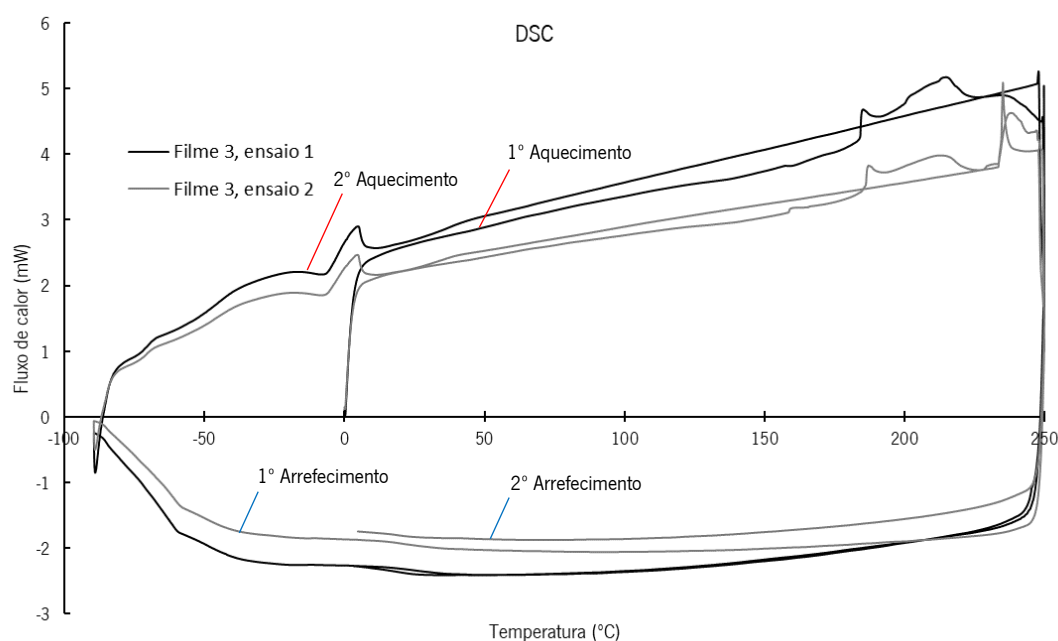


Figura 33 - Termogramas obtidos para o Filme 3 a dois ensaios.

Pela observação da Figura 33, é possível detetar duas zonas de picos endotérmicos, coincidentes nos dois ensaios, um a aproximadamente 0 °C, no segundo ciclo, e outra entre 190–240 °C, no primeiro ciclo.

Como o primeiro ciclo serve apenas para eliminar o efeito do processamento, os picos identificáveis entre 190–240 °C não são contabilizados na avaliação intrínseca do material. Por isto, a apresentação do primeiro ciclo foi com o objetivo de entender o pico a 0 °C, no segundo aquecimento. No entanto, nenhum pico é detetado em arrefecimento, na gama de temperatura estudada. Uma das hipóteses para o surgimento destes picos pode passar

pela existência de algum tipo de reação que não seja possível identificar em arrefecimento, mas não deveria ser detetável no segundo ciclo de aquecimento. Outra hipótese é que a cinética das reações seja diferente, sendo tão baixa durante o arrefecimento que não é possível detetar.

Para uma interpretação precisa destes picos endotérmicos, é crucial considerar a composição exata do material e a possibilidade de impurezas ou reações inesperadas.

Na Tabela 14 apresentam-se os valores obtidos da Tg para todos os filmes analisados. Já os restantes termogramas e a preparação das amostras, encontram-se em anexo.

Tabela 14 - Valores da Tg dos filmes analisados por DSC.

Amostra		Tg (°C)
Filme 1	0-100	-50.70
	25-75	-50.37
	50-50	-49.19
	75-25	-48.37
	1E (espuma)	-49.67 e 75
Filme 2		-49.05
Filme 3		-45.67
Filme 4	0-100	-59.12
	25-75	-58.84
	50-50	-59.11
	75-25	-59.20

4.4. Análise microscópica de superfície

A análise microscópica da superfície dos artigos foi realizada após os testes de gravação à escala piloto. Avaliou-se a evolução do gravado durante intervalos de tempo de 1 hora, 24 horas, 48 horas, cinco dias e sete dias após submetidos ao processo de gravação.

De modo a ser possível concluir sobre o resultado da gravação dos artigos com alguma precisão, compararam-se os artigos em estudo com um artigo referência onde é possível observar a definição do gravado que se pretende obter.

Na Figura 34, é possível observar a diferença entre a definição do gravado do artigo referência para um dos artigos de estudo (artigo A). Relativamente à temperatura de gravação observa-se que, para este artigo, há uma melhoria notável na qualidade do gravado final para a temperatura mais elevada de gravação (235 °C). No entanto, a definição de gravado obtida ainda está abaixo dos standards que se pretendem atingir.

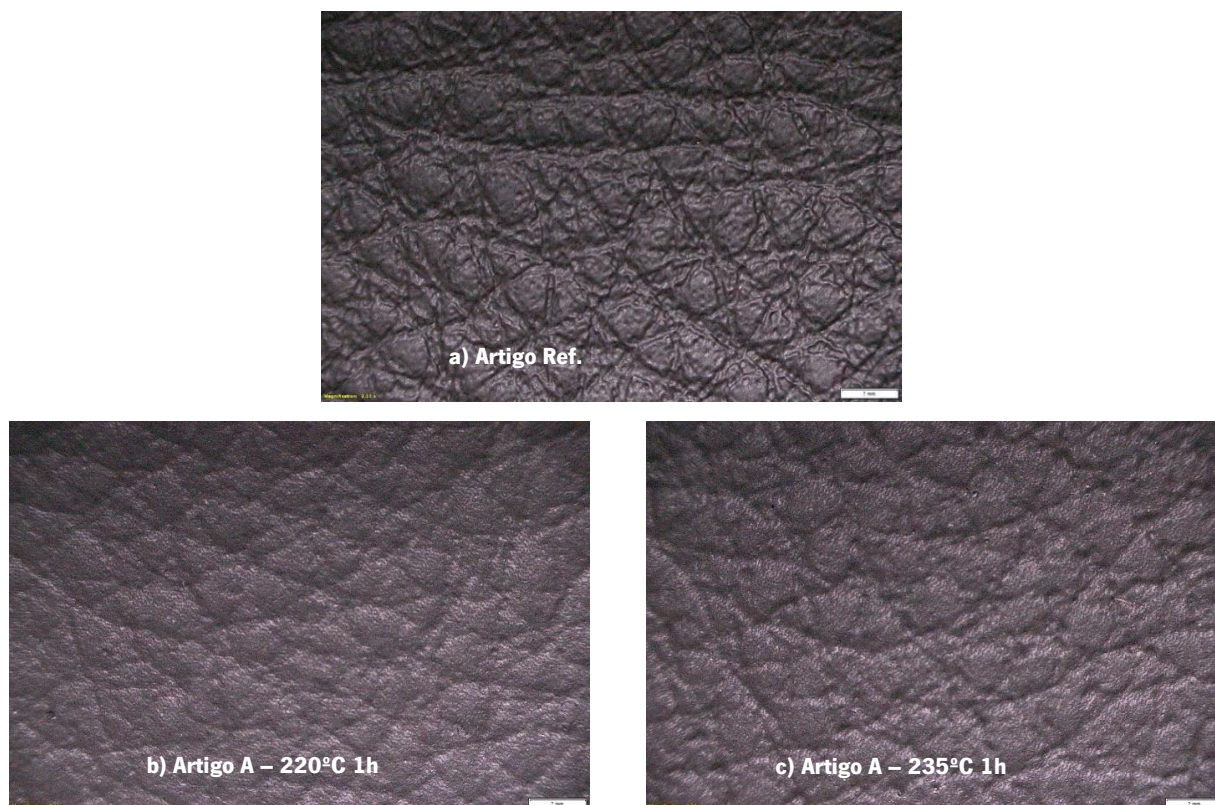


Figura 34 - Micrografias da superfície dos artigos referência (a), artigo A gravado a 220 °C 1 hora após gravação (b) e artigo A gravado a 235 °C 1 hora após gravação (c). A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.

Relativamente ao tempo decorrido após a gravação, optou-se por somente apresentar os resultados ao final de sete dias na discussão. Os resultados para os restantes intervalos de tempo referenciados encontram-se no Anexo C.

Neste sentido, a Figura 35 expressa o resultado dos artigos A gravados a 220 °C e a 235 °C após sete dias desde a sua gravação. Como é possível observar, o declínio na qualidade do gravado é mais evidente para o artigo A gravado a 220 °C. Já na tentativa de gravação a 235 °C, o resultado é mais satisfatório na medida em que a morfologia se aproxima mais à micrografia da 1 hora após a gravação.

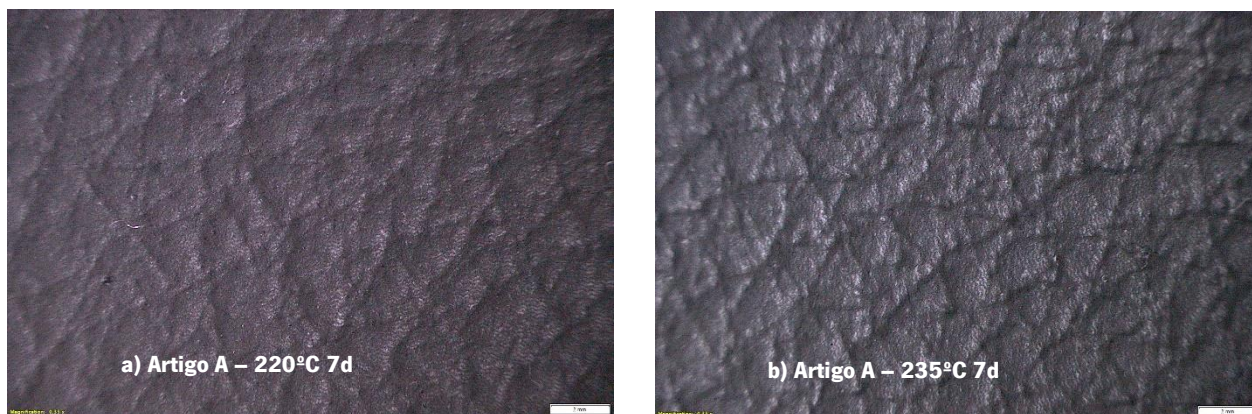


Figura 35 - Micrografia da superfície dos artigos A gravado a 220 °C após 7 dias (a) e o artigo A gravado a 235 °C após 7 dias (b). A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.

Relativamente aos artigos onde a camada compacta foi submetida à extensão de cadeias com diol/amina, analisando a Figura 36, observam-se ligeiras melhorias quanto à definição do gravado. No entanto, esta melhoria não é diretamente proporcional ao aumento da razão diol/amina. O aumento de qualidade do gravado é mais

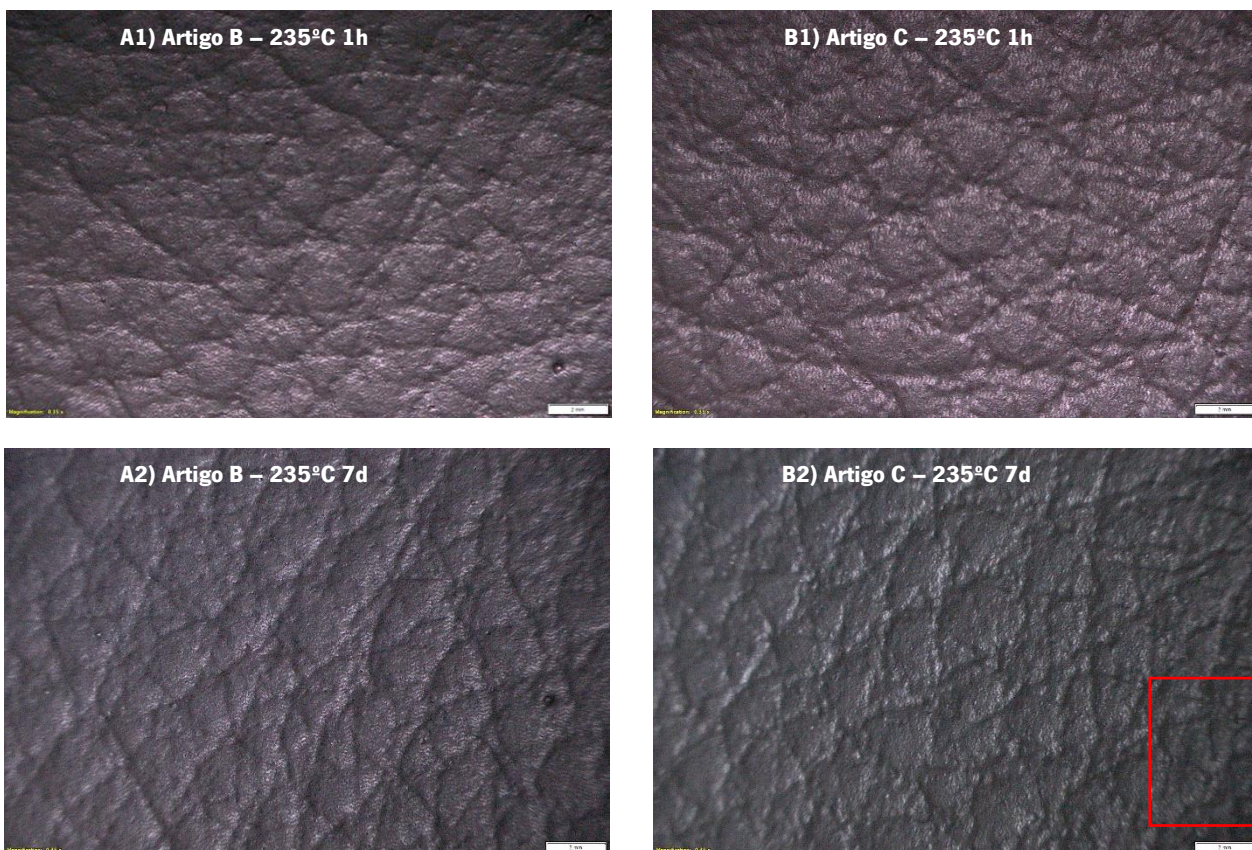


Figura 36 - Micrografias do artigo B após 1 hora (A1), artigo B após 7 dias (A2), artigo C após 1 hora (B1) e artigo C após 7 dias (B2) da gravação a 235 °C. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.

evidente na versão do artigo B após 7 dias da gravação (Figura 36.A2) onde a estrutura criada pelo cilindro é mais regular comparativamente com a Figura 36.B2 onde começa a perder a nitidez, como se pode verificar na zona destacada.

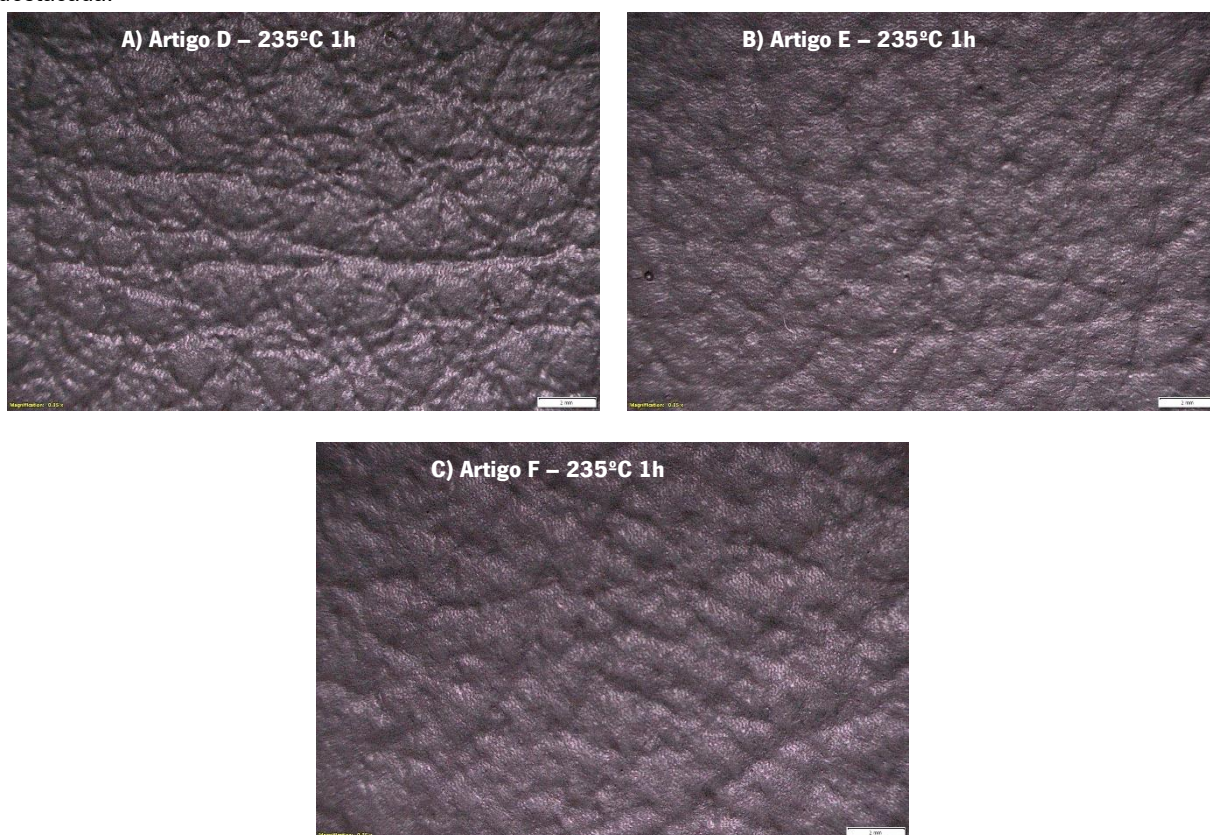


Figura 37 - Micrografias do artigo D após 1 hora (A), artigo E após 1 hora (B), artigo F após 1 hora (B) da gravação a 235 °C. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.

Analisando os artigos D, E e F na Figura 37, produzidos a partir da mesma resina alifática poliéter/poliéster, verifica-se que há um evidente decréscimo na qualidade do gravado, com o aumento da quantidade de extensor de cadeias de base diol. Para o artigo D, é possível identificar uma estrutura impregnada na superfície, porém, quando se analisam os artigos E e F esta estrutura torna-se quase impercetível, piorando com o aumento de diol na formulação, ou seja, de E para F.

Pela Figura 38, tem-se os correspondentes artigos após os 7 dias da gravação por cilindros. Quanto ao artigo D, verifica-se que a perda de gravado não foi muito significativa tendo ainda uma estrutura bem perceptível numa análise ampliada. Já os restantes recuperaram completamente a forma inicial, ou seja, deixou de ser possível identificar quaisquer influências do rolo de gravação.

Esta percepção é novamente mais evidente do artigo E para o F, sendo que, as pequenas marcações que se observam ao longo das micrografias são principalmente provenientes da influência da malha (suporte têxtil) na camada compacta. Isto é, aquando do aquecimento do material, durante o processo de gravação, a resina impregnou no suporte têxtil, sendo visível o seu debuxo na superfície do material.

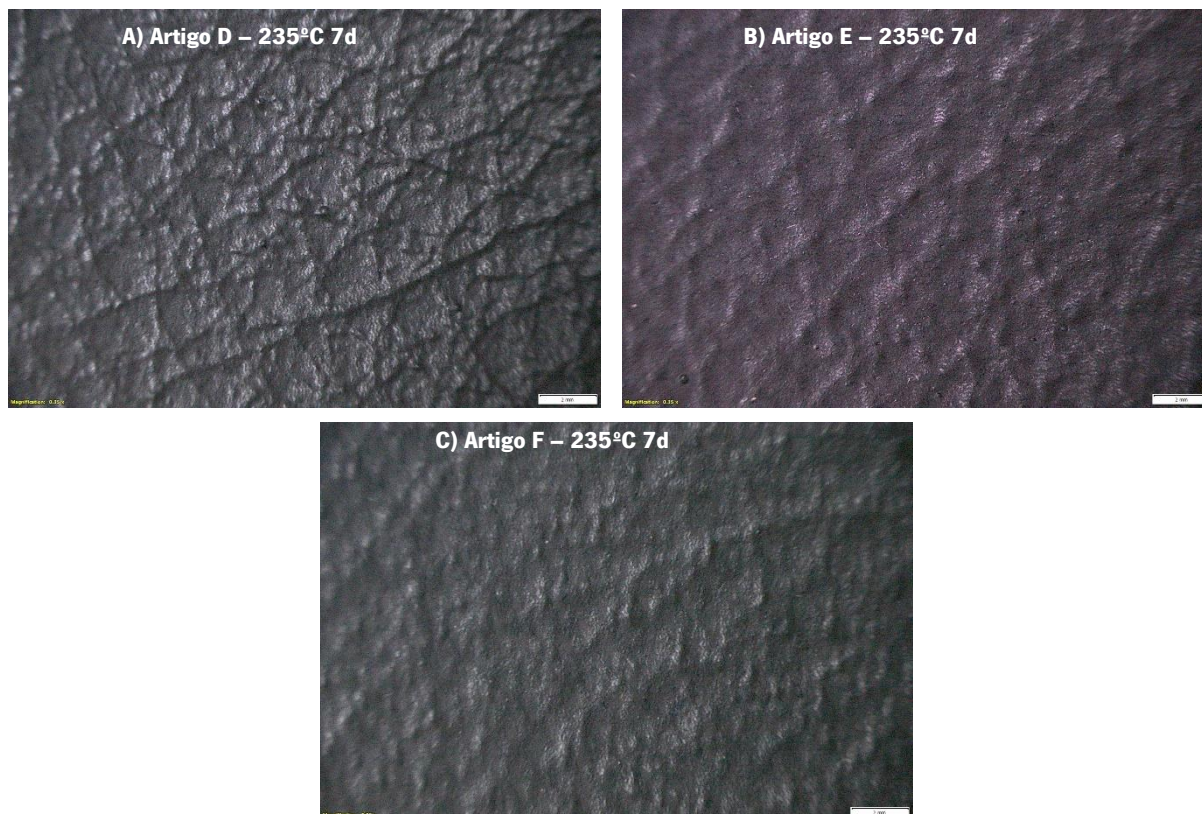


Figura 38 - Micrografias do artigo D após 7 dias (A), artigo E após 7 dias (B), artigo F após 7 dias (B) da gravação a 235 °C. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.

A partir das análises aos primeiros seis artigos é possível retirar algumas conclusões indicativas do comportamento dos PU-HS à gravação. Nos artigos A, B e C, onde está presente um PU-HS aromático poliéter, verifica-se que a adição de diol como agente extensor de cadeias torna-se vantajosa, de forma geral, contrariamente ao que se podia esperar a partir dos resultados de reometria, que indicavam um comportamento predominantemente mais elástico, comparativamente com outras composições. Ou seja, esperar-se-ia que o gravado tivesse pior definição.

Por outro lado, a partir da análise dos artigos D, E e F onde está presente um PU-HS alifático poliéter/poliéster, verificou-se o efeito contrário ao anterior. As diferenças estão associadas à adição do diol e à interatividade deste com o alifático. Os artigos tornaram-se mais elásticos, dificultando a gravação por cilindros, uma vez que a superfície retornou quase totalmente o efeito da pressão dos rolos, mesmo a temperaturas elevadas, resultando num gravado menos nítido.

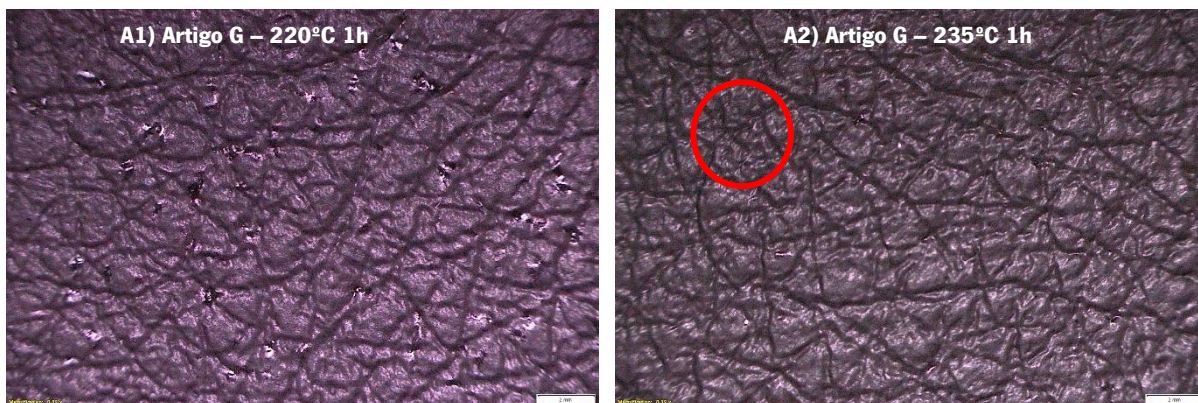


Figura 39 - Micrografias do artigo G gravado a 220 °C (A1) e o mesmo artigo G gravado a 235 °C (A2) ambos 1 hora após a gravação. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.

Na Figura 39, é agora possível avaliar a retenção de gravado do artigo G. A melhoria de qualidade na definição deste gravado é demais evidente, comparando com as tentativas de gravação nos artigos anteriores.

Nestas secções de artigo observa-se uma estrutura bem definida para ambas as temperaturas de gravação sendo que, a temperaturas mais elevadas (235 °C) existe alguma perda da consistência das estruturas provavelmente devido à proximidade da temperatura de degradação do polímero, como é identificado na Figura 39.A2.

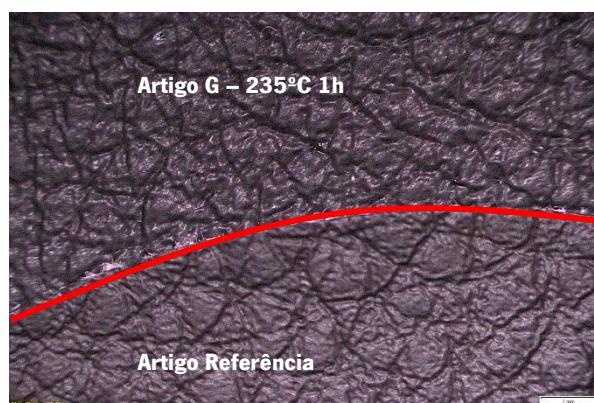


Figura 40 - Micrografia do artigo G lado a lado com o artigo de referência. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.

No artigo G e uma hora após o processo, a definição de gravado é a que mais se aproxima ao artigo referência. A Figura 40 apresenta os dois artigos lado a lado onde se observam as semelhanças no gravado.

Umas das razões da qualidade geral do gravado nestes artigos poderá ter explicação nas conclusões retiradas dos ensaios de reometria de pratos paralelos no capítulo 4.1, onde este PU-HS apresentou a temperatura de crossover mais baixa dentro dos testados, tendo maior capacidade de “ser moldável”.

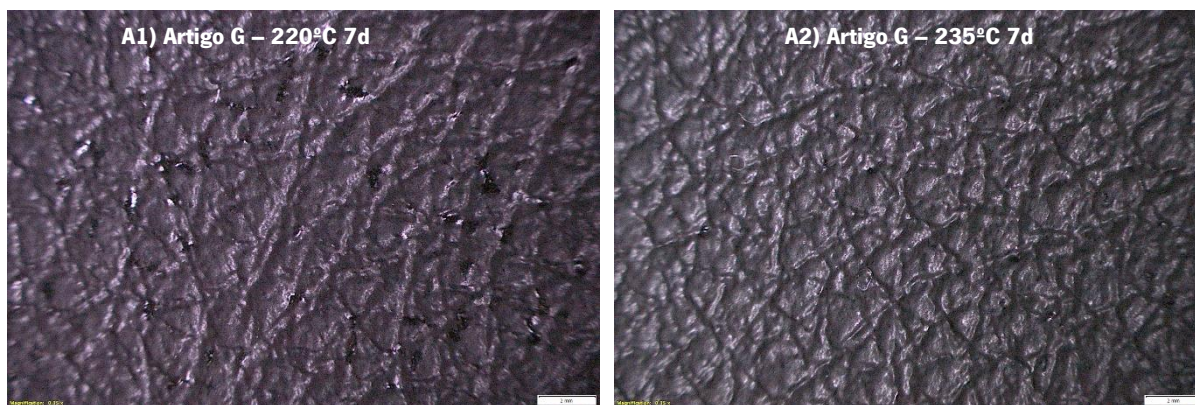


Figura 41 - Micrografias do artigo G gravado a 220 °C (A1) e o mesmo artigo G gravado a 235 °C (A2) ambos após 7 dias da gravação. A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.

Na Figura 41 tem-se os resultados da análise superficial dos artigos gravados após 7 dias da gravação onde, mais uma vez, se obteve os melhores resultados.

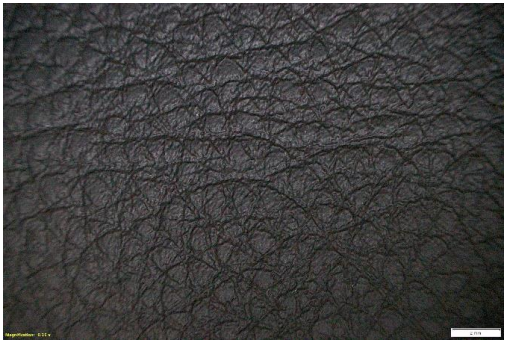
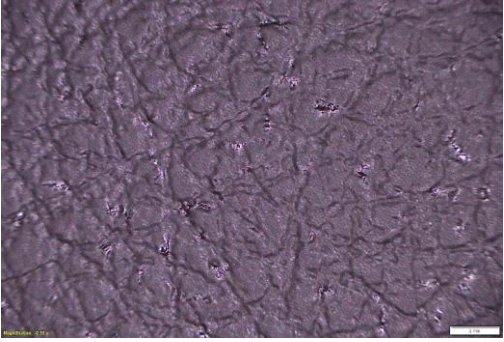
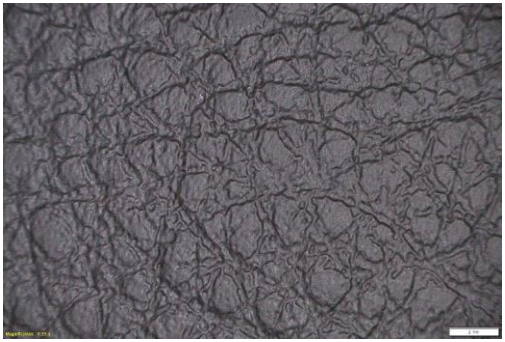
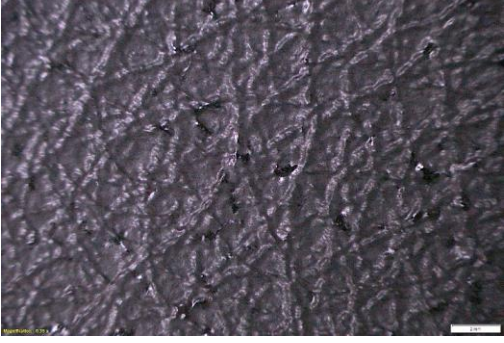
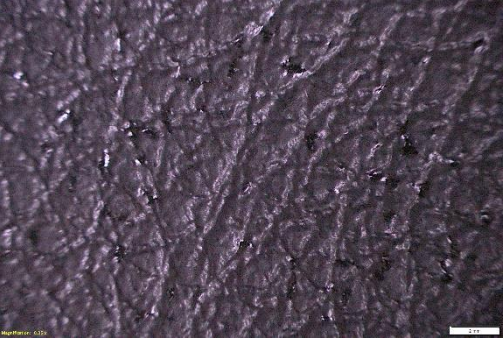
A somar, é também de mencionar que, mesmo neste artigo, há uma perda de qualidade na retenção de gravado, ou seja, ao longo dos 7 dias há uma recuperação parcial de forma, característica dos *shape memory polymers* [7].

Para complementar estes resultados seria relevante submeter estas amostras a testes de envelhecimento em ambiente controlado. Estes testes desempenham um papel crucial para garantir que estes produtos mantêm a sua integridade e aparência por um período mais prolongado, mesmo em condições adversas como elevada temperatura. São uma ferramenta importante para garantir que os artigos cumprem os mais exigentes padrões de qualidade, atendendo às expectativas dos consumidores.

Por fim, tem-se, na Tabela 15, a evolução da melhor amostra de artigo gravado (o Artigo G gravado a 220 °C) lado a lado com a amostra de artigo referência ao longo dos intervalos de tempo, para além do resultado já analisado após 1 hora da gravação. De notar que nas micrografias referentes ao tempo de espera de 24 e 48 horas, o *zoom* e as definições de iluminação não estão em coerência com os restantes tempos, não invalidando os resultados.

Fazendo uma análise generalizada, constata-se que o artigo referência não tem praticamente nenhuma perda de gravado, o que contrasta um pouco com o artigo G, e a própria definição do gravado é superior. Por isso, os melhores resultados são, naturalmente, os que distam menos tempo da gravação onde a retenção e definição do gravado é superior. Quando se avança para tempos de espera superiores, o artigo G recupera alguma da sua forma pré-gravação enquanto na referência retém totalmente o padrão.

Tabela 15 - Artigo G (gravada a 220 °C) e Artigo Referência com igual tempo de espera após gravação (24 horas, 48 horas, 5 dias e 7 dias). A barra de escala no canto inferior direito corresponde a 2 mm.

	Artigo G	Artigo Referência (PVC)
24 Horas		
48 Horas		
5 Dias		
7 Dias		

Capítulo 5 – Conclusões

A gravação por cilindros revela-se de grande interesse por parte da indústria automóvel, devido à versatilidade de designs que oferece, a melhor performance técnica dos materiais finais e menor custo final. Por tudo isto, o desenvolvimento de novas formulações de revestimentos de PU-HS graváveis aporta uma vantagem económica, numa tecnologia caracterizada por não estar dependente do uso de qualquer tipo de solventes, com mínimo o impacto ambiental. Estes tipos de materiais apresentam resistências mecânicas aprimoradas tornando-se em materiais de excelência para o revestimento de interiores de automóveis.

Com o objetivo de desenvolver formulações de PU-HS graváveis por cilindro, foi iniciado o estudo de matérias-primas de base poliuretano, ainda no âmbito do Projeto Individual onde se comparou o comportamento da matéria-prima PU-HS com outras de química semelhante (TPU e PU-BS). No seguimento deste projeto, e já em trabalho de dissertação, estudaram-se diferentes formulações para filmes compactos de PU-HS, e respetivos artigos, a partir de pastas com diferentes composições, tanto ao nível do tipo de reagentes de partida (aromático/alifático e poliol poliéter/poliéster), quanto ao tipo de reticulação, onde se avaliou o efeito de diferentes extensores de cadeia de base amina e diol.

Após a realização ensaios experimentais (testes reológicos, DSC, FTIR e análise microscópica de superfície), foi possível elaborar uma metodologia que pudesse ser aplicada na resolução do problema. Visto que cada PU-HS tem um comportamento individual e o seu comportamento não pode ser generalizado, foi necessário estudar quais as propriedades reológicas, químicas e físicas mais importantes para o processo em causa. Foi possível retirar algumas conclusões dos comportamentos dos diferentes PU-HS, o que se traduziu num maior conhecimento sobre estes materiais por parte da empresa.

Recorrendo aos testes reológicos por reometria de pratos paralelos, avaliou-se a evolução do comportamento viscoelástico dos filmes produzidos, analisando as temperaturas de transição do comportamento elástico-viscoso e a razão entre as componentes do módulo complexo. Daqui retira-se que as diferenças na composição e estrutura química podem resultar em diferentes temperaturas de crossover. Foi possível, ainda, aferir sobre a necessidade de conhecer as estruturas químicas dos componentes a utilizar pois, partindo do exemplo dos Filme 0 e Filme 4, onde ambos são aromáticos, existem diferentes isocianatos aromáticos com mais ou menos anéis aromáticos que afetam na mobilidade e nas interações intermoleculares. Outra questão que foi levantada durante estes ensaios, reside na diminuição/aumento da temperatura de crossover quando se tem a adição de quantidades progressivamente superiores de diol como extensor de cadeias. No caso do Filme 1, quando se aumenta a quantidade de diol como extensor de cadeias, observa-se uma maior capacidade de mistura entre os segmentos rígidos e flexíveis, o que resulta numa distribuição de fases mais uniforme. Isto, por sua vez, causa uma diminuição na diferença entre os módulos elástico e viscoso, resultando num ponto de transição para temperaturas mais baixas. Em outras palavras, o PU-HS torna-se mais propenso a deformações a temperaturas mais baixas devido à sua maior homogeneidade molecular. Resumidamente, conclui-se que a teoria de separação

de microfases indica que a discrepância nas temperaturas de crossover pode ser explicada pela criação de fases distintas na matriz polimérica e que a quantidade de diol inserida influencia a capacidade de miscibilidade dos componentes e a consequente temperatura de transição do comportamento elástico-viscoso. Daqui retirou-se também, que a gravação dos respetivos artigos terá de ser realizada a altas temperaturas ($> 220\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Quanto aos ensaios FTIR, técnica de essencial valor na identificação dos grupos funcionais presentes em cada filme, estes permitiram avaliar as principais ligações presentes nas diferentes formulações. Comparando os filmes analisados, tem-se algumas diferenças de intensidades em diferentes bandas. Um destes casos é observável para a ligação detetada entre 1730 e 1715 cm^{-1} relativa às ligações uretano, onde existe maior intensidade nos filmes alifáticos (Filme 1, 2 e 3) do que no aromáticos (Filmes 0 e 4). O oposto também ocorre, a 1090 cm^{-1} , relativamente à presença de ligações C-O-C do polioli, indicando que a ligação é mais facilmente visível em filmes aromáticos. Há também o surgimento de bandas associadas a grupos aromáticos para os Filmes 0 e 4 que, naturalmente, não são detetadas para os filmes alifáticos. Relativamente ao estudo dos Filmes 1 com a extensão de cadeias variando a razão diol/amina, destacam-se as ligações C-O associado à presença de uretanos a 1715 cm^{-1} e, a 1245 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} , uniforme às três amostras, e ainda a presença da ligação éter, C-O-C. Ainda a 2265 cm^{-1} surge uma banda característica do grupo NCO livre residual, que sinaliza a ocorrência parcial da reação entre os grupos NCO dos diisocianatos e os extensores de cadeia de base polioli. Isto sucede porque a extensão de cadeias através da adição de diol ocorre de forma mais gradual em comparação com a extensão com aminas. Como resultado, o processo de cura também se torna mais demorado. Daqui retirou-se que a finalização do processo de cura pode ser alcançada em etapas posteriores à da produção do artigo, o que torna interessante a abordagem ao processo de gravação e a viabilidade da cura aquando da retenção do mesmo.

Nos termogramas obtidos através da técnica de DSC, para a maior parte das amostras foi apenas detetado um degrau correspondente à temperatura de transição vítrea. Isto leva à conclusão de que estes materiais não têm uma estrutura cristalina e são, portanto, amorfos. Além disso, podemos deduzir que os filmes estão completamente curados, já que não há nenhum pico que sugira a existência de material não reagido após o processo de cura. Também, através da breve análise ao Filme 4, realça-se a necessidade de um estudo mais aprofundado às componentes existentes neste PU-HS para melhor compreensão do seu comportamento, visto que revelou picos endotérmicos no 2º aquecimento a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os resultados da gravação à escala piloto foram avaliados pela análise microscópica da superfície gravada. Os resultados permitem encontrar diferenças entre as várias matérias-primas, evidenciando a dependência do processo no carácter químico das mesmas. Todos os artigos foram gravados acima das temperaturas de crossover identificadas a partir dos ensaios reológicos. Evidencia-se que acima desta temperatura é possível gravar o material, mas nem sempre com a qualidade de gravado desejada. Outro fator estudado foi a recuperação parcial da forma inicial do artigo – de modo geral, o gravado torna-se menos nítido ao fim de uma

semana após a gravação por cilindros, algo crítico para a indústria automóvel e necessário resolver em estudos futuros.

Através da análise microscópica da superfície dos artigos, verificou-se que o artigo G com um PU-HS alifático, poliéter e *bio-based* como camada compacta apresentou uma melhoria evidente na definição do gravado comparativamente com os restantes artigos. Estes resultados não surgem como uma surpresa – nos testes de reometria de pratos paralelos observou-se que o Filme 3 (camada compacta do artigo G) exibiu a temperatura de crossover mais baixa (220 °C) em comparação com os outros materiais testados, o que indica a sua maior capacidade de “ser moldado” a estas temperaturas. O poliálcool utilizado, com origem em açúcares e, por isso, com maior teor de grupos funcionais hidroxilo e carboxilo pendentes, poderá influenciar a reticulação e, consequentemente, a cristalinidade do polímero.

Conclui-se, assim, que o artigo G apresenta os melhores resultados gerais dentro dos artigos estudados em comparação com a amostra de referência, tendo por base os ensaios realizados, apesar de não ter alcançado o mesmo nível de qualidade de gravado. Sendo o artigo mais promissor, no que concerne o objetivo final deste trabalho, merece maior destaque e será necessário continuar a estudá-lo, no sentido de se procurar mais conhecimento sobre o seu comportamento.

O trabalho desenvolvido nesta dissertação permitiu recolher mais informação sobre os parâmetros de processo e as propriedades físico-químicas que mais influenciam na gravação por cilindros destes artigos.

Neste sentido, o principal objetivo deste projeto foi conseguido, uma vez que foi, de facto, possível proceder à gravação de alguns artigos em ambiente à escala piloto com bastante sucesso, algo que ainda não tinha sido possível, na empresa, até à data. No entanto, a recuperação da forma dos artigos após gravação é, de momento, uma área que precisa investigação adicional para atingir resultados ainda melhores.

Capítulo 6 – Propostas de Trabalhos Futuros

Com o desenvolvimento da presente dissertação, foi possível adquirir conhecimentos importantes e relevantes a prática industrial sobre as propriedades físicas e químicas das diferentes formulações de poliuretano *high-solids* e as suas influências diretas na gravação por cilindros, resultando numa maior curiosidade acerca deste tópico.

No âmbito de planos futuros, realça-se a necessidade do estudo ainda mais aprofundado das matérias-primas utilizadas, nomeadamente na caracterização dos reagentes de partida. Neste contexto, a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) poderá oferecer informações detalhadas acerca da estrutura molecular dos compostos químicos utilizados. Assim, a RMN é capaz de garantir uma seleção mais adequada dos reagentes de partida e na monitorização das reações envolvidas na síntese, bem como na deteção de impurezas que possam prejudicar no desempenho do PU resultante. Dos resultados reométricos obtidos entre os dois PU-HS com isocianatos aromáticos em que se observou uma significativa discrepância nos resultados, sugere-se outro método para procurar responder a esta questão não resolvida, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Este método possibilita separar e quantificar as quantidades de cada componente presente nos poliuretanos, sendo um método com capacidade para avaliar diferenças entre os dois materiais. No seguimento das formulações com extensão de cadeias realizada com a adição de diol, manifesta-se o interesse do estudo de sistemas catalíticos, preferencialmente não-metálicos, devido à lenta cinética de reação que se observou pelos resultados experimentais e a interatividade desses sistemas com os extensores diol/amina.

Na sequência dos testes de gravação dos artigos da presente dissertação à escala piloto, deverão ser realizados testes complementares de controlo de qualidade como testes de envelhecimento em ambiente controlado durante um período de, no mínimo, 30 dias, testes à flexibilidade e de estabilização à radiação UV. Em adição, propõe-se a produção de novos artigos, mas com a incorporação de uma camada de espuma, com a intenção de se fazer uma aproximação mais rigorosa aos artigos tipicamente comercializados e, subsequentemente, proceder ao *scale-up* da gravação piloto para a produção, onde se tem maior controlo sobre os parâmetros de processo.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Qin, Y. Xia, and G. M. Whitesides, "Soft lithography for micro- and nanoscale patterning," *Nat Protoc*, vol. 5, no. 3, pp. 491–502, Mar. 2010, doi: 10.1038/nprot.2009.234.
- [2] Y. S. Kim, H. H. Lee, Hammond P. T., "High density nanostructure in soft molding using polyurethane acrylate molds and polyelectrolyte multilayers", *Nanotechnology*, vol. 14, pp. 1140-1144, 2003, doi: 10.1088/0957-4484/14/10/312.
- [3] D. C. Coffey and D. S. Ginger, "Patterning phase separation in polymer films with Dip-Pen nanolithography," *J Am Chem Soc*, vol. 127, no. 13, pp. 4564–4565, Apr. 2005, doi: 10.1021/ja0428917.
- [4] M. D. Hager, S. Bode, C. Weber, and U. S. Schubert, "Shape memory polymers: Past, present and future developments," *Progress in Polymer Science*, vol. 49–50. Elsevier Ltd, pp. 3–33, Oct. 01, 2015. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.04.002.
- [5] A. Gupta, A. Maharjan, and B. S. Kim, "Shape memory polyurethane and its composites for various applications," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 9, no. 21. MDPI AG, Nov. 01, 2019. doi: 10.3390/app9214694.
- [6] J. Park, D. Tahk, C. Ahn, S. Gap Im, S-J. Choi, K-Y. Suh and S. Jeon. "Conformal phase masks made of polyurethane acrylate with optimized elastic modulus for 3D nanopatterning," *J Mater Chem C Mater*, vol. 2, no. 13, pp. 2316–2322, Apr. 2014, doi: 10.1039/c3tc32194k.
- [7] H. Tobushi, T. Hashimoto, and N. Ito, "Shape Fixity and Shape Recovery in a Film of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series," *J Intell Mater Syst Struct*, vol. 9, pp. 127–136, doi: doi.org/10.1177/1045389X9800900206, 1998.
- [8] N. Zheng, Z. Fang, W. Zou, Q. Zhao, and T. Xie, "Thermoset Shape-Memory Polyurethane with Intrinsic Plasticity Enabled by Transcarbamylation," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 55, no. 38, pp. 11421–11425, Sep. 2016, doi: 10.1002/anie.201602847.
- [9] T. Takahashi, N. Hayashi, and S. Hayashi, "Structure and Properties of Shape-Memory Polyurethane Block Copolymers," *Journal of Applied Polymer Science*, John Wiley & Sons, Ltd, vol. 60, pp. 1061–1089, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960516)60:73.0.CO;2-3.
- [10] M. A. Gorbunova, D. M. Shukhardin, V. A. Lesnichaya, E. R. Badamshina, and D. v. Anokhin, "New polyurethane urea thermoplastic elastomers with controlled mechanical and thermal properties for medical applications," *Key Eng Mater*, vol. 816, pp. 187–191, 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.187.
- [11] P. Fei Fu and L. Jai Guo, "Method of Nanopatterning, A Resist Film for Use Therein, And an Article Including the Resist Film," US20070122749A1, 2007.

- [12] TMG Automotive: uma referência nacional na área dos têxteis técnicos. Acedido a: Jan. 27, 2023. Disponível em: www.tmgautomotive.pt.
- [13] "Coating processes." Acedido a: Oct. 04, 2022. Disponível em: [www.k.honegger.it/catalogue/k2019.nsf/E02CBBF7F0720D36C1258465004ADBFB/\\$file/Matex_coating_processes.pdf](http://www.k.honegger.it/catalogue/k2019.nsf/E02CBBF7F0720D36C1258465004ADBFB/$file/Matex_coating_processes.pdf)
- [14] "Overview of roll coaters". Acedido a: Dez. 08, 2022. Disponível em: www.keyence.com/ss/products/measure/sealing/coater-type/roll.jsp
- [15] M. Joshi and B. S. Butola, "Application technologies for coating, lamination and finishing of technical textiles," in *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, Elsevier Inc., 2013, pp. 355–411. doi: 10.1533/9780857097613.2.355.
- [16] C. G. Seefried Jr.; J. V. Koleske; F. E. Critchfield (1975). Thermoplastic urethane elastomers. I. Effects of soft-segment variations, vol. 19 (9), 2493–2502. doi:10.1002/app.1975.070190912
- [17] N. Akram, K. Mahmood Zia, N. Mumtaz, M. Saeed, M. Usman, and S. Rehman, "Polyurethane Coatings," in *Polymer Coatings: Technology and Applications*, pp. 135–158, 2020, doi: 10.1002/9781119655145.ch7.
- [18] D. Bhattacharjee, N. Kang, H. L. Zhang, Y. Yan, W. Gu, B. Liu, C. Zhang, "Polyurethane Disperion Based Synthetic Leathers Having Improved Embossing Characteristics", US20150284902A1, 2015.
- [19] A. Reghunadhan, S. Thomas, "Polyurethanes: Structure, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications," in *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks*, Elsevier Inc., 2017, pp. 1–16. doi: 10.1016/B978-0-12-804039-3.00001-4.
- [20] P. N. Lan, S. Corneillie, E. Schacht, M. Davies, A. Shard, "Synthesis and characterization of sigmented polyurethanes based on amphiphilic polyether diols," *Biomaterials*, vol. 17, pp. 2273–2280, 1996, doi:10.1016/0142-9612(96)00056-7.
- [21] W. Nierzwicki, E. Wysocka, "Microphase Separation and Properties of Urethane Elastomers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 25, pp. 739–746, 1980, doi: 10.1002/app.1980.070250503.
- [22] W. Nierzwicki, "NCO/NH₂ Ratio in Ureaurethane Elastomers and Microphase Separation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 33, pp. 1241–1247, 1987, doi: 10.1002/app.1987.070330415.
- [23] I. K. Yang, P. J. Wang, P. H. Tsai, "Rheological investigation of microphase separation transition of polyurethane elastomer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, pp. 2107–2112, 2007, doi: 10.1002/app.24641.
- [24] W. Nierzwicki, "Overall NCO/OH Ratio and Microphase Separation in Urethane Elastomers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 30, pp. 761–768, 1985, doi: 10.1002/app.1985.070300224.

- [25] W. Nierzwicki, "Microphase Separation in Urethane Elastomers as Seen through NMR Measurements," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 29, pp. 1203–1213, 1984, doi:10.1002/app.1984.070290416.
- [26] A. W. Grzelak, P. Boinard, and J. J. Liggat, "The influence of diol chain extender on morphology and properties of thermally-triggered UV-stable self-healing polyurethane coatings," *Prog Org Coat*, vol. 122, pp. 1–9, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.04.032.
- [27] P. Kasprzyk and J. Datta, "Effect of molar ratio [NCO]/[OH] groups during prepolymer chains extending step on the morphology and selected mechanical properties of final biobased thermoplastic poly(ether-urethane) materials," *Polym Eng Sci*, vol. 58, pp. E199– E206, May 2018, doi: 10.1002/pen.24874.
- [28] Billmeyer, F.W. *Textbook of Polymer Science*. New York: John Wiley & Sons, 1984, p.578.
- [29] Maisonneuve, Lise; Lamarzelle, O., Rix, E., Grau, E.; Cramail, H., 2015. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly (hydroxy Urethane) s. *Chemical Reviews*, acs. chemrev.5b00355. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00355
- [30] Bock, M. *Polyurethanes for Coatings*. Hannover, Germany: Ulrich Zorll, 2001, p.237.
- [31] Dodge, J. Polyurethanes and Polyureas. In: Rogers, M. E.; Long, T. E. (Ed.). *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. United States of America: John Wiley & Sons, 2003. p. 197-258.
- [32] Billmeyer, F. W. *Textbook of Polymer Science*. New York: John Wiley & Sons, 1984, p. 578.
- [33] Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes. Structure–Property Relations in Polyurethanes*. 2012.
- [34] Sebastião V. Canevarolo Jr., "Ciência dos Polímeros", segunda ed., Artliber, São Paulo, 2006, ISBN 85-88098-10-5.
- [35] Rei Pereira, A. I, "Caracterização reológica e avaliação da resistência à fadiga de betumes com o reómetro de corte dinâmico", Universidade Nova de Lisboa, 2014.
- [36] Wu, S., Analysis of Sagging and Slumping. *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, p. 2769-2782.
- [37] M. Olga Guerrero-Pérez, Gregory S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, doi:10.1002/cjce.23664
- [38] J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach" in *Encyclopedia of Analytical Chemistry (Applications, Theory, and Instrumentation)*, pp. 1-23, 2006, doi:10.1002/9780470027318.a5606.

Anexo A – Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier

I.A – Tabelas de valores de absorção no espectro de Infravermelho para compostos orgânicos.

I) Absorções na região de 3600 a 2700 cm^{-1}

A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogénio ligados a carbono, oxigénio e nitrogénio (C-H, O-H e N-H). Devem-se tomar precauções na interpretação de bandas de fraca intensidade, uma vez que estas podem ser harmónicas.

Tabela 16 - Absorções na região de 3600 a 2700 cm^{-1}

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Comentários
3.640 - 3.610	O-H (livre)	Banda fina, mais forte quando medida em solução diluída.
3.600 - 3.200	O-H (associado)	3.600 - 3.500: Banda fina resultante de ligações diméricas. 3.400 - 3.200: Banda forte, larga, resultante da associação polimérica. A intensidade da banda depende da concentração.
3.200 - 2.500	O-H (quelato)	Ligação de hidrogénio intramolecular com C=O, NO ₂ : Banda larga, de intensidade normalmente fraca e a frequência é inversamente proporcional à força da ligação.
3.500 - 3.070	N-H	a) NH ₂ livre em aminas primárias - aminas primárias alifáticas: ~ 3.500 - aminas aromáticas: ~ 3.400 b) NH ₂ livre em amidas: 3.500 - 3.400 c) NH ₂ associado em aminas primárias - aminas alifáticas e aromáticas: 3.400 - 3.100 d) NH ₂ associado em amidas: 3.350 - 3.100 e) NH livre em aminas secundárias: - aminas primárias alifáticas: 3.350 - 3.300 - aminas aromáticas: ~ 3.450 - pirróis, indóis: ~ 3.490 f) NH livre em amidas: 3.460 - 3.420 g) NH associado em aminas secundárias: 3.400 - 3.100 h) NH associado em amidas: 3.320 - 3.070
~ 3.300	C-H de alcinos	Confirmado pela presença de uma banda de 2.260 - 2.100 (C≡C).
3.080 - 3.020	C-H de alcenos	
~ 3.030	C-H de aromáticos	Muitas vezes obscurecida.
2.960 - 2.850	C-H alifáticos	CH ₃ , CH ₂ (carbonos prim. e sec.): 2.960 - 2.850 CH (carbono terc.): 2.890 - 2.880
2.820 e 2.720	C-H de aldeídos	

II) Absorções na região de 2300 e 1900 cm^{-1}

A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial de ligações triplas e duplas acumuladas.

Tabela 17 - Absorções na região de 2300 a 1900 cm^{-1}

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Comentários
2.275 - 2.250	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (isocianatos)	Banda de forte intensidade.
2.260 - 2.200	$\text{C}\equiv\text{N}$ (nitrilas)	a) Nitrilas conjugadas: 2.235 - 2.210 b) Nitrilas não conjugadas: 2.260 - 2.240
2.260 - 2.100	$\text{C}\equiv\text{C}$	Pode estar ausente em acetilenos simétricos.
~ 2.260	$\text{N}\equiv\text{N}$ (sais de diazônio)	
2.175 - 2.140	$\text{SC}\equiv\text{N}$ (tiocianatos)	
2.160 - 2.120	$-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (azidas)	
~ 2.150	$\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (cetenas)	
2.140 - 1.990	$\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (isotiocianatos)	Banda larga e intensa.
~ 1950	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (alenos)	Dois bandas para alenos terminais ou ligados a grupos de efeito -I.

III) Absorções na região de 1900-1500 cm^{-1} Tabela 18 - Absorções na região de 1900 a 1500 cm^{-1}

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Comentários
1.820 e 1.760	$\text{C}=\text{O}$ de anidridos	Aparecem duas bandas, correspondentes aos dois grupos $\text{C}=\text{O}$.
1.815 - 1.790	$\text{C}=\text{O}$ de cloreto de acila	Conjugação desloca a banda cerca de 20 cm^{-1} para frequência mais baixa.
1.760 e 1.710	$\text{C}=\text{O}$ de ác. carboxílicos	O monômero tem banda de ~ 1.760 e o dímero, ~ 1.710. Às vezes não se observa essa banda em solventes polares.
1.750 - 1.740	$\text{C}=\text{O}$ de ésteres	Absorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo.
1.740 - 1.720	$\text{C}=\text{O}$ de aldeídos	Absorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo.
1.720 - 1.700	$\text{C}=\text{O}$ de cetonas	Somente para cetonas acíclicas (dialquil-cetonas).
1.700 - 1.630	$\text{C}=\text{O}$ de amidas	a) Amidas não substituídas - livres: ~ 1.690 - associadas: ~ 1.650 Efeito de conjugação ou efeitos indutivos causam deslocamento de cerca de 15 cm^{-1} para frequência mais alta. Em amidas cíclicas a frequência é aumentada de cerca de 40 cm^{-1} por unidade de decréscimo do tamanho do anel. b) Amidas N-substituídas: 1.700 - 1.630 c) Amidas N,N-substituídas: 1.670 - 1.630 Apresentam uma única banda.
1.675 - 1.645	$\text{C}=\text{C}$	Intensidade usualmente de fraca a média. As bandas estão ausentes em alcenos simétricos. A presença de uma ou duas bandas adicionais de 1.650 - 1.600 ocorre em alcenos conjugados.
1.600, 1.580, 1.500 e 1.450	$\text{C}=\text{C}$ de aromáticos	Vibrações de núcleos aromáticos. A banda de 1.580 é intensa quando o grupo fenila é conjugado com insaturações ou mesmo ligado a átomos com pares de elétrons livres. A banda de 1.450 geralmente é obscurecida e a banda de 1.500 é normalmente mais forte.
1.590 - 1.550	NH_2	Banda média a forte, correspondente à deformação angular simétrica no plano.
1.560 e 1.350	NO_2	Bandas fortes de deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente. Ambas estão sujeitas a efeitos de conjugação. (a banda cai ~30 cm^{-1}).
1.580 - 1495	N-H	Banda fraca de deformação angular, muitas vezes obscurecida pela banda de 1.560 de aromáticos. Esta banda também é usada para caracterizar aminas e amidas secundárias.

A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial de ligações duplas (não acumuladas) e deformações angulares de N-H e -NH₂-. Na maioria dos casos, a posição da banda pode ser alterada por efeitos de conjugação ou efeito indutivo dos grupos substituintes.

IV) Absorções na região de 1500 a 600 cm⁻¹

A absorção nesta região é associada a diversos tipos de vibração: deformações axiais e angulares de ligações C-O, C-N, C-C e C-R.

Tabela 19 - Absorções na região de 1500 a 600 cm⁻¹

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Comentários
1.470 - 1.430	CH ₂	Deformação angular de -(CH ₂) _n - sendo que para n > 3 a banda aparece na região por volta de 720 (deformação angular de cadeia).
~ 1.420	CH ₂ adjacente a carbonila	Deformação angular.
1.390 - 1.370	CH ₃	Deformação angular. Em caso de dimetil geminal, a banda aparecerá como um duplete.
1.400 - 500	C-X (X = halogênio)	a) C-F: 1.400-1.000 b) C-Cl: 800-600 c) C-Br: 750-500 d) C-I: ~ 500
1.350 - 1.310 e 1.140 - 1.200	SO ₂ (sulfona)	Bandas intensas de deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente.
1.420 e 1.300 - 1.200	C-O de ác. carboxílicos	Aparecem duas bandas de deformação axial, devido ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O.
1.300 - 1.050	C-O de ésteres	a) Ésteres saturados: 1.300 - 1.050 b) Ésteres insaturados e aromáticos: 2 bandas (1.300 - 1.250 e 1.200 - 1.050)
1.275 - 1.020	C-O de éteres	a) Éteres alifáticos: 1.070 - 1.150 b) Éteres aromáticos e vinílicos: 2 bandas (1.200 - 1.275 e 1.020 - 1.075)
1.200 - 1.050	C-O de álcoois e fenóis	a) Álcool prim: ~ 1.050 b) Álcool sec: ~ 1.100 a) Álcool terc: ~ 1.150 a) Fenóis: ~ 1.200
1.340 - 1250	C-N de aromáticos	
1.280 - 1.180	C-N de alifáticos	
1.060 - 1.040	S=O (sulfóxido)	Esta banda é deslocada de 10 a 20 cm ⁻¹ para frequência mais baixa por efeito de conjugação. Grupos metileno na posição alfa dão origem a uma banda de ~ 1.415.
990 e 910	RCH=CH ₂	Deformação angular fora do plano.
970 - 960	-CH=CH-	
~ 920	O-H	Banda larga (deformação angular) de média intensidade, devido à deformação angular fora do plano da C=O de ác. carboxílicos.
895 - 885	R ₂ C=CH ₂	
840 - 790	R ₂ C=CH-R	C-H fora do plano.
730 - 675	-CH=CH-	C-H fora do plano.
770 - 730 e 710 - 690	Anel aromático	Deformação angular de 5 H adjacentes (anéis monossustituídos).

770 - 735	Anel aromático	Deformação angular de 4 H adjacentes (anéis orto-substituídos). Outros exemplos: piridina orto-substituída, naftalenos não substituídos em um dos anéis.
810 - 750 e 710 - 690	Anel aromático	Deformação angular de 3 H adjacentes (anéis meta-substituídos e 1,2,3-trissubstituídos). Outros exemplos: naftalenos monossubstituídos na posição alfa.
860 - 800	Anel aromático	2 H adjacentes (anéis para-substituídos e 1,2,3,4-tetrassubstituídos).
900 - 860	Anel aromático	H isolado: pode estar presente no benzeno meta-dissubstituído, além de outros aromáticos. A banda tem intensidade fraca.
790 - 730	Grupos etila e propila	Deformação angular ("rocking"). a) Etila: 790 - 720 b) Propila: 745 - 730
~ 720	$-(CH_2)_n-$ (para $n > 3$)	Deformação angular de cadeia ("rocking").

Anexo B – Calorimetria Diferencial de Varrimento

B.I – Preparação de Amostras

Para a realização dos ensaios de DSC é necessário recorrer à preparação de amostras com massas compreendidas entre 5 e 10 mg.

As amostras foram pesadas numa Balança Metter AE 240S, tendo sido feita a tara, antecipadamente, da cápsula a utilizar. Utilizaram-se cadinhos de alumínio do tipo Tzero Pan. Posteriormente, foram prensadas numa prensa Tzero Press.

As massas medidas para cada amostra estão contabilizadas na Tabela 18.

Tabela 20 - Massa das amostras para os ensaios de DSC

Amostra	Massa (mg)
Filme1_1	8.59
Filme1_2	7.78
Filme3_1	9.28
Filme3_2	7.76
FilmeMix_1	8.12
FilmeMix_2	6.03
Filme2_1	9.02
Filme2_2	7.65
Filme1E_1	8.61
Filme1E_2	6.26
Filme4_1	6.18
Filme4_2	6.52
Filme4_75_25_1	9.09
Filme4_75_25_2	8.53
Filme4_50_50_1	5.88
Filme4_50_50_2	5.77
Filme4_25_75_1	5.44

Filme4_25_75_2	5.23
Filme1_75_25_1	7.46
Filme1_75_25_2	5.68
Filme1_50_50_1	5.60
Filme1_50_50_2	6.05
Filme1_25_75_1	5.53
Filme1_25_75_2	5.19

B.II – Termogramas obtidos para os restantes filmes

B.II.I) Filme Mix - 1º Ensaio

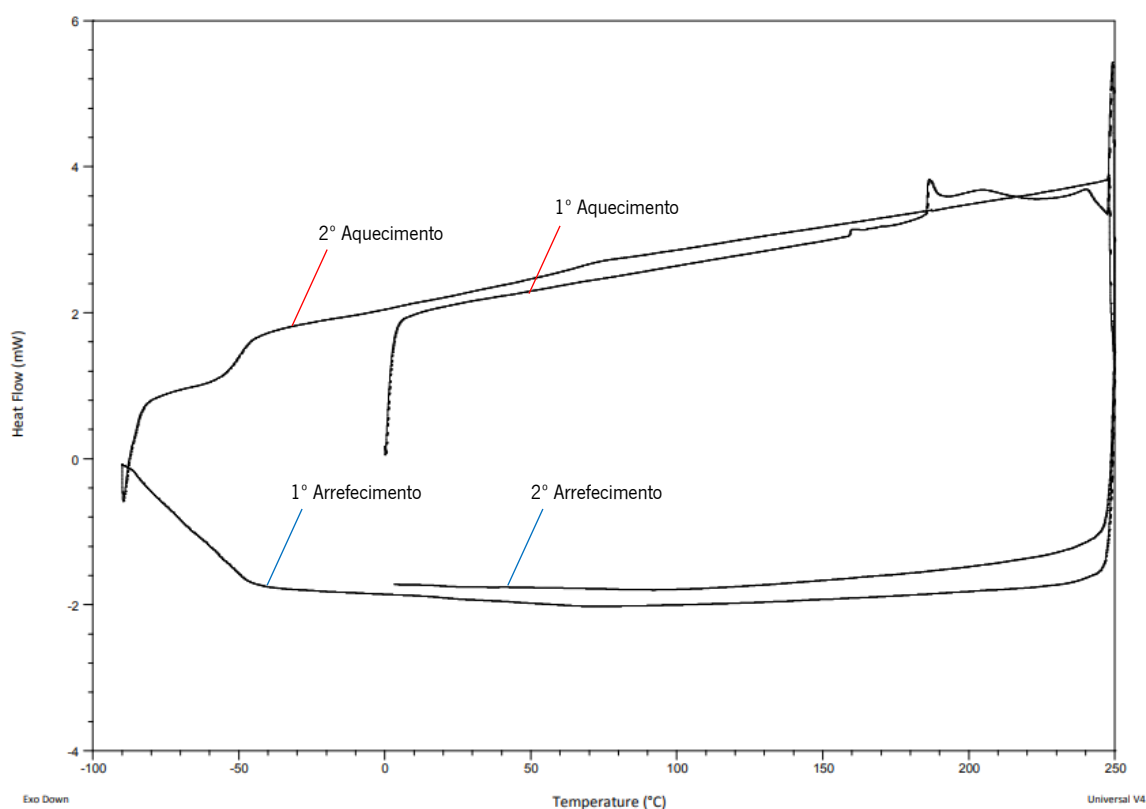


Figura 42 - Termograma obtido para o Filme Mix, 1º ensaio

B.II.II) Filme Mix – 2º ensaio

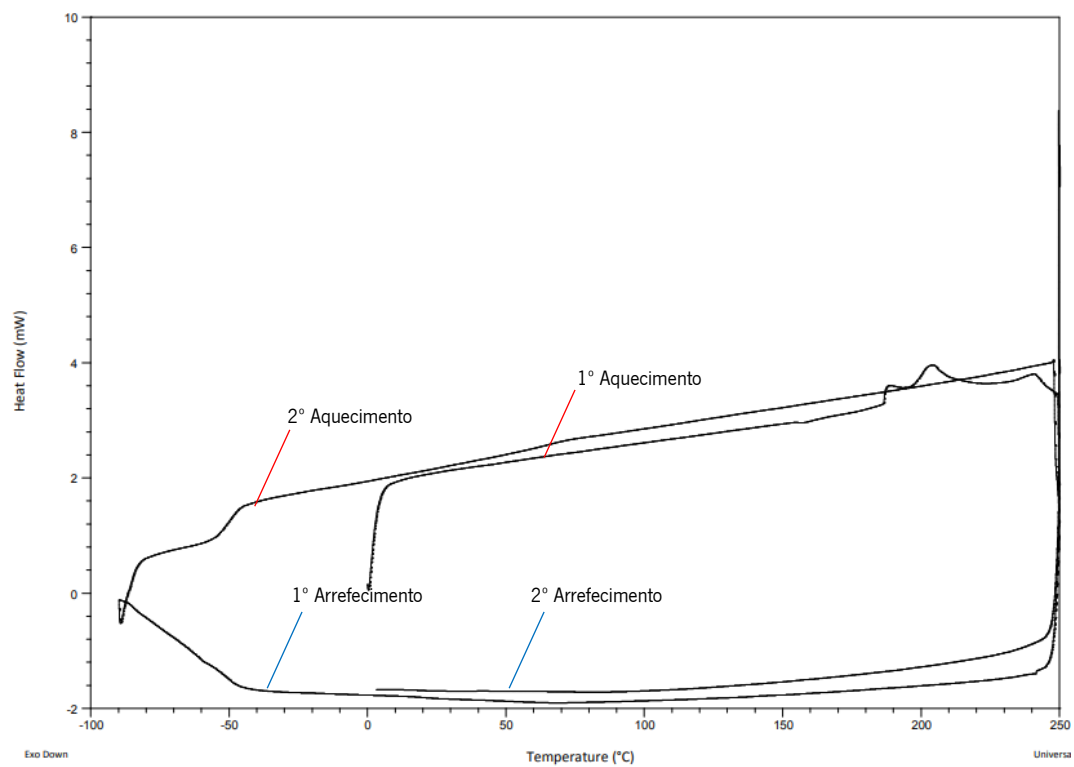


Figura 43 - Termograma obtido para o Filme Mix, 2º ensaio

B.II.III) Filme 2 – 1º ensaio

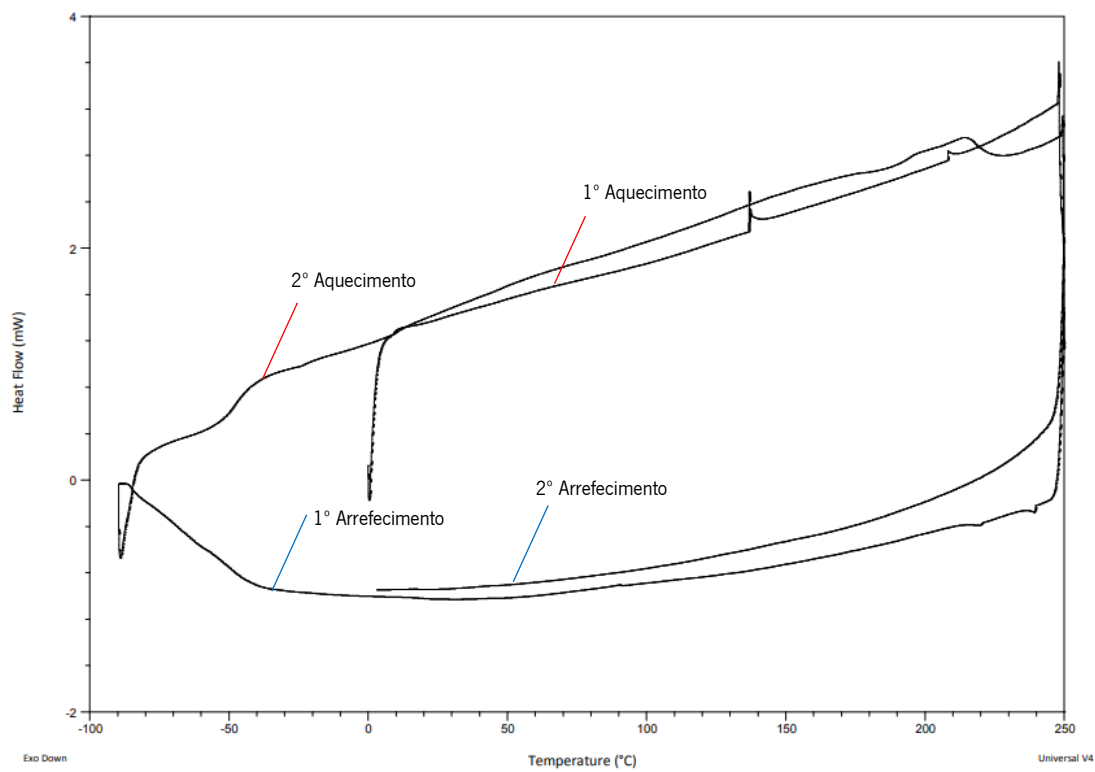


Figura 50 - Termograma obtido para o Filme 2, 1º ensaio

B.II.IV) Filme 2 – 2º ensaio

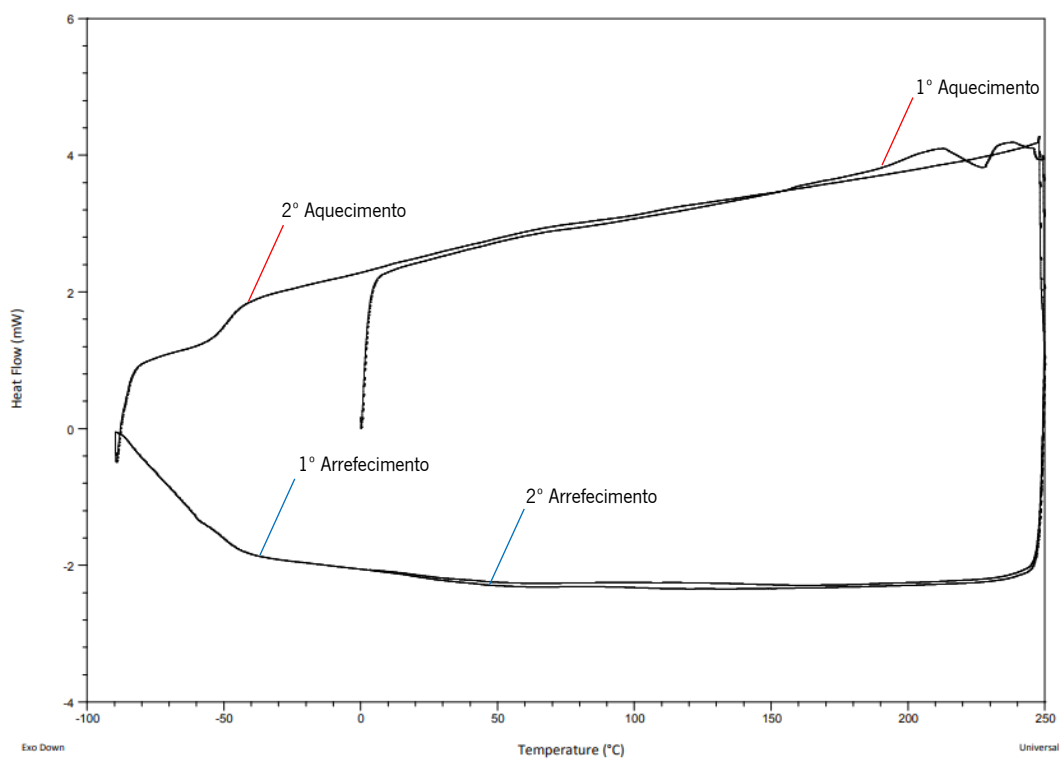


Figura 57 - Termograma obtido para o Filme 2, 2º ensaio

B.II.V) Filme 4 0-100 – 1º ensaio

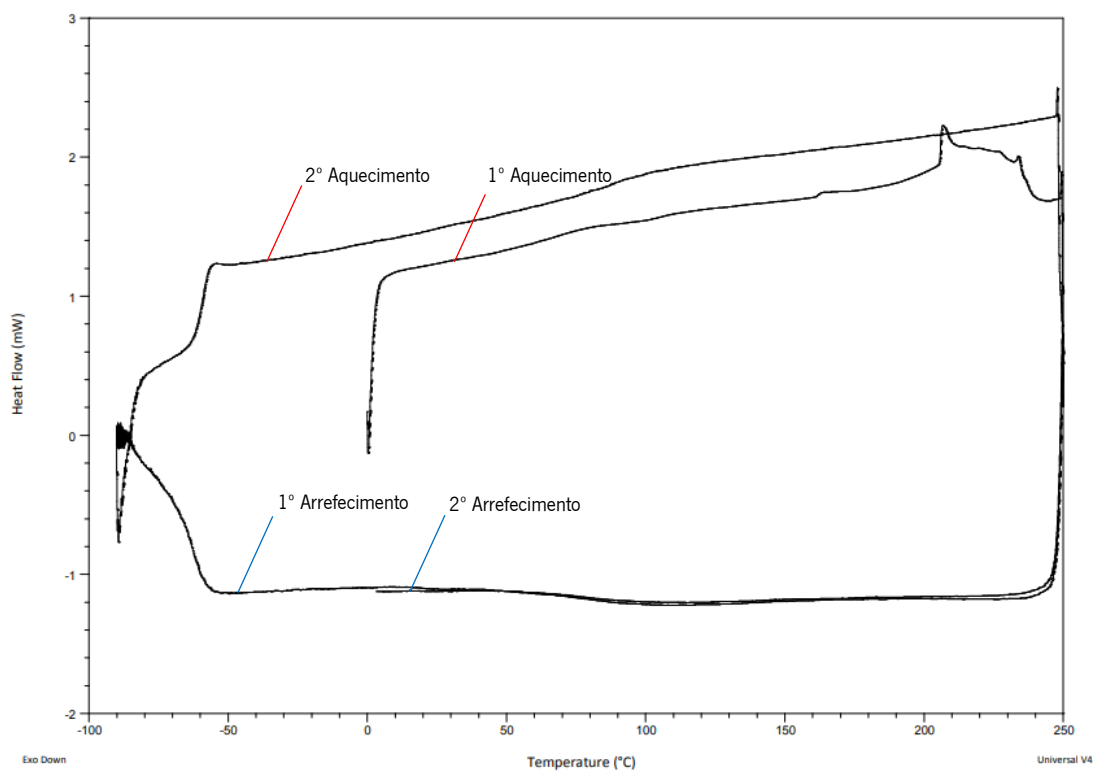


Figura 64 - Termograma obtido para o Filme 4 0-100, 1º ensaio

B. II.VI) Filme 4 0-100 – 2º ensaio

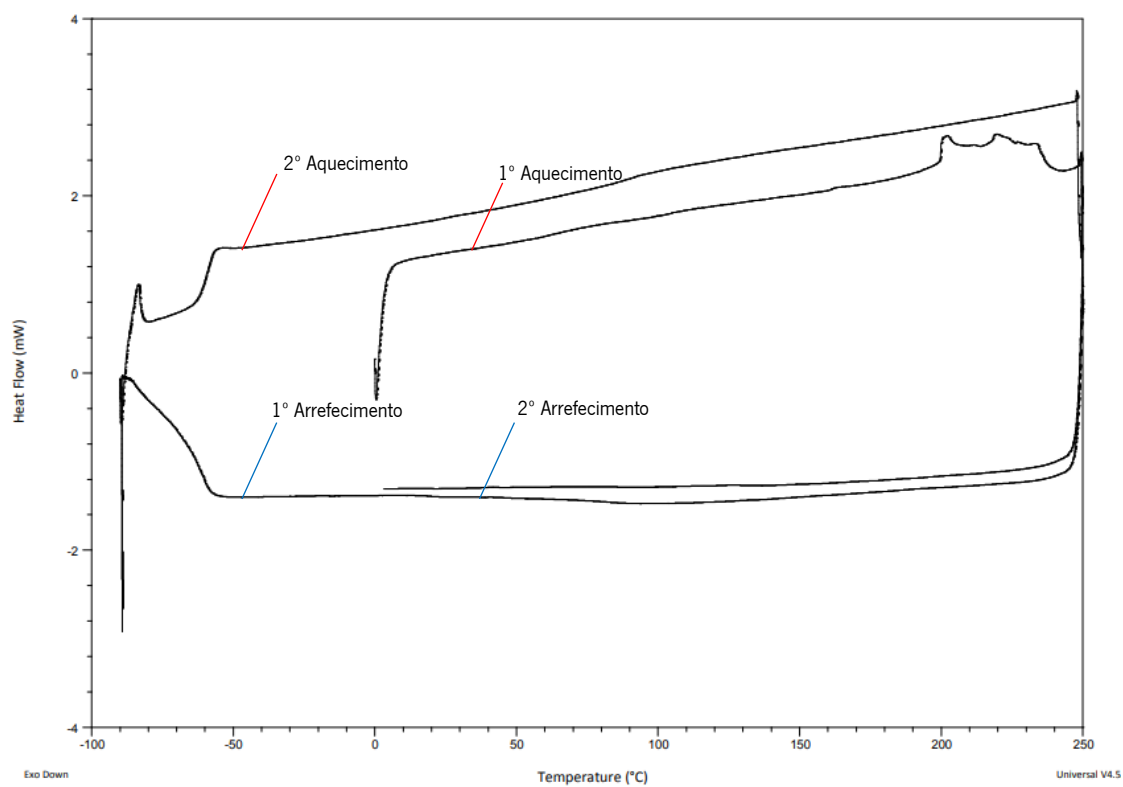


Figura 65 - Termograma obtido para o Filme 4 0-100, 2º ensaio

B.II.VII) Filme 4 75-25 – 1º ensaio

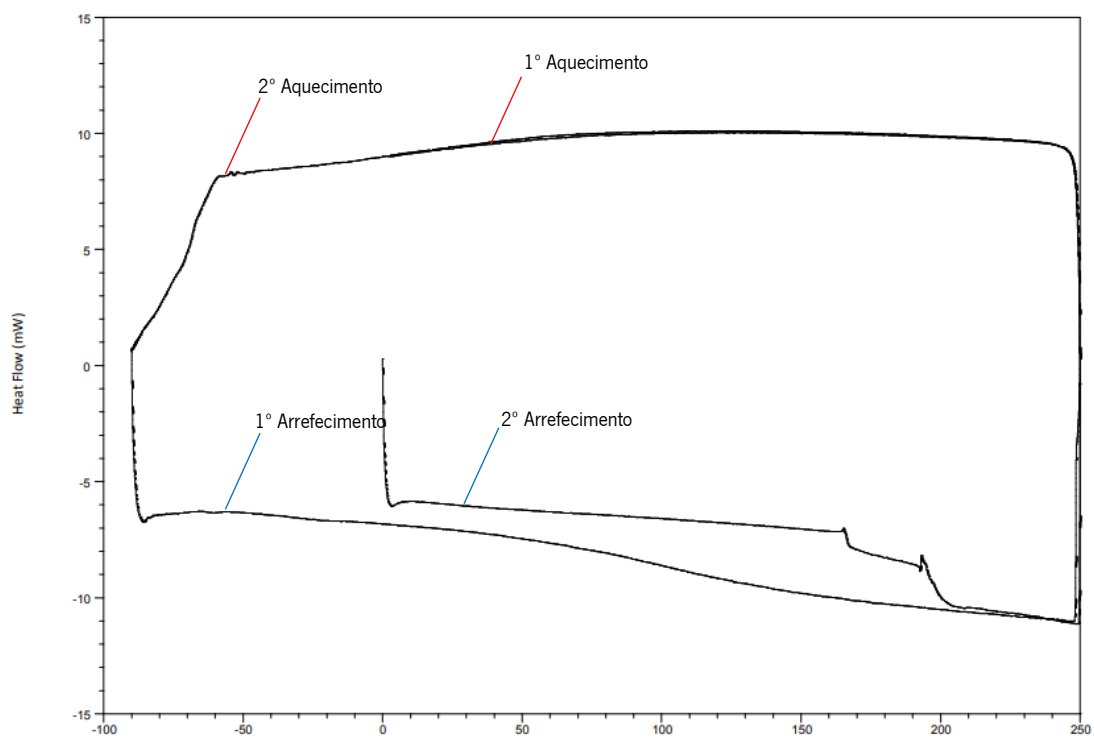


Figura 66 - Termograma obtido para o Filme 4 75-25, 1º ensaio

B.II.VIII) Filme 4 75-25 – 2º ensaio

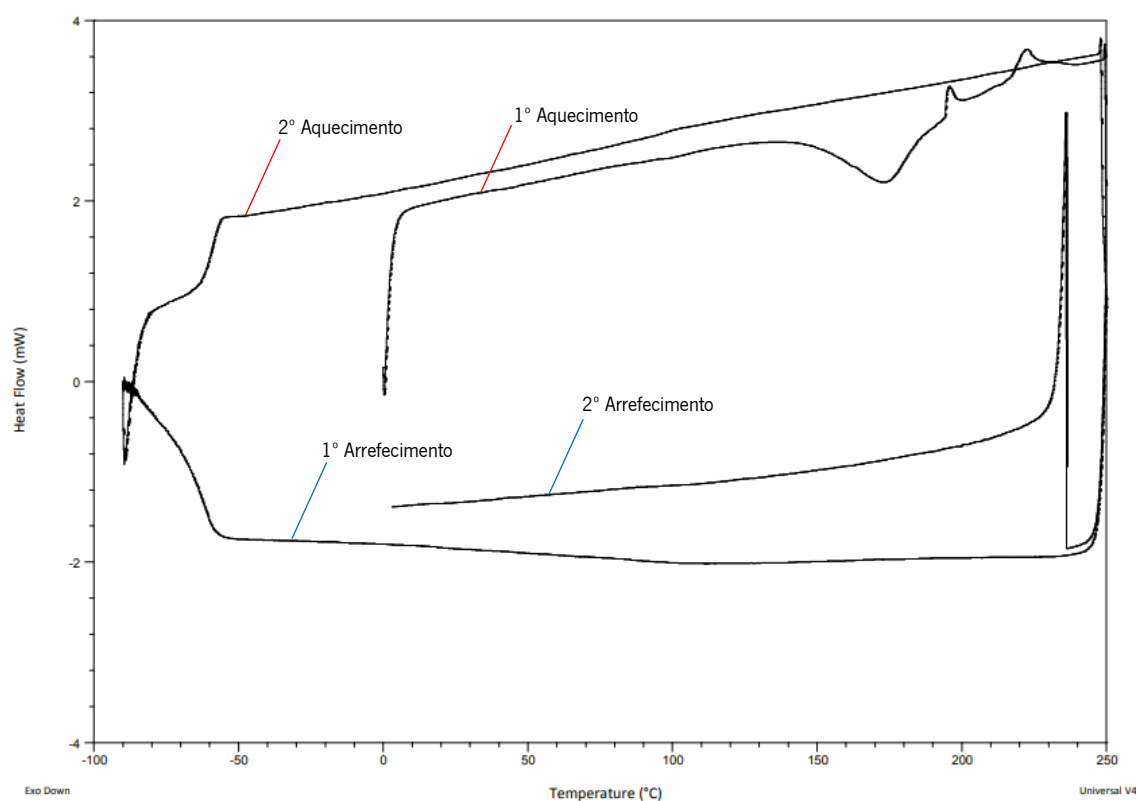


Figura 67 - Termograma obtido para o Filme 4 75-25, 2º ensaio

B.II.IX) Filme 4 50-50 – 1º ensaio

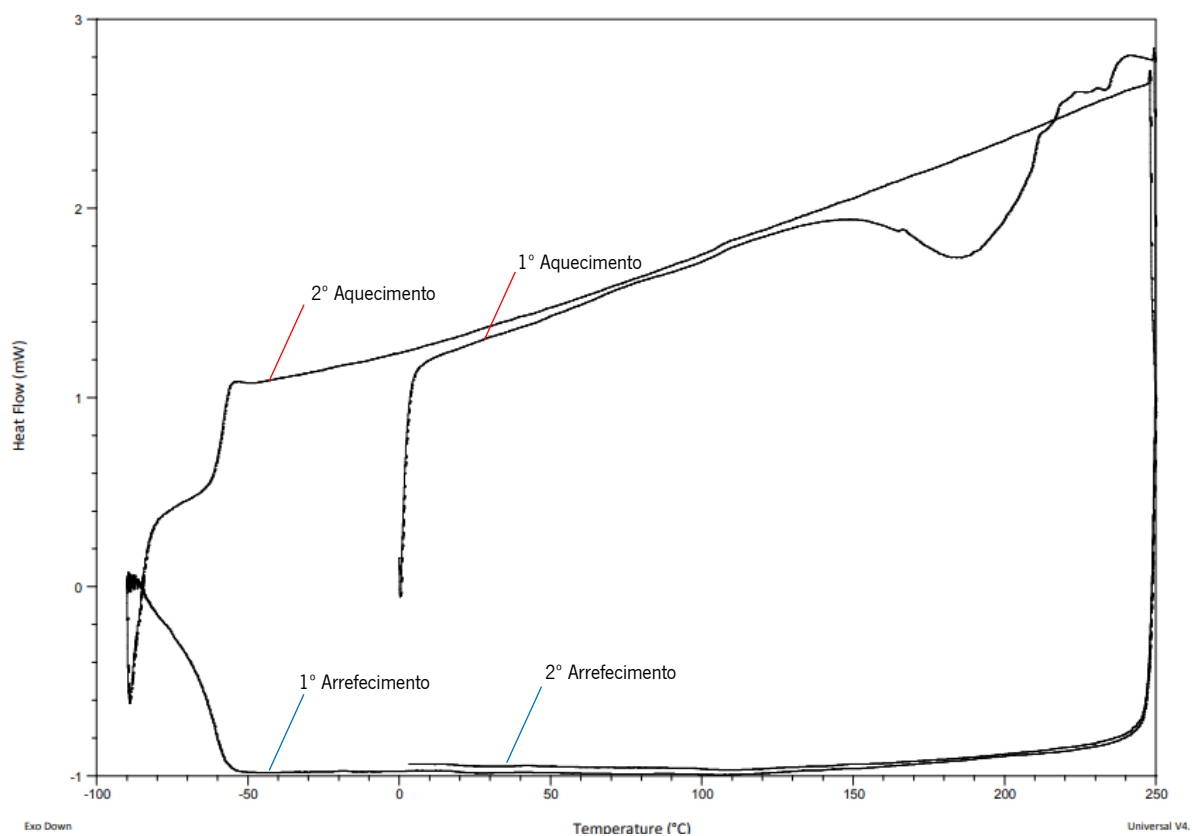


Figura 68 - Termograma obtido para o Filme 4 50-50, 1º ensaio

B.II.X) Filme 4 50-50 – 2º ensaio

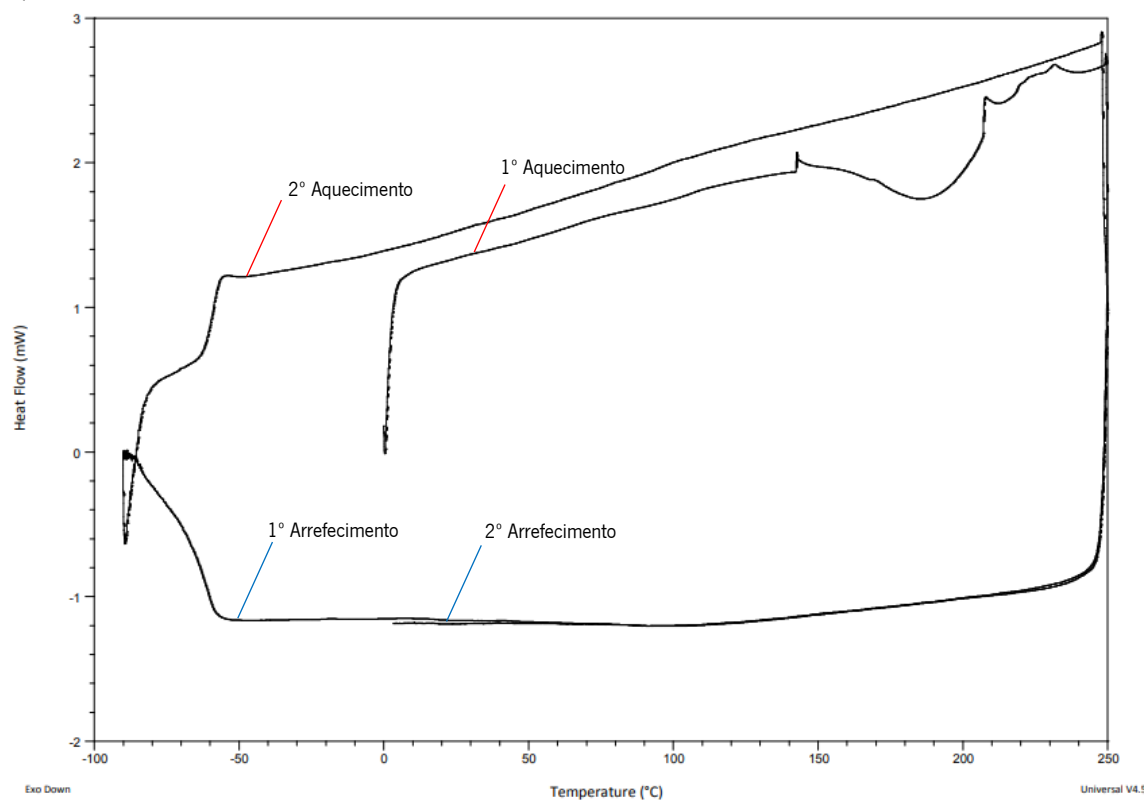


Figura 69 - Termograma obtido para o Filme 4 50-50, 2º ensaio

B.II.XI) Filme 4 25-75 – 1º ensaio

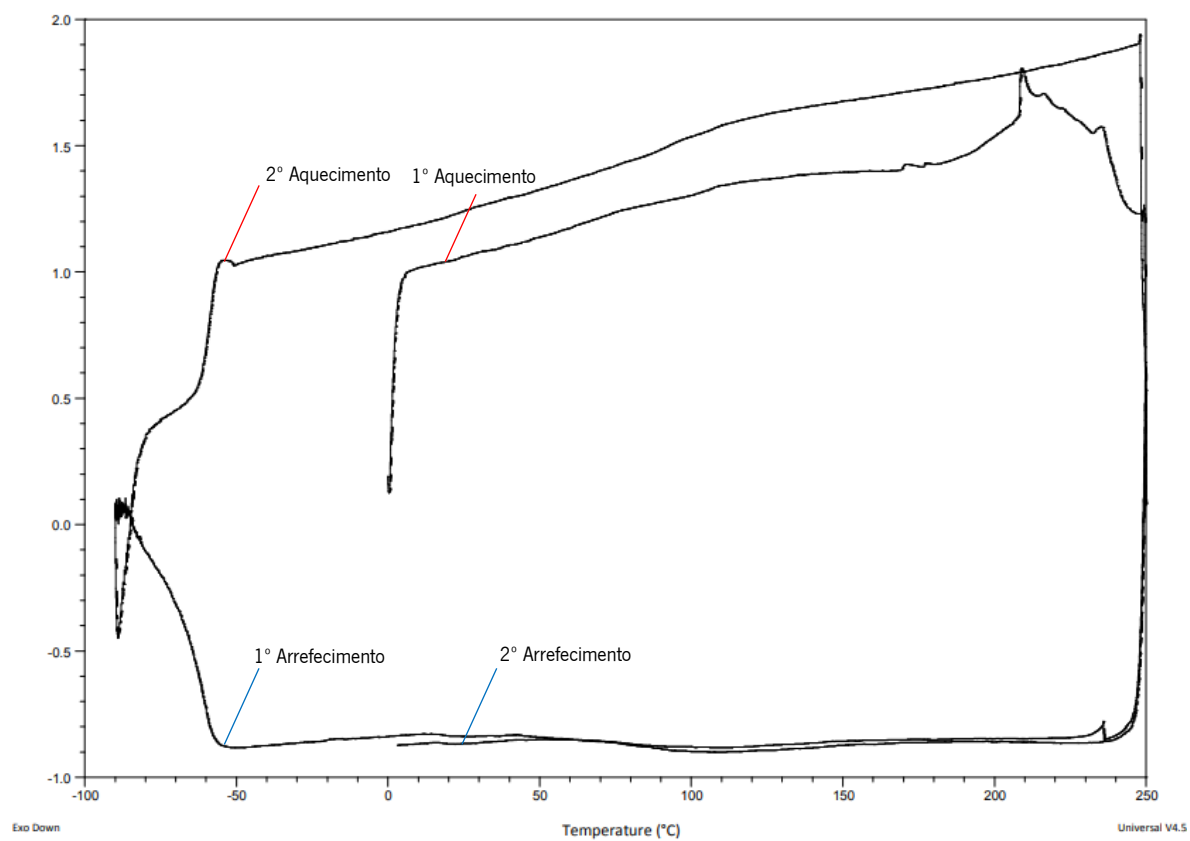


Figura 70 - Termograma obtido para o Filme 4 25-75, 1º ensaio

B.II.XIII) Filme 4 25-75 – 2º ensaio

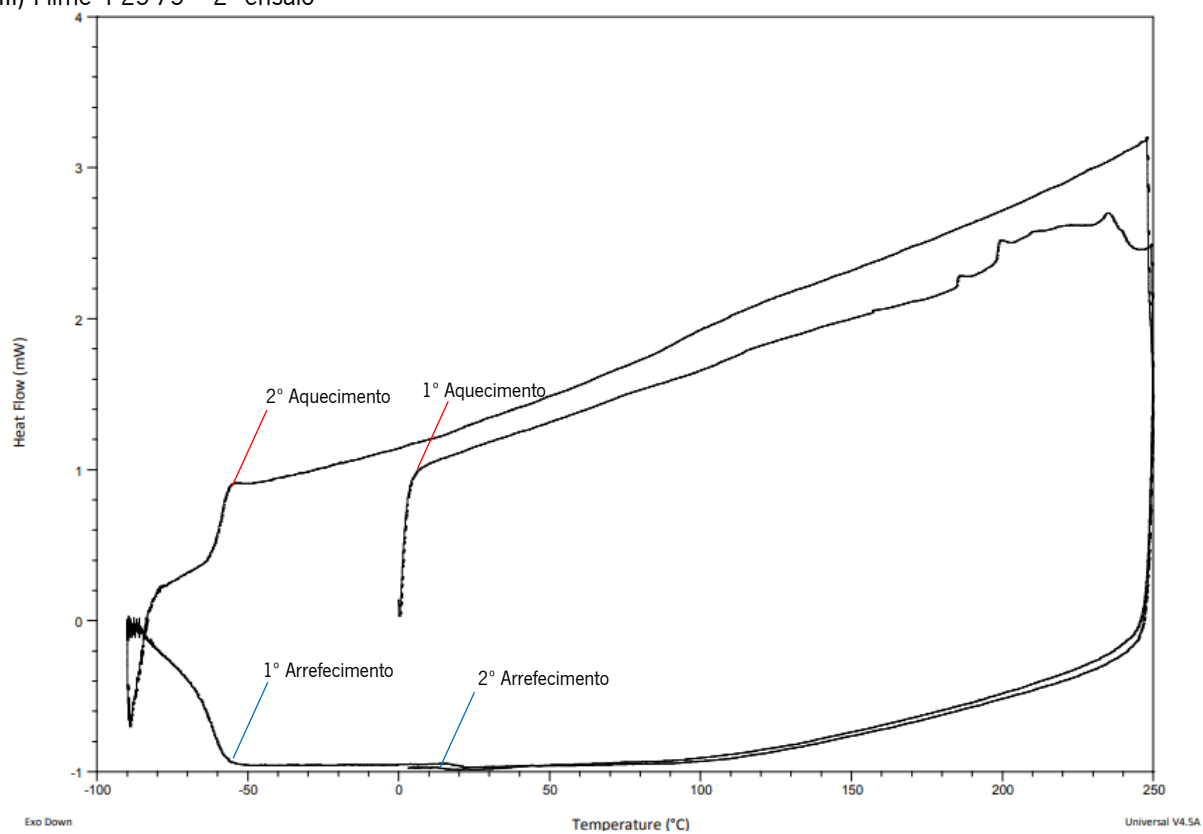


Figura 71 - Termograma obtido para o Filme 25-75, 2º ensaio

Anexo C – Análise Microscópica de Superfície

Na captura das micrografias para as 24 e 48 horas não foram utilizadas as predefinições corretas no aparelho, pelo que, apresentam menor zoom e luminosidade incorreta, respetivamente.

C.I – Análise 24 horas após gravação

C.I.I – Artigo A

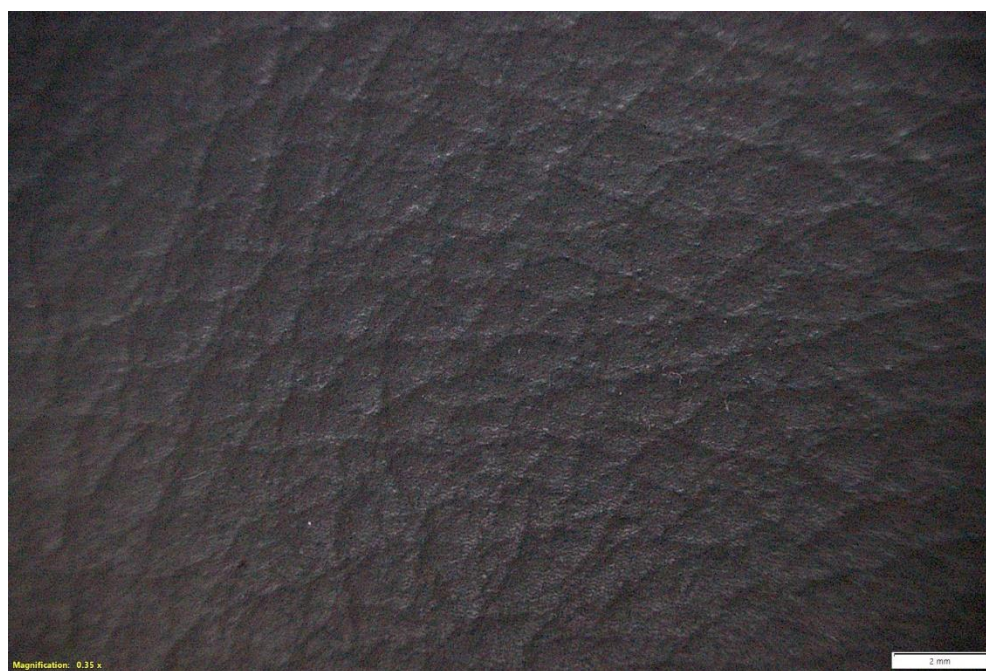
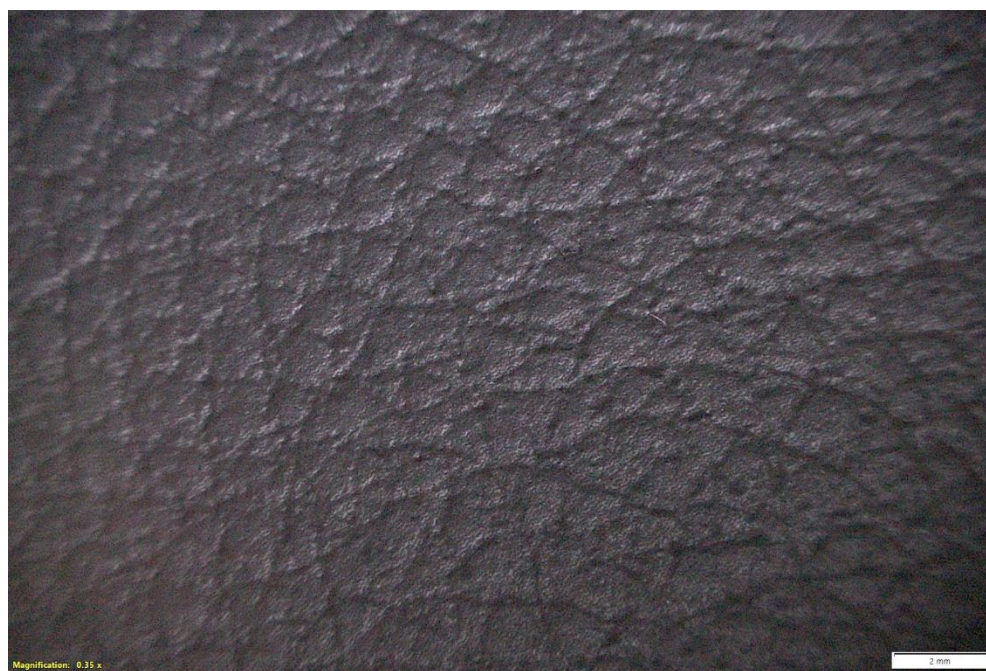


Figura 72 - Micrografias do artigo A gravado a 220°C (em cima) e o mesmo artigo G gravado a 235°C (em baixo) ambos 24 horas após a gravação.

C.I.II – Artigo B

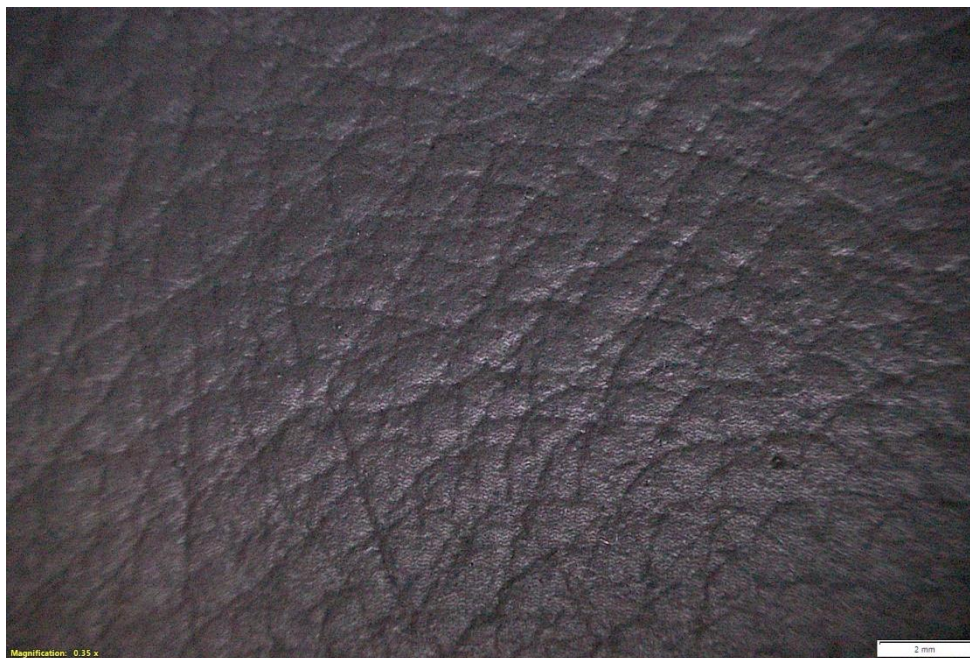


Figura 73 - Micrografia do artigo B gravado a 235° C, 24 horas após a gravação.

C.I.III – Artigo C



Figura 80 - Micrografia do artigo C gravado a 235° C, 24 horas após a gravação.

C.I.IV – Artigo D

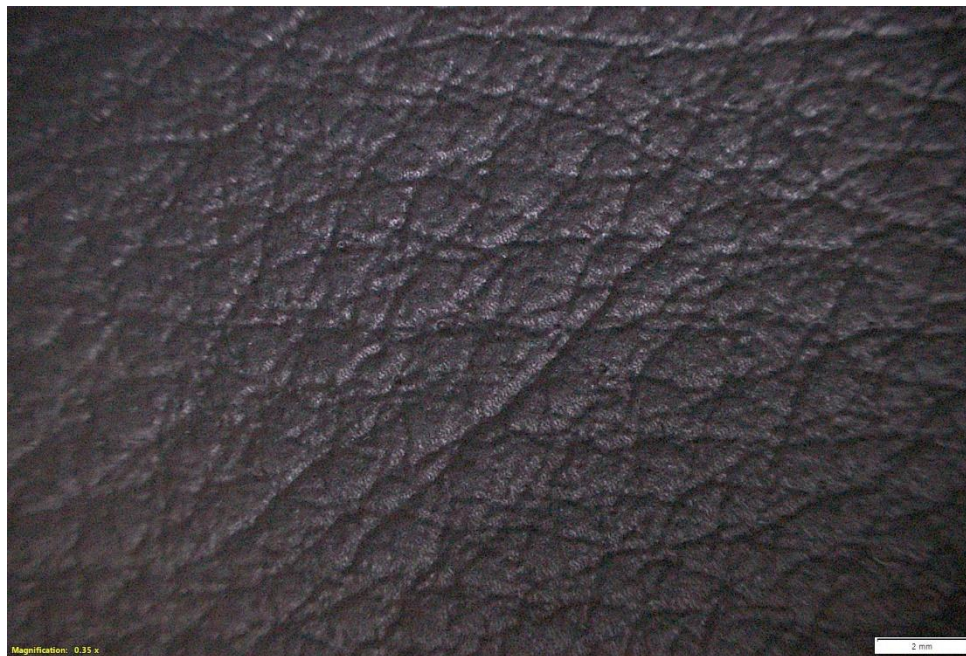


Figura 81 - Micrografia do artigo D gravado a 235° C, 24 horas após a gravação.

C.I.V – Artigo E

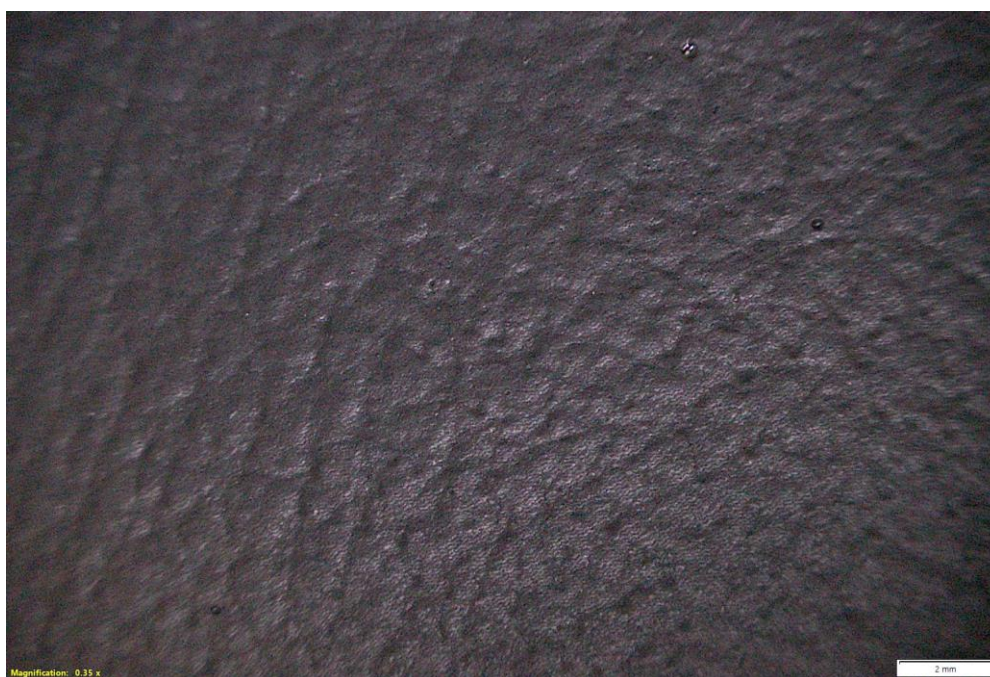


Figura 82 - Micrografia do artigo E gravado a 235° C, 24 horas após a gravação.



Figura 83 - Micrografia do artigo F gravado a 235°C, 24 horas após a gravação.

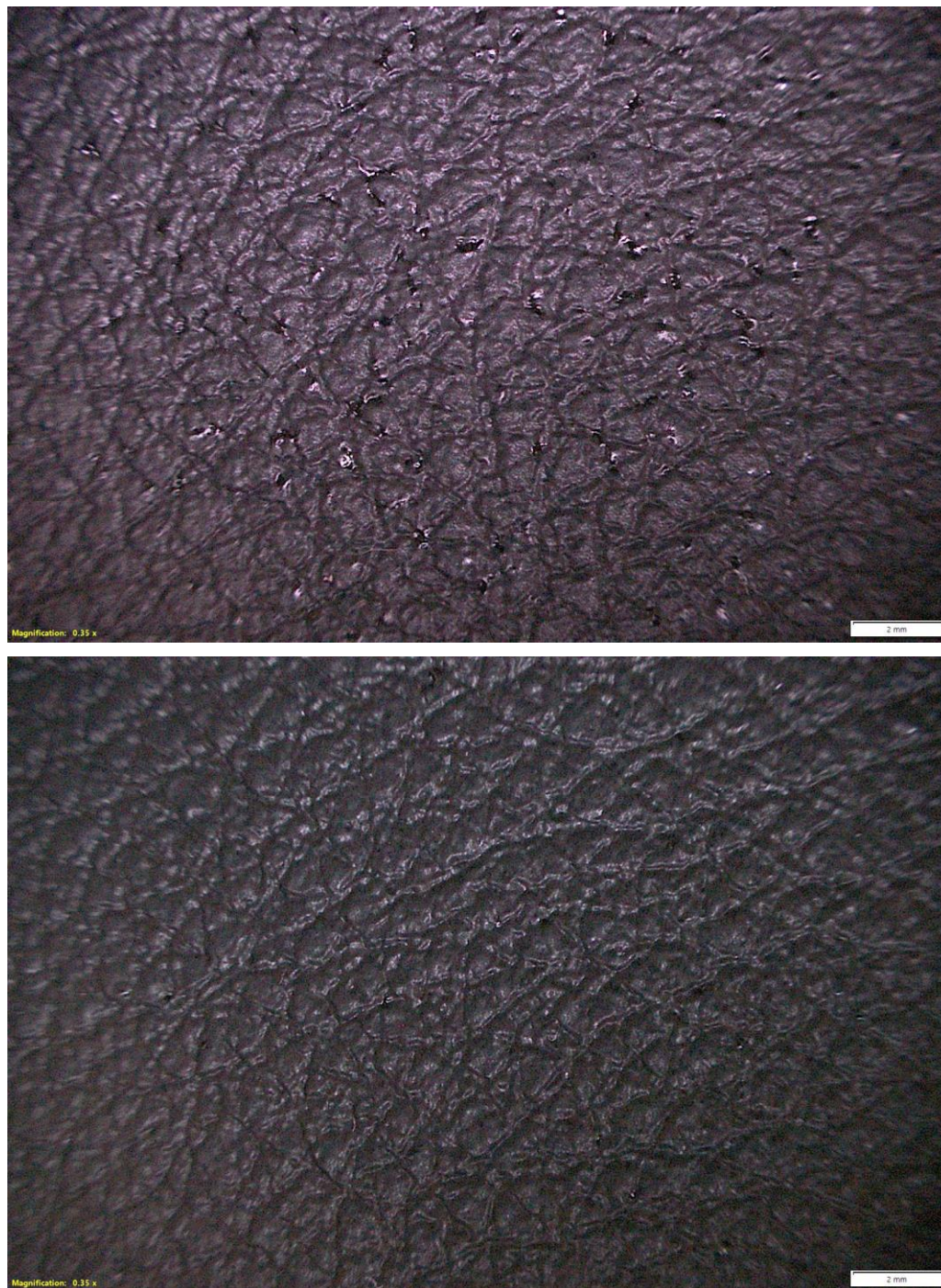


Figura 84 - Micrografias dos artigos G gravados a 220°C (em cima) e a 235°C (em baixo), ambos após 24 horas da gravação.

C.II – Análise 48 horas após a gravação

C.II.I – Artigo A

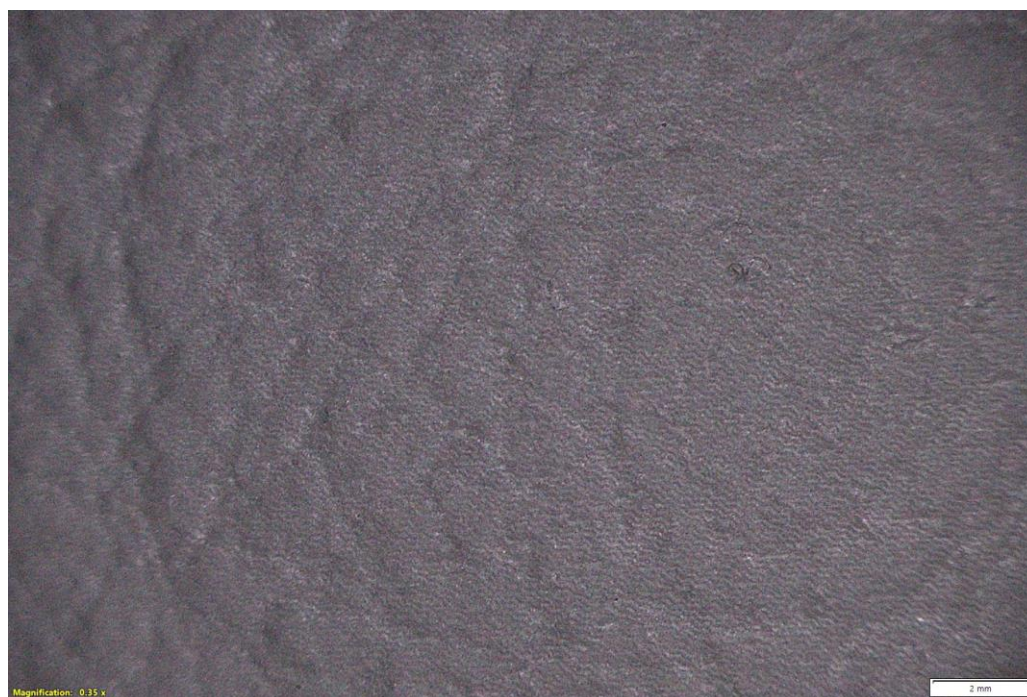
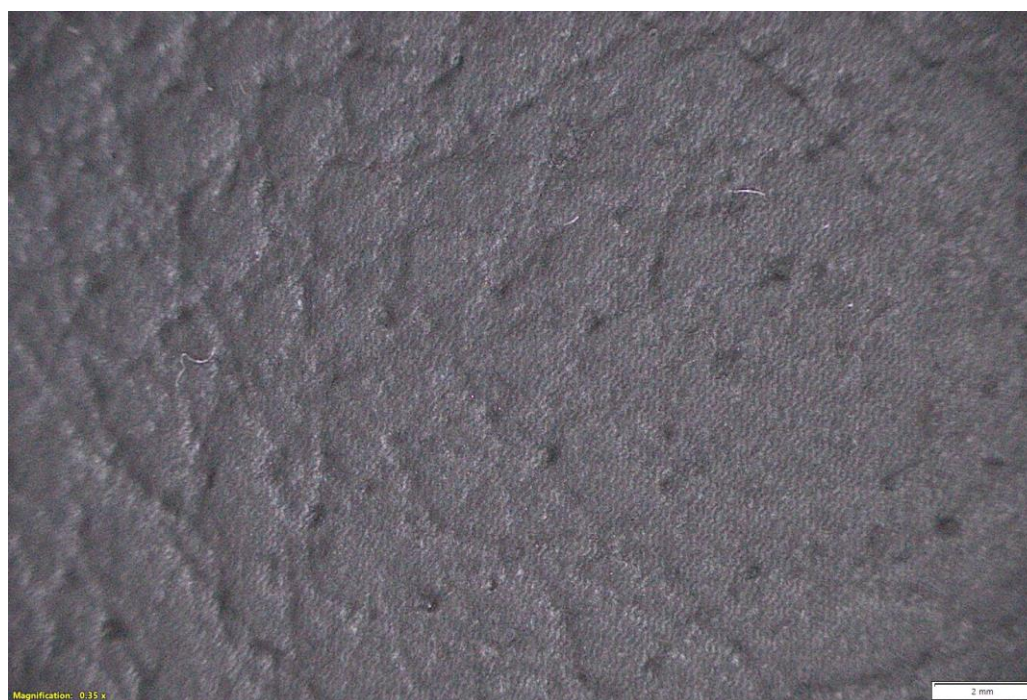


Figura 85 - Micrografias do artigo A gravado a 220°C (em cima) e 235°C (em baixo) após 48 horas da gravação.

C.II.II – Artigo B

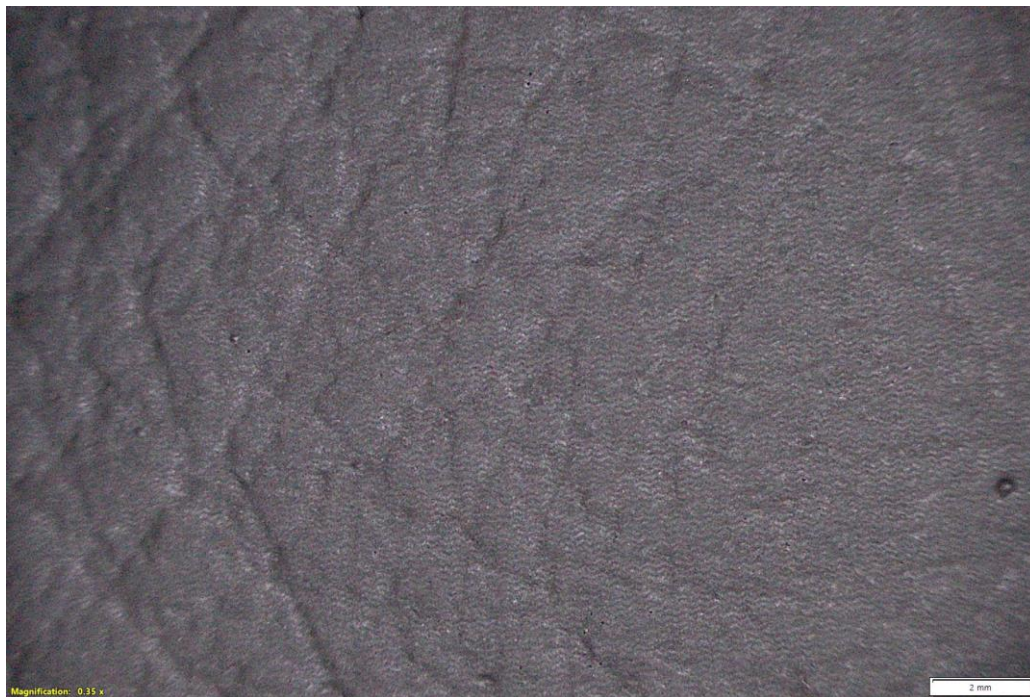


Figura 86 - Micrografia do artigo B gravado a 235°C após 48 horas da gravação.

C.II.III – Artigo C



Figura 87 - Micrografia do artigo C gravado a 235°C após 48 horas da gravação.

C.II.IV – Artigo D



Figura 88 - Micrografia do artigo D gravado a 235°C após 48 horas da gravação.

C.II.V – Artigo E

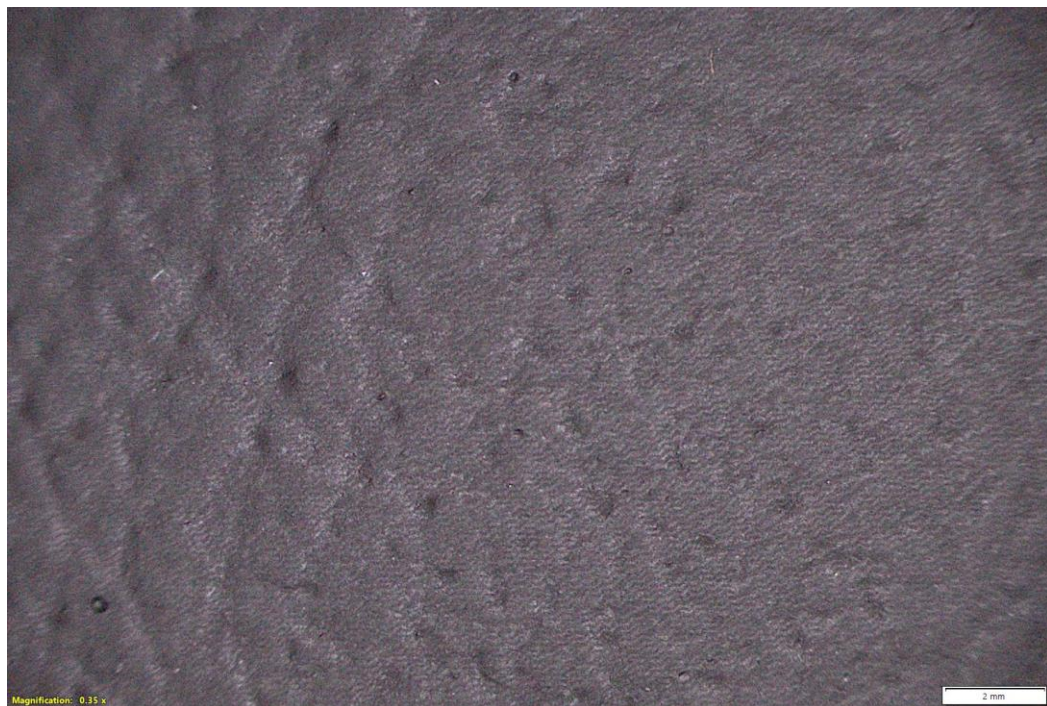


Figura 89 - Micrografia do artigo E gravado a 235°C após 48 horas da gravação.



Figura 90 - Micrografia do artigo F gravado a 235°C após 48 horas da gravação.

C.II.VII – Artigo G

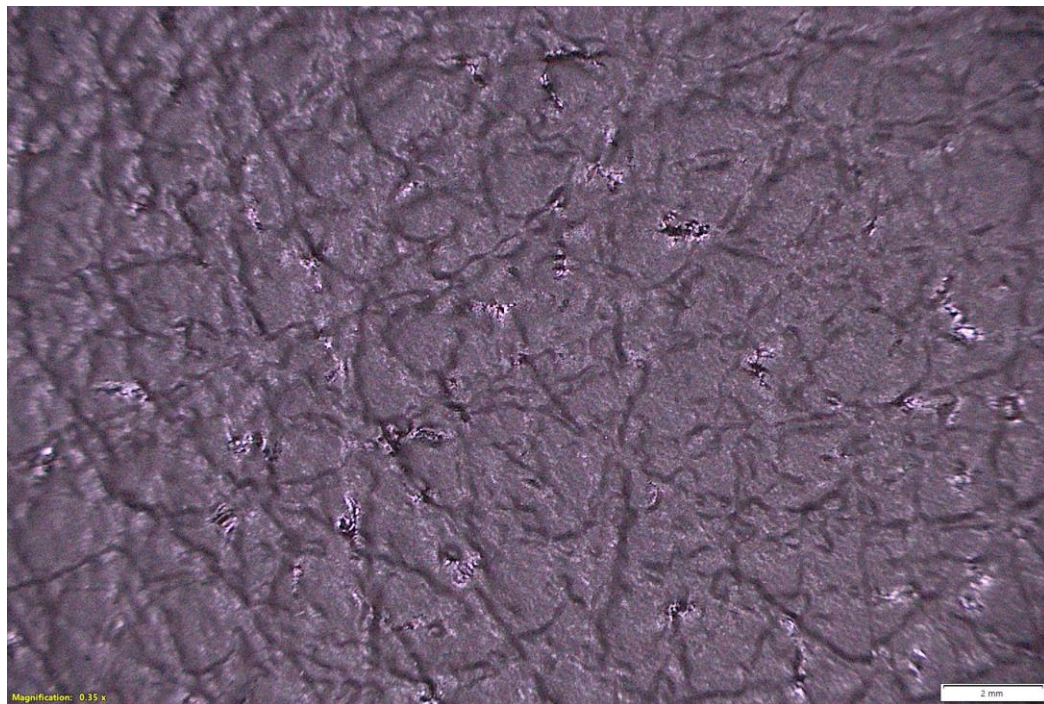
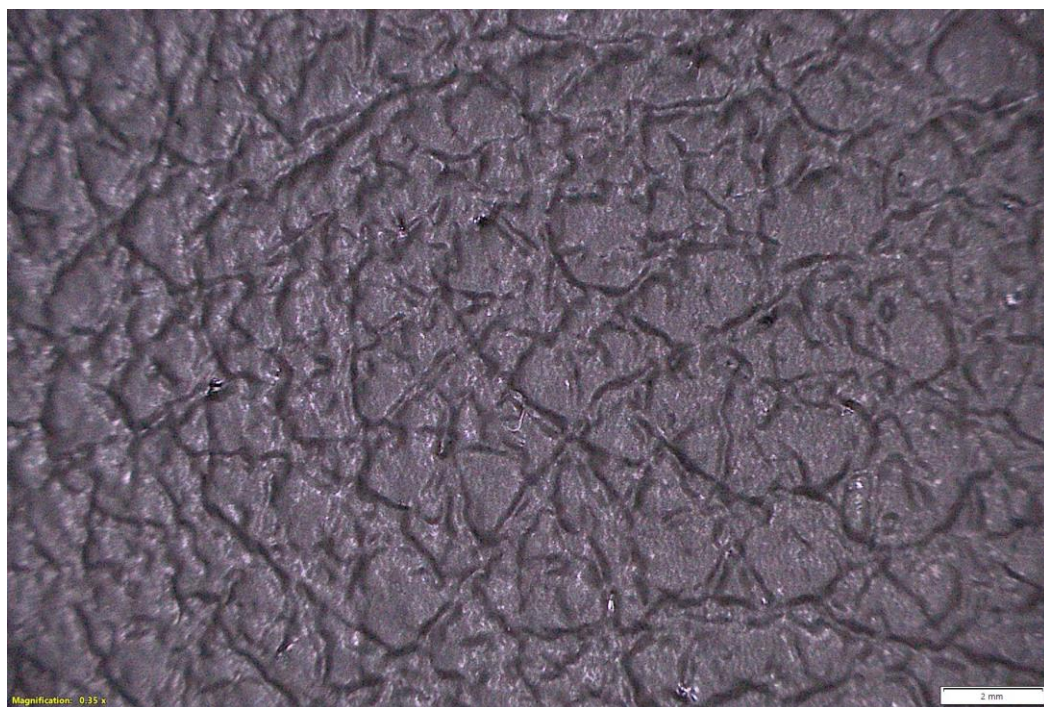


Figura 91 - Micrografias do artigo G gravado a 220°C (em cima) e 235°C (em baixo) após 48 horas da gravação..

C.III – Análise 5 dias após a gravação

C.III.I – Artigo A

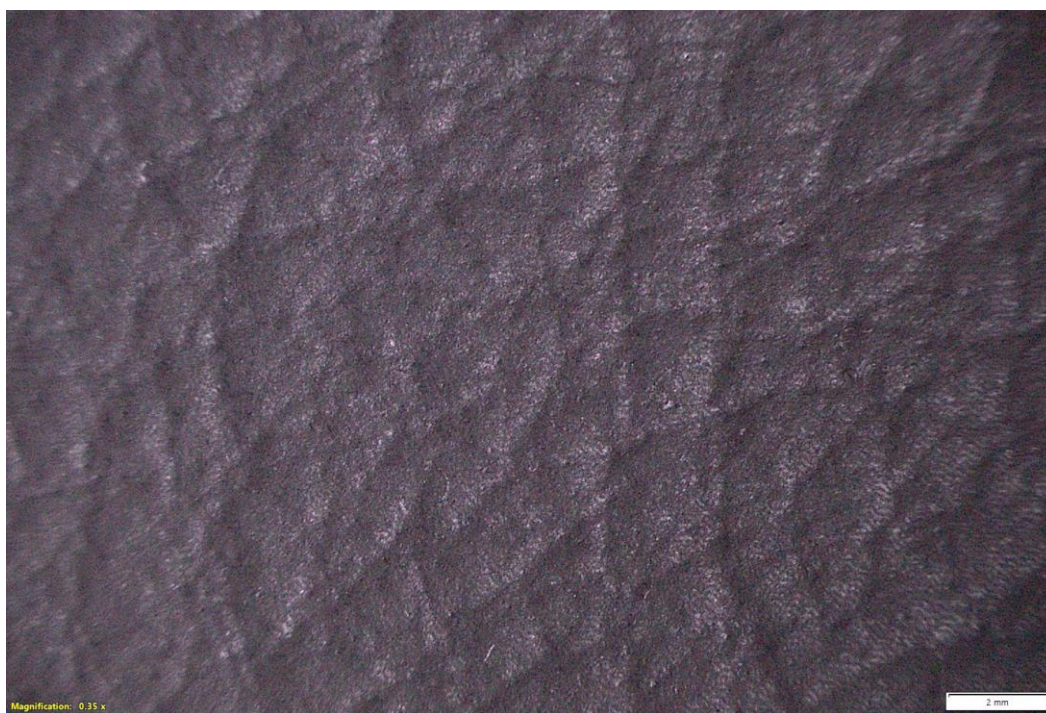
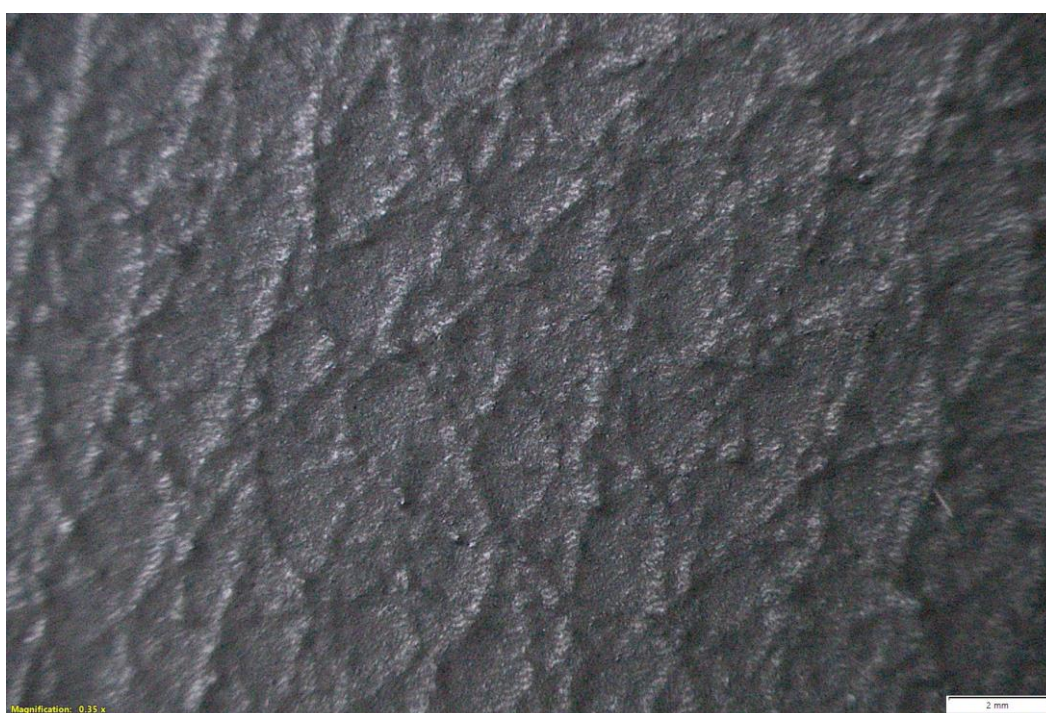


Figura 92 - Micrografias do artigo A gravado a 220°C (em cima) e 235°C (em baixo) após 5 dias da gravação.

C.III.II – Artigo B

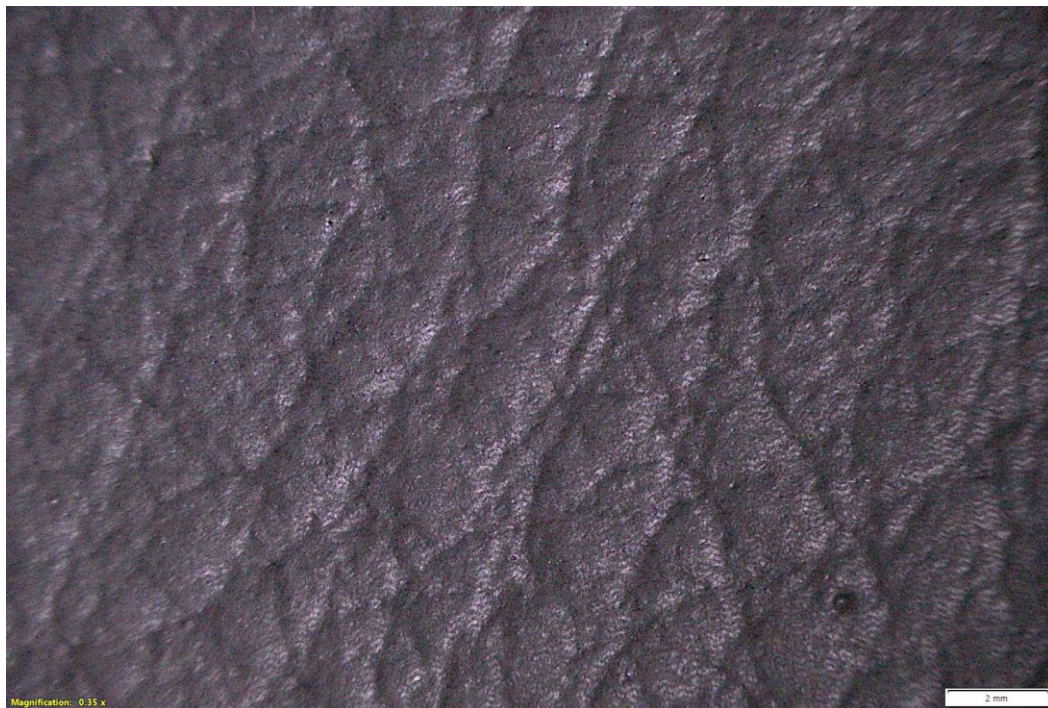


Figura 93 - Micrografia do artigo B gravado a 235° C após 5 dias da gravação.

C.III.III – Artigo C

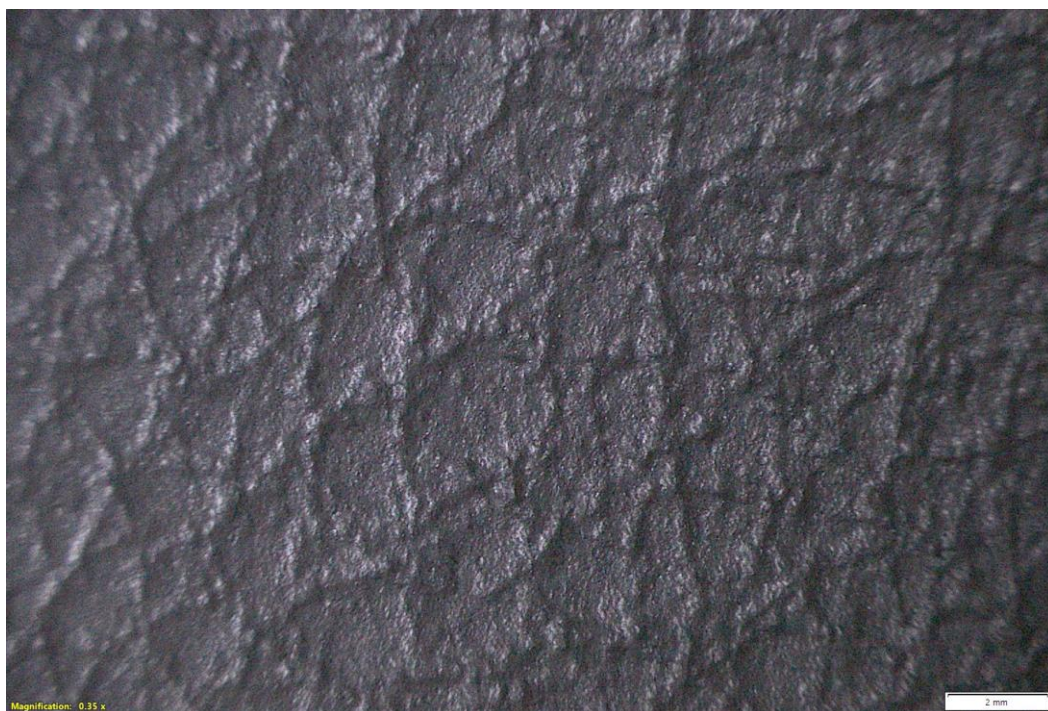


Figura 94 - Micrografia do artigo C gravado a 235°C após 5 dias da gravação.

C.III.IV – Artigo D

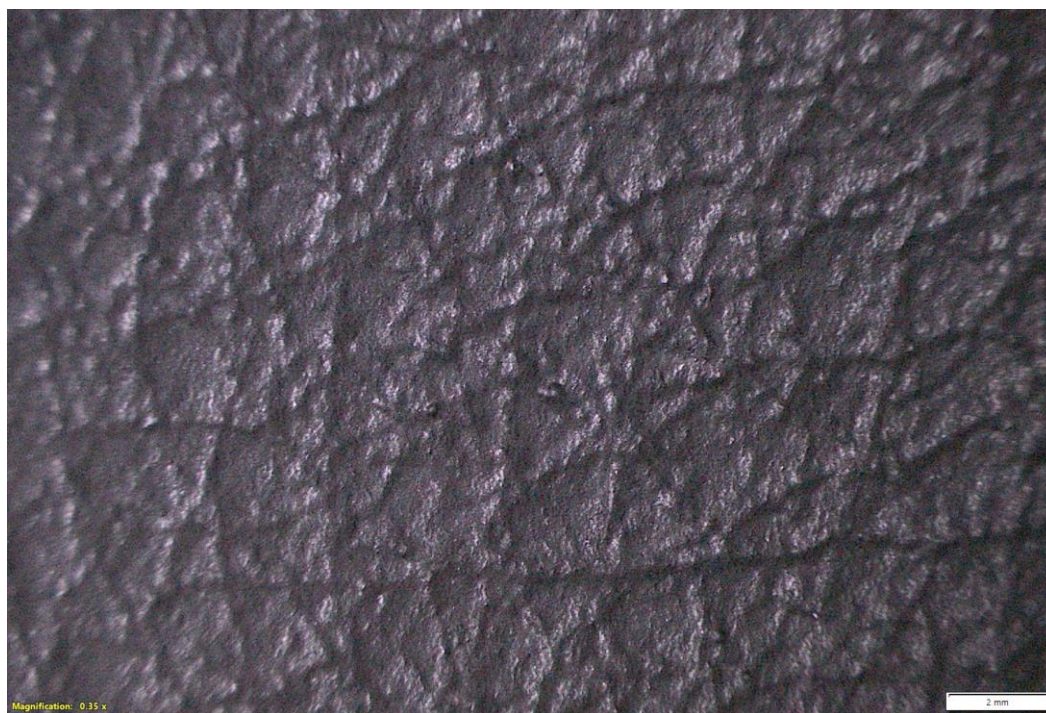


Figura 95 - Micrografia do artigo D gravado a 235°C após 5 dias da gravação.

C.III.V – Artigo E

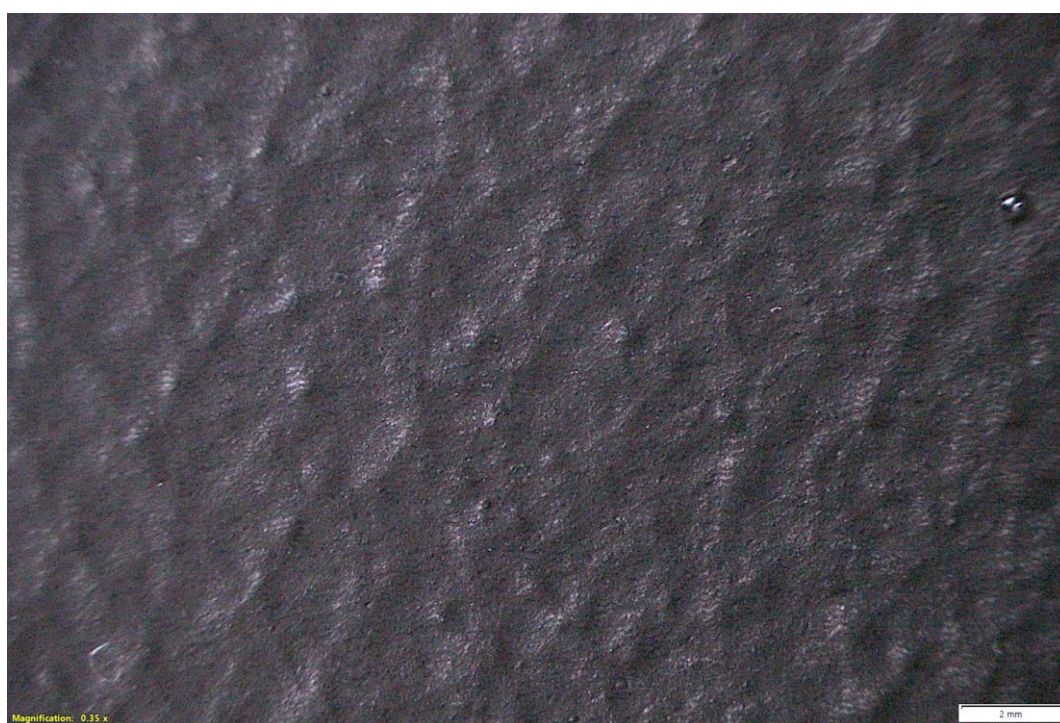


Figura 96 - Micrografia do artigo E gravado a 235°C após 5 dias da gravação.

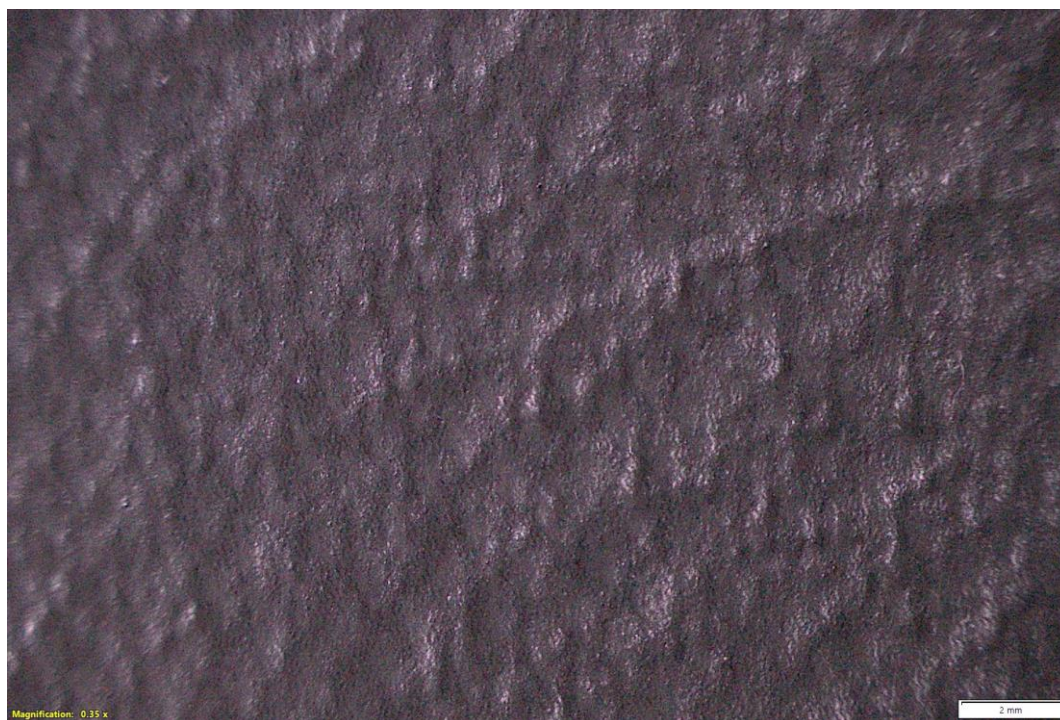


Figura 97 - Micrografia do artigo F gravado a 235°C após 5 dias da gravação.

C.III.VII – Artigo G

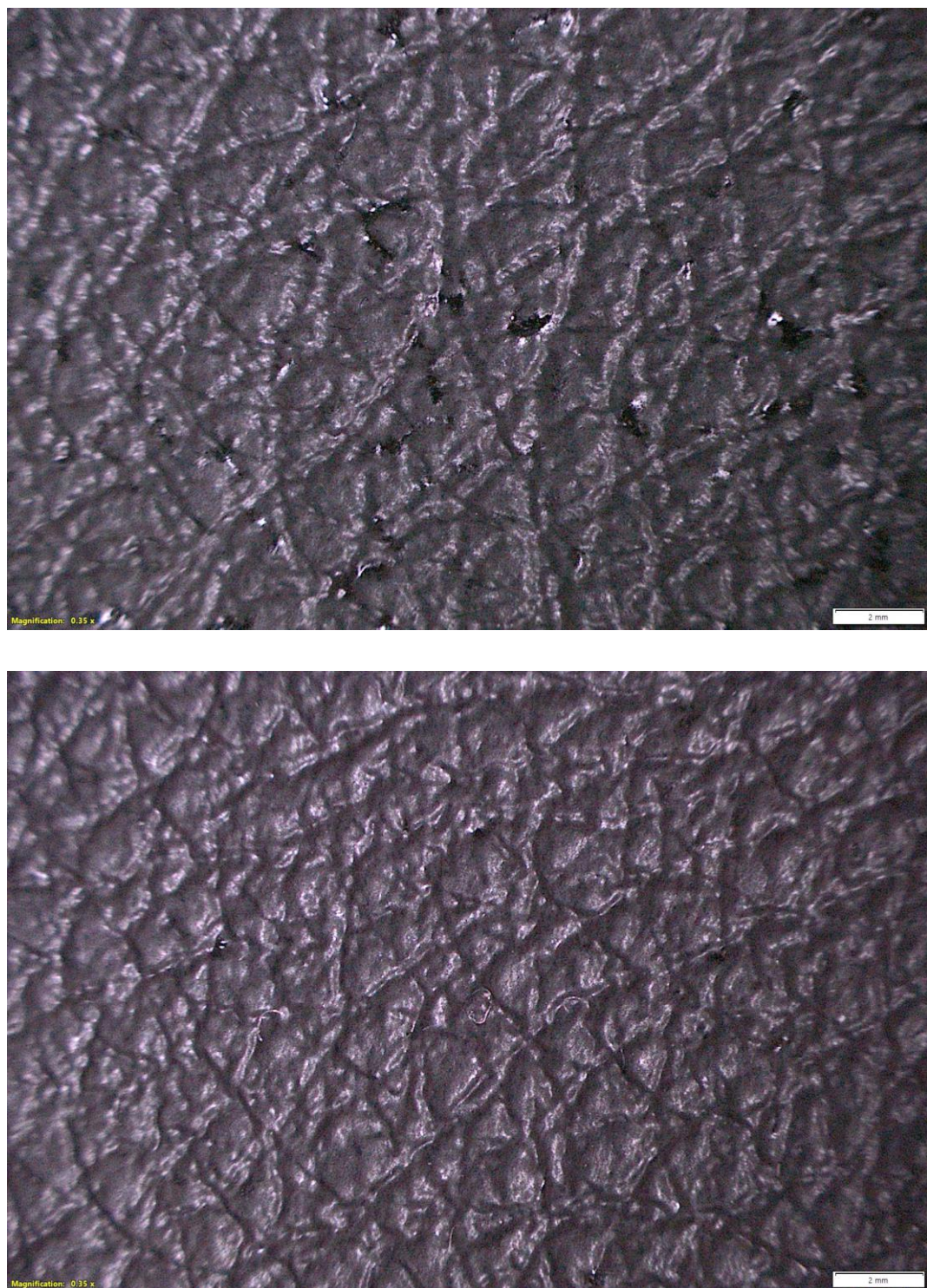


Figura 98 - Micrografias do artigo G gravado a 220°C (em cima) e 235°C (em baixo) após 5 dias da gravação.