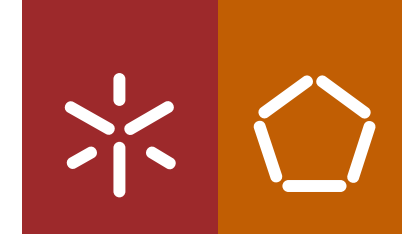


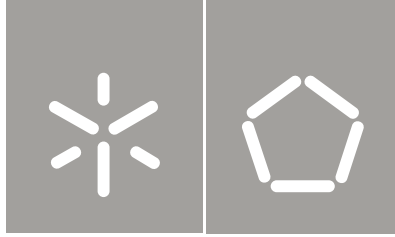


Liliana Patrícia Fernandes Martinho

Revestidos de PVC para estofos – Causas da
formação de fissuras e identificação do
mecanismo de falha

Universidade do Minho
Escola de Engenharia





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Liliana Patrícia Fernandes Martinho

Revestidos de PVC para estofos – Causas da
formação de fissuras e identificação do
mecanismo de falha

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professora Doutora Olga Carneiro
Engenheira Irene Logo

outubro de 2013

DECLARAÇÃO

Nome: Liliana Patrícia Fernandes Martinho

Endereço eletrónico: a55656@alunos.uminho.pt

Título da tese de mestrado: Revestidos de PVC para estofos – Causas da formação de fissuras e identificação do mecanismo de falha

Orientador: Doutora Olga Carneiro

Ano de conclusão: 2013

Designação do Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura:_____

AGRADECIMENTOS

À Engenheira Elizabete Pinho, diretora do departamento de investigação e desenvolvimento e inovação da TMG Automotive, por me ter proporcionado a oportunidade de realizar a minha dissertação nesta empresa.

À Engenheira Irene Lobo, à Engenheira Alexandrina Martins e ao Sr. Albino Campos, pela orientação recebida, pelos conhecimentos transmitidos ao longo do projeto e pela disponibilidade que sempre demonstraram.

À professora Olga Carneiro pela disponibilidade e auxílio com que acompanhou todo o meu trabalho.

À equipa da TMG Automotive, em especial ao Sr. Jorge Castro e à Glória Silva, pela simpatia com que me receberam e pelo empenho demonstrado na ajuda da realização do projeto.

Por fim, agradeço à minha família pelo apoio recebido. Em especial ao Flávio pelo carinho e paciência que sempre revelou para comigo.

A todos, o meu sincero agradecimento.

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular *Dissertação em Engenharia de Polímeros* do plano de estudos do Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros.

O projeto foi realizado na TMG Automotive e integrado na Equipa de Desenvolvimento e Inovação responsável pelos produtos em PVC.

A substituição total do couro natural por couro sintético (revestidos de PVC) é há muito um objetivo da indústria automóvel. Mas a formação de fissuras é um dos problemas que impede que tal possa acontecer. A fratura do produto em condições de serviço pode resultar da ação de vários fatores, sendo a perda de plastificante o fator mais comum, mas não o único. O trabalho realizado teve como motivação reclamações de estofos associadas a modos de falha que não a perda de plastificante.

O projeto desenvolvido tem como objetivos rever o estado de arte relativo às fissuras, avaliar a influência dos componentes da formulação, bem como das condições de processamento, nas características finais do produto, avaliar a influência de fatores associados a condições de serviço e, por fim, selecionar/adaptar um método de ensaio que permita prever o comportamento do material em condições de serviço.

O estudo do problema em questão passou pela identificação das possíveis causas para a formação de fissuras e a sua avaliação. Os materiais analisados bem como os métodos de ensaio variaram de acordo com a causa em estudo.

Parâmetros como homogeneidade, vazios, grau de gelificação, formulação, gravado e condições de serviço têm influência no comportamento do material. Sabendo que são vários os fatores que levam à formação de fissuras, não foi possível selecionar um ensaio único capaz de prever o comportamento do produto em serviço. Assim, foi necessário recorrer a um conjunto de ensaios que permitiram avaliar as diferentes propriedades do material, relevantes para este problema. Neste contexto, foi desenvolvido um método que permite avaliar uma dessas propriedades, o grau de gelificação. Foi ainda efetuada uma caracterização/avaliação comparativa dos métodos de ensaio utilizados.

ABSTRACT

This project was developed in the frame of the curricular unit *Dissertation*, of the Integrated Master degree in Polymer Engineering.

The project was accomplished at TMG Automotive, integrated in the Development and Innovation Team, responsible for the PVC products.

The total replacement of leather by synthetic leather (PVC coatings) is an old objective of the automotive industry. However, the formation of cracks is one of the factors hindering the attainment of this goal. The fracture of the product in service may result from the action of several factors, being the loss of plasticizer the most common one among others. The motivation of this work were the complaints regarding the upholstery that had failed because of causes other than the loss of plasticizer.

The current project aims to perform a state of art on cracks formation, to evaluate the influence of the formulation, as well as of the processing conditions, on the final characteristics of the product, to evaluate the influence of factors related to service conditions and, finally, to select/adapt a test method to forecast predict the behavior of the product under service conditions.

The study of the problem encompassed the identification of the possible causes for the cracks formation and their assessment. The materials analyzed and the test methods used varied according to the cause under study.

Parameters such as homogeneity, voids, degree of gelation, formulation, and service conditions influence the behavior of the material. Due to the variety of factors that lead to cracks formation, it was not possible to select a single test to predict behavior of the product in service. Thus, a set of tests was needed to allow evaluating the different relevant material properties concerning this problem. In this context, a method to assess the degree of gelation was developed. Finally, the characterization/benchmarking of the test methods used was carried out.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIII
LISTA DE FIGURAS	XV
LISTA DE TABELAS	XIX
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS DO TRABALHO	3
CAPÍTULO 1 – A EMPRESA.....	5
CAPÍTULO 2 - INDÚSTRIA DOS PLASTISSÓIS	7
2.1. Materiais e gelificação	7
2.2. Produção de pastas.....	12
2.3. Recobrimento e acabamentos superficiais	13
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Gelificação inadequada	17
3.2. Utilização do material abaixo da T _g	18
3.3. Perda de plastificante.....	19
3.4. Presença de aglomerados de aditivos	21
3.5. Gravado vincado e presença de vazios	22
CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.1. Preparação e seleção de amostras.....	23
4.2. Testes e técnicas de caracterização	26
4.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento - DSC	26
4.2.2. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – DMTA.....	28

4.2.3.	Microscopia de campo claro.....	31
4.2.4.	Resistência à flexão	33
4.2.5.	Resistência ao frio	34
4.2.6.	Perda de peso	35
4.2.7.	Envelhecimento térmico	36
4.2.8.	Imersão em acetona.....	36
4.2.9.	Resistência aos óleos	37
4.2.10.	Extração em soxhlet	38
4.3.	Estratégia de resolução do problema	39
4.3.1.	Avaliação das condições de processamento	39
4.3.1.1.	Mistura: Avaliação da homogeneidade	39
4.3.1.2.	Vácuo: Verificação da presença de vazios e influência na formação de fissuras 40	
4.3.1.3.	Recobrimento: Avaliação da uniformidade da temperatura da máquina	42
4.3.2.	Avaliação da influência das matérias-primas.	44
4.3.3.	Avaliação da influência da ação ambiental em condições de serviço.	45
4.3.4.	Avaliação a influência do <i>design</i> do gravado.....	46
4.3.5.	Casos industriais: Comparação entre produtos internos e da concorrência	46
4.3.5.1.	Materiais desenvolvidos para o cumprimento da norma DBL5348.23	46
4.3.5.2.	Materiais com fissuras originadas em serviço.....	47
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....		49
5.1.	Avaliação das condições de processamento.....	49
5.1.1.	Mistura: Avaliação da homogeneidade	49
5.1.2.	Vácuo: verificação da presença de vazios e influência na formação de fissuras. 51	
5.1.3.	Recobrimento: Avaliação da uniformidade da temperatura da máquina	55
5.2.	Avaliação da influência das matérias-primas	59

5.3.	Avaliação da influência da ação ambiental em condições de serviço.....	63
5.4.	Avaliação da influência do <i>design</i> do gravado.....	67
5.5.	Casos industriais: comparação entre produtos internos e da concorrência	69
5.5.1.	Comparação entre materiais produzidos para a norma DBL5348.23.....	69
5.5.2.	Materiais com fissuras originadas em serviço	73
CAPÍTULO 6 - AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE ENSAIO		79
CAPÍTULO 7 - MÉTODO DESENVOLVIDO PARA A DETERMINAÇÃO DO GRAU DE GELIFICAÇÃO.....		83
CAPÍTULO 8 - DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO		89
SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS		91
ANEXOS		95
Anexo I – Fitas termofusíveis, aplicadas no papel, após passagem na 1ª estufa.....		95
Anexo II – Fitas termofusíveis, aplicadas no polímero, após passagem nas 3 estufas.....		95
Anexo III - Módulo plástico (E'') das amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B.		96
Anexo IV - Módulo plástico (E'') das amostras P39_P, P39_500h-100°C e P39_óleo.		96
Anexo V - Módulo plástico (E'') das amostras P27, Y, X.		97
Anexo VI - Módulo plástico (E'') das amostras P27, P39_P e P29.		97
Anexo VII - Módulo plástico (E'') das amostras X_crack e X_ref.....		98

LISTA DE ABREVIATURAS

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

T_m – Temperatura da massa

E' – Módulo elástico ou Módulo de Armazenamento

E'' – Módulo plástico, Módulo Viscoso ou Módulo de Perda

Tan δ ou tan delta – Fator de amortecimento que corresponde à razão entre E'' e E'

T - Transversal

L – Longitudinal

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz de produtos da TMG Automotive	6
Figura 2. Representação esquemática dos processos de gelificação e fusão [5].....	7
Figura 3. Estrutura química do PVC [5].....	8
Figura 4. Estrutura das partículas primárias de PVC (adaptado de [5]).....	9
Figura 5. Fenómenos associados ao processo de gelificação e fusão (adaptado de [6])	10
Figura 6. a) Representação esquemática da atração dipolo-dipolo entre duas moléculas de PVC; b) Representação esquemática do mecanismo de plastificação do PVC segundo a teoria do gel [5].....	11
Figura 7. Representação esquemática da máquina de recobrimento usada na TMG Automotive (Adaptado de [5]).....	13
Figura 8. Materiais produzidos na TMG Automotive.	14
Figura 9. Representação esquemática das zonas de falha típicas (adaptado de [10]).....	15
Figura 10. Diagrama de <i>Yshikawa</i> que sintetiza as causas possíveis para o aparecimento de fissuras.	16
Figura 11. Mecanismo de degradação do PVC [5].	18
Figura 12. Mistura de uma pasta de PVC.....	24
Figura 13. Sequência de produção laboratorial de filmes: a) Aplicação da pasta, b) Deslocação da faca, c) Definição de espessura, d) Introdução da pasta na estufa, e) Remoção do filme (camada), f) Filme final.	25
Figura 14. Aplicação de laca.	25
Figura 15. Gráfico tipo da ilustração da Tg por DSC (adaptado de [14]).	26
Figura 16. Termograma de DSC para um composto de PVC processado [12].....	27
Figura 17. Representação esquemática da definição dos módulos dinâmicos E' e E'' [24].	29
Figura 18. Curvas típicas de E', E'' e tan δ [14].....	30
Figura 19. Cinco regiões do comportamento viscoelástico de um polímero amorfo linear. (Tracejado – Polímero cristalino; Pontilhado – Polímero reticulado) [24].	30
Figura 20. Etapas da preparação de amostras para observação microscópica	32
Figura 21. Amostras em posição de teste no Bally Flex Tester.....	34
Figura 22. Ensaio de resistência ao frio.	35

Figura 23. Resistência aos óleos a) amostra antes de entrar na estufa, b) amostra no final do ensaio.	38
Figura 24. Diagrama síntese da estratégia de resolução do problema.	39
Figura 25. Representação esquemática da colocação de fitas termofusíveis e da recolha de amostras.	43
Figura 26. Sequência de imagens do processo de gelificação das amostras 2PLDB_1 e 2PLDB_2 resultantes da análise microscópica	50
Figura 27. Termogramas de DSC da camada compacta de P29_B.	51
Figura 28. Observação microscópica das amostras P39 e P27.	52
Figura 29. Amostras 1, 2, 3 e 4 em secção.	53
Figura 30. Sequência de imagens do processo de gelificação resultantes da termomicroscopia de pastas.	54
Figura 31. Representação esquemática dos resultados obtidos nas fitas termofusíveis.	55
Figura 32. Amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A após o ensaio de imersão em acetona.	56
Figura 33. Termograma das amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A.	57
Figura 34. Termograma das amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A.	58
Figura 35. Exemplo do estado das amostras após a resistência ao frio a -40°C ; a) provete com grau 2; b) provete com grau 3.	58
Figura 36. Provete referentes às amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B, respetivamente, após imersão em acetona.	60
Figura 37. Termograma de DSC das amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B.	60
Figura 38. Módulo elástico (E') e $\tan \delta$ das amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B.	62
Figura 39. Termograma de DSC das amostras P39_P, P39_P_500h- 100°C e P39_P_óleos. .	64
Figura 40. Módulo elástico (E') e $\tan \delta$ das amostras P39_P, P39_P_500h- 100°C e P39_P_óleos.	65
Figura 41. Gravado A, B e C.	67
Figura 42. Fissuras visíveis no provete com o gravado C após o ensaio de resistência ao frio a -40°C	68
Figura 43. Provete X, Y e P27 após imersão em acetona.	69
Figura 44. Termograma de DSC das amostras P27, X e Y.	70
Figura 45. Observação microscópica das amostras X, Y, P27.	71
Figura 46. Módulo elástico (E') e $\tan \delta$ das amostras P27, X, e Y.	72

Figura 47. Provete X, Y, P27, P29, X_crack e X_ref após imersão em acetona.	74
Figura 48. Termograma de DSC das amostras P29, X_crack, X_ref.	74
Figura 49. Observação microscópica das amostras P29, E_crack e E_ref.	75
Figura 50. Módulo elástico (E') e $\tan \delta$ das amostras P27, P39_P e P29.	76
Figura 51. Módulo elástico (E') e $\tan \delta$ das amostras X_Crack e X_ref.	76
Figura 52. Termograma de DSC das amostras produzidas a diferentes temperaturas.	84
Figura 53. Termograma de DSC das amostras com diferentes tempos de residência.	84
Figura 54. Termograma de DSC das amostras com diferentes tempos de residência.	86
Figura 55. Termograma de DSC das amostras com diferentes tempos de residência.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Unidades do grupo TMG.....	5
Tabela 2. Principais aditivos usados na produção de pastas e respectivas funções	12
Tabela 3. Compostos usados na produção de lacas aquosas de poliuretano	14
Tabela 4. Condições de utilização de DSC para a determinação da Tg e do grau de gelificação	28
Tabela 5. Condições ensaio de DMTA.....	31
Tabela 6. Condições do ensaio de termomicroscopia.	33
Tabela 7. Condição do ensaio de resistência à flexão.	34
Tabela 8. Condições do ensaio de resistência ao frio	35
Tabela 9. Condições do ensaio de perda de peso	36
Tabela 10. Condições do ensaio de envelhecimento térmico	36
Tabela 11. Condições do ensaio de imersão em acetona.	37
Tabela 12. Condições do ensaio de resistência aos óleos.	37
Tabela 13. Condições do ensaio de extração em soxhlet.	38
Tabela 14. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da homogeneidade.	40
Tabela 15. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da influência da presença de vazios.....	41
Tabela 16. Pastas e técnicas de caracterização usadas na avaliação da influência da presença de vazios.....	42
Tabela 17. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da uniformidade da temperatura da máquina	44
Tabela 18. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da influência das matérias-primas.....	44
Tabela 19. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da influência de condições ambientais.	45
Tabela 20. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da influência do <i>design</i> do gravado.....	46
Tabela 21. Amostras e técnicas de caracterização usadas na comparação de materiais criados para o cumprimento da norma DBL5348.23.....	47

Tabela 22. Amostras e técnicas de caracterização usadas na comparação de materiais com fissuras originadas em serviço.	47
Tabela 23. Resultados do ensaio de extração por soxhlet.	51
Tabela 24. Resultados da resistência ao frio das amostras 1, 2, 3 e 4.	52
Tabela 25. Resultados da resistência à flexão das amostras 1, 2, 3 e 4.	53
Tabela 26. Temperatura de massa e grau de gelificação das amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A.	56
Tabela 27. Resultados da resistência ao frio das amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A.	58
Tabela 28. Resultados da resistência à flexão das amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A.	59
Tabela 29. Resultados da resistência ao frio das amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B. ..	63
Tabela 30. Resultados da resistência à flexão das amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B.	63
Tabela 31. Resultados da resistência à flexão das amostras P39_P, P39_P_500h-100°C e P39_P_óleos.	66
Tabela 32. Resultados da resistência ao frio das amostras P39_P e P39_P_500h-100°C.	66
Tabela 33. Resultados da resistência ao frio das amostras A, B e C.	68
Tabela 34. Resultados do ensaio de resistência à flexão das amostras A, B, C.	68
Tabela 35. Resultados da resistência ao frio das amostras P27, X e Y.	72
Tabela 36. Resultados da resistência à flexão das amostras P27, X e Y.	73
Tabela 37. Resultados da resistência ao frio das amostras P29, X_crack, X_ref.	77
Tabela 38. Resultados da resistência à flexão das amostras P29, X_crack e X_ref.	77
Tabela 39. Avaliação dos métodos de ensaios utilizados.	79
Tabela 40. Materiais testados no desenvolvimento do método de DSC.	83
Tabela 41. Temperatura de massa e grau de gelificação determinados em DSC.	85
Tabela 42. Materiais testados no desenvolvimento do método de DSC.	85
Tabela 43. Materiais testados no desenvolvimento do método de DSC.	87

INTRODUÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular *Dissertação em Engenharia de Polímeros* do plano de estudos do Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros.

A substituição total do couro natural por couro sintético (revestidos de PVC) é há muito um objetivo da indústria automóvel. Mas a formação de fissuras é um dos problemas que impede que tal possa acontecer. A fratura do material em condições de serviço pode resultar da ação de vários fatores, sendo a perda de plastificante o fator mais comum, mas não o único. O trabalho realizado teve como impulso reclamações de estofos associadas a modos de falha que não a perda de plastificante.

O projeto desenvolvido tem como objetivos rever o estado de arte relativo às fissuras, avaliar a influência dos componentes da formulação, bem como das condições de processamento, nas características finais do produto, avaliar a influência de fatores associados a condições de serviço e por fim, selecionar/adaptar um método de ensaio que permita avaliar a propensão para a formação de fissuras em condições reais de serviço.

Relativamente à organização da Dissertação, o **Capítulo 1** é dedicado à descrição da empresa, onde foi feita referência não só à TMG Automotive bem como ao Grupo TMG. O **Capítulo 2** incide sobre os materiais e processo de produção industrial, que vai desde a produção de pastas aos acabamentos superficiais. Os conceitos inerentes a este capítulo são referidos numa fase inicial, pois, para uma melhor compreensão do fenómeno a estudar e do trabalho a realizar, é fundamental conhecer os materiais utilizados bem como todo o processo de produção de napas de PVC. A revisão bibliográfica ou estado de arte é abordada no **Capítulo 3** e é aqui que se descreve a falha em estudo, bem como as principais causas apontadas pela literatura. No **Capítulo 4**, encontra-se descrito o procedimento experimental, desde a preparação e seleção de amostras às técnicas de caracterização utilizadas. A estratégia adotada para a resolução do problema também pode ser aí consultada. No **Capítulo 5** são apresentados os resultados obtidos bem como a discussão dos mesmos. Relativamente aos métodos de ensaio utilizados, é apresentada, no **Capítulo 6**, uma análise crítica de todos os métodos usados neste trabalho, com a indicação das suas vantagens, desvantagens e *outputs*. As etapas de desenvolvimento do método para a determinação do grau de gelificação encontram-se descritas

no **Capítulo 7**. Por fim, o último capítulo da dissertação, o **Capítulo 8**, é inteiramente dedicado às conclusões do trabalho realizado.

OBJETIVOS DO TRABALHO

Este projeto tem como objetivo a identificação e compreensão do mecanismo de fissuração, incluindo a detecção das principais variáveis que exercem influência no mesmo, e a seleção/adaptação de um método de ensaio que permita avaliar a propensão para a formação de fissuras em condições reais de serviço. Cedo se compreendeu que, devido às várias causas que podem induzir a formação de fissuras, não seria possível recorrer a um único método de ensaio para prever o comportamento do material. Desta forma, o objetivo do trabalho passou por fazer uma avaliação dos métodos de ensaio utilizados de modo a compreender, em que contexto, um determinado teste pode ou não ser útil no estudo do problema em questão.

Numa primeira fase, pretende-se avaliar a influência do tipo de componente, teor e respetivas características na formulação; a influência de condições de processamento e consequentes propriedades finais do produto e a influência de fatores ambientais, a que o material estará, inevitavelmente sujeito.

Após a seleção das variáveis que são relevantes no modo de falha, verificou-se que a análise das condições de processamento, nomeadamente, a avaliação do grau de gelificação, carece de um método preciso que quantifique de forma exata o grau de gelificação do material. Sabe-se que tal é possível através do DSC, mas a equipa da TMG nunca conseguiu aplicar o método. Desta forma, proceder-se-á ao desenvolvimento/ aplicação do método de DSC para a determinação do grau de gelificação.

CAPÍTULO 1 – A EMPRESA

A TMG foi fundada em de S. Cosme do Vale, em 1937, por Manuel Gonçalves sob a designação de Fábrica de Fiação e Tecidos. Em 1965 é transformada em Sociedade Anónima. Em 2006 dá-se uma reorganização do Grupo em áreas independentes de negócio. Atualmente a TMG apresenta as filiais descritas na Tabela 1.

Todas as unidades do grupo estão certificadas pelas normas EN ISO 9001:2000 e 14001:2004 que se referem respetivamente à qualidade e ambiente. Uma qualidade de excelência implica uma evolução tecnológica contínua, mas também, uma preocupação ao nível do ambiente e da segurança dos trabalhadores. Por tudo isto, o grupo TMG investe em energias limpas, fomenta o uso racional de recursos e matérias-primas, trata resíduos efluentes líquidos e gasosos, faculta formação contínua e disponibiliza condições de higiene e segurança aos seus funcionários.

Tabela 1. Unidades do grupo TMG



TMG Yarns	Produz e comercializa fios de algodão e misturas.
TMG Fabrics	Fornece tecidos de fibras naturais para camisaria e vestuário exterior.
TMG Decor	Fornece tecidos e estofos para decoração produzidos a partir de fibras naturais.
TMG Finishing	Completa o ciclo produtivo dos tecidos e malhas
TMG Fasttrack	Produz vestuário
TMG Automotive	Produz tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel.

Sendo o crescimento e a competitividade objetivos constantes do grupo TMG, em 1985 iniciou-se o processo de ampliação e investimento a outras atividades. Atualmente a TMG possui participações nas seguintes atividades:

- ✓ SPE – Sociedade de produção de energia elétrica e calor.
- ✓ HeliPortugal – empresa de helicópteros mais antiga de Portugal, fundada em 1982.

- ✓ Caves Transmontana – empresa vinícola que se dedica à produção e distribuição dos espumantes e vinhos maduros Vértice.
- ✓ EFACEC – Aquisição do controlo conjunto do capital do maior grupo de eletrónica e eletromecânica português.
- ✓ Parceiro fundador do Millenium BCP, a maior instituição bancária privada portuguesa.
- ✓ Lightning Bolt – primeira incursão na área da distribuição através da licença de exploração comercial desta marca de surf.

A TMG – Tecidos Plastificados e Outros Revestimentos p/ a Indústria Automóvel SA., vulgarmente conhecida por TMG Automotive é, como já referido, uma das áreas estratégicas de negócio do Grupo TMG – Têxtil Manuel Gonçalves.

O fornecimento de materiais para revestimento do interior automóvel iniciou-se em 1971. A TMG Automotive foi a primeira filial do grupo a obter a certificação pelo Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação (SGIDI) pela norma NP 4457:2007.

Esta unidade produz revestimentos para vários componentes da linha automóvel como painéis de instrumentos, painéis de portas, insertos para bancos e apoios de braços, alavancas, travões de mão, capotas e palas protetoras da luz solar. Na Figura 1 é possível consultar quais os materiais que podem ser usados em cada uma destas aplicações.

	INSTRUMENT PANEL	DOOR PANEL PILLARS	SEATS INSERTS ARM RESTS	GEAR SHIFT COVER HAND BREAK COVER	HOOD COVERS	SUN VISORS	OTHER
PVC							FLOOR COVERS
TPO TPE							FLOOR COVERS
PUR TPU	UNDER DEVELOPMENT	UNDER DEVELOPMENT			UNDER DEVELOPMENT	UNDER DEVELOPMENT	GAP HOLES

Figura 1. Matriz de produtos da TMG Automotive

CAPÍTULO 2 - INDÚSTRIA DOS PLASTISSÓIS

2.1. Materiais e gelificação

A produção de napas ou recobrimento é um tipo de processamento de polímeros, que consiste na deposição de um plastissol (líquido à temperatura ambiente) sobre um substrato e na consequente sujeição do mesmo a elevadas temperaturas. São as elevadas temperaturas, por vezes aliadas a tensões de corte, que induzem os processos de gelificação e fusão e que, permitem assim, obter diversos produtos como embalagens, brinquedos, dispositivos médicos, componentes automóveis, tecidos plastificados, lonas, couro sintético entre outros [1]. À conversão do plastissol líquido num produto sólido dá-se o nome de processo de cura [2].

O processo de gelificação corresponde ao aquecimento contínuo do plastissol, que conduz à penetração do plastificante nos grãos de resina e ao consequente inchamento dos mesmos e aumento da viscosidade da pasta [3]. A migração total do plastificante para os grãos da resina é um processo irreversível [4].

Ao desaparecimento das fronteiras entre os grãos da resina e consequente obtenção de um meio homogéneo corresponde à fusão [5].

Estes dois fenómenos estão esquematicamente representados na Figura 2.

Após a definição dos fenómenos de gelificação e fusão, é fácil compreender que o PVC e o plastificante são os componentes determinantes no processo.

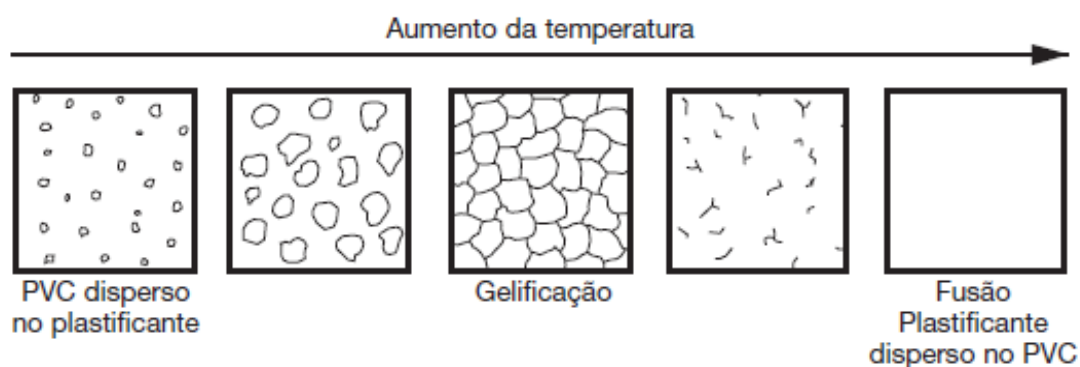


Figura 2. Representação esquemática dos processos de gelificação e fusão [5].

O PVC ou policloreto de vinilo é um termoplástico amorfo. É um polímero muito versátil pois mediante a incorporação de diferentes aditivos pode obter-se uma faixa larga de características em função da aplicação. Note-se que é possível obter produtos desde rígidos a extremamente flexíveis.

O PVC apresenta como unidade repetitiva o cloreto de vinilo representado na Figura 3, sendo n o grau de polimerização da molécula ou o número de vezes que a unidade repetitiva se repete na molécula.

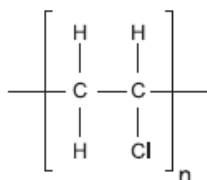


Figura 3. Estrutura química do PVC [5].

O átomo de cloro presente na estrutura química do PVC torna-o um polímero resistente à propagação de chamas, logo, atrativo para aplicações em que o retardamento à chama é uma especificação. Além disso, o grande teor de cloro presente torna a estrutura molecular polar, o que aumenta a sua afinidade e possibilita a mistura deste polímero com uma gama mais alargada de aditivos do que qualquer outro termoplástico. É então possível criar produtos capazes de responder às especificações mediante a mistura do PVC com os diferentes aditivos existentes e a sua concentração [5].

No caso específico da produção de napas, o PVC tem de apresentar outra particularidade que se revela determinante no processo. Como já foi referido anteriormente, para que uma pasta se mantenha líquida à temperatura ambiente, ou seja, para que os processos de gelificação e fusão ocorram apenas a temperaturas superiores à temperatura ambiente, o PVC usado na produção de pastas tem de apresentar as seguintes características:

- ✓ Baixa porosidade e película emulsificante – não permitem a absorção do plastificante à temperatura ambiente [5];
- ✓ Reduzidas dimensões e formato regular e aproximadamente esférico – Um formato esférico implica uma menor área superficial que qualquer outra forma, logo há uma menor área de contacto com o plastificante e consequentemente maior dificuldade em

penetrar nas partículas de PVC. Esta particularidade aliada às reduzidas dimensões dificulta ainda mais a penetração do plastificante.

Tais particularidades só são obtidas através dos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão, pelo que, os diferentes tipos de PVC usados na TMG Automotiva são provenientes destes dois processos. As partículas sintetizadas através do mecanismo de polimerização em emulsão e micro-suspensão, apresentam um diâmetro que varia entre 0,1 μm - 1 μm [5]. Estas partículas são vítreas, sem sinais de porosidade e designadas por partículas primárias do PVC. A Figura 4 ilustra a região amorfa e os domínios cristalinos típicos destas mesmas partículas. Os domínios cristalinos são também designados por cristalinidade primária e resultam do processo de polimerização do PVC.

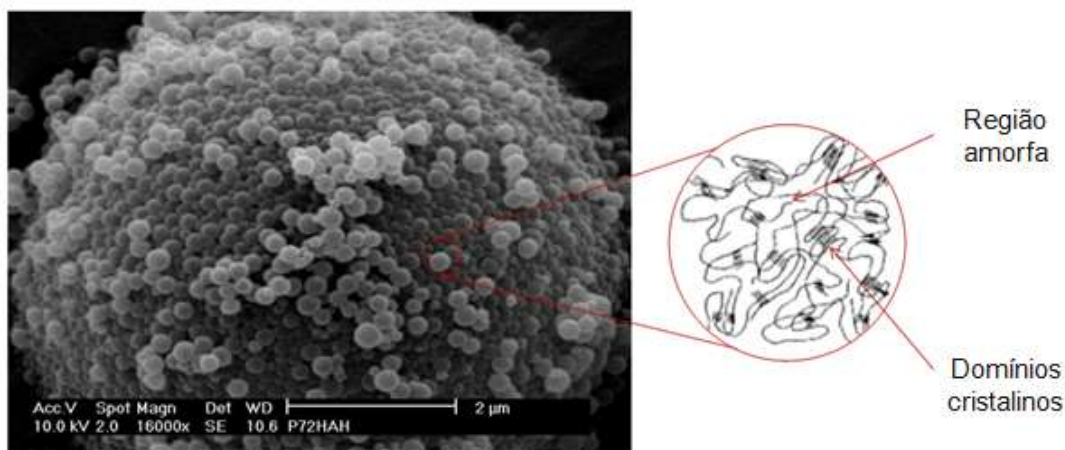


Figura 4. Estrutura das partículas primárias de PVC (adaptado de [5]).

O PVC plastificado pode, assim, ser considerado um sistema de duas fases compostas pelo domínio cristalino rígido e pela fase amorfa flexível [4].

Durante o processamento, o aumento da temperatura induz várias alterações na pasta de PVC. Relativamente à fase amorfa, pode afirmar-se que quando se atinge a temperatura de transição vítrea do PVC (T_g) induz um aumento da mobilidade molecular das cadeias de polímero e consequentemente a interação entre o plastificante e a resina [4]. As partículas de PVC começam a absorver plastificante e o plastissol torna-se uma pasta sólida. Acima dessa T_g dá-se a absorção total do plastificante e o material adquire consistência de um sólido mas não apresenta coesão pelo que as propriedades mecânicas são pobres. Já os domínios cristalinos

são progressivamente fundidos com o aumento da temperatura [2]. Durante o arrefecimento, uma nova região cristalina é formada como consequência da recrystalização das microcristalites, esta cristalinidade é designada cristalinidade secundária, sendo que é menos perfeita que a cristalinidade primária. A extensão da destruição hierárquica das partículas e fusão da cristalinidade primária, com a formação da nova região cristalina ou estrutura ordenada, representa o grau de gelificação [6]. A Figura 5 representa esquematicamente os fenómenos enunciados. Só após atingir uma temperatura tal que promova a fusão das microcristalites do PVC é que uma matriz homogénea é alcançada [2].

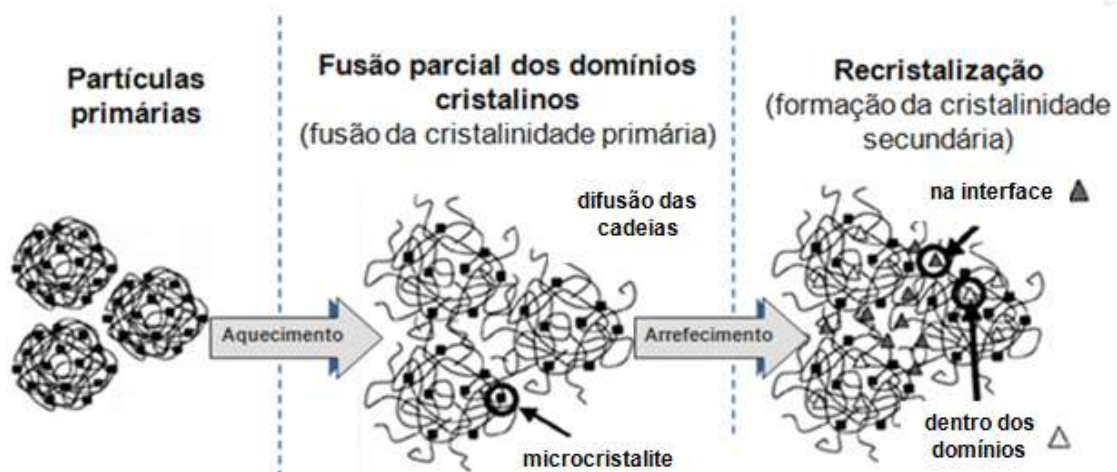


Figura 5. Fenómenos associados ao processo de gelificação e fusão (adaptado de [6])

A cristalinidade secundária é considerada uma rede de reticulações físicas responsáveis pelo comportamento tipo-borracha do PVC plastificado [7]. A formação desta rede física complementa o processo químico o que resulta num aumento da temperatura de fusão [4].

Para além do PVC e suas características é importante referir qual o papel desempenhado pelos plastificantes.

A IUPAC definiu plastificantes como “substâncias incorporadas a plásticos ou elastómeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, baixar a sua temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea ou T_g) ou diminuir o seu módulo de elasticidade”.

A molécula de PVC possui ligações químicas fortemente negativas nos átomos de cloro e fortemente positivas no átomo de hidrogénio. Os símbolos δ^+ e δ^- denotam essa mesma diferença de eletronegatividade entre o átomo de hidrogénio e cloro ligados ao mesmo carbono. Esta diferença de eletronegatividade, mas desta vez entre o átomo de hidrogénio e o de cloro pertencentes a cadeias diferentes, faz com que estes átomos sofram uma atração um pelo outro, vulgarmente conhecida como ligação de van der Waals ou tipo dipolo-dipolo. Apesar desta ligação ser fraca, o estabelecimento de várias ligações ao longo da cadeia reforça a interação entre as macromoléculas, o que torna o polímero rígido – Figura 6. a) [8].

A teoria da lubrificação desenvolvida por Kirkpatrick considera que o plastificante atua como um lubrificante, reduzindo o atrito intermolecular existente entre as cadeias poliméricas [9].

A teoria do gel desenvolvida por Doolittle sugere que os plastificantes atuam sobre as ligações de van der Waals atenuando-as, ou seja, o plastificante reage com as cadeias poliméricas, posicionando-se entre elas e afastando-as, o que resulta numa redução da rigidez – Figura 6. b) [8] [9].

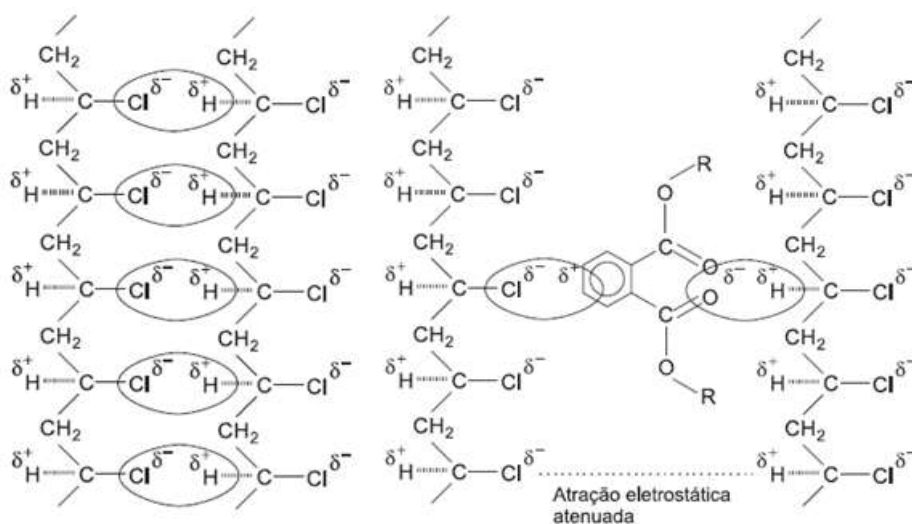


Figura 6. a) Representação esquemática da atração dipolo-dipolo entre duas moléculas de PVC; b) Representação esquemática do mecanismo de plastificação do PVC segundo a teoria do gel [5].

Para além do plastificante, já referido anteriormente, existem outros aditivos usados na produção de pastas. A Tabela 2 resume os principais aditivos usados e a respetiva função.

Tabela 2. Principais aditivos usados na produção de pastas e respectivas funções

Aditivo	Função
Estabilizante	Controlar os diferentes mecanismos que podem levar à degradação do material, tanto durante o processamento, onde está sujeito a elevadas temperaturas, como ao longo da sua vida útil.
Retardador de chama	Reduzir a capacidade de propagação da chama e, no caso do PVC, aumentar a tendência para a autoextinção.
Agente de expansão	Promover a formação de uma estrutura celular.
Catalisador	Aumentar a velocidade de uma reação química, neste caso, aumentar a velocidade de expansão, promovendo a decomposição do agente de expansão a temperaturas mais baixas.
Pigmento	Atribuir a coloração desejada ao produto final.
Cargas	Reduzir o custo do artigo. Quando incorporado no teor adequado pode traduzir-se ainda numa melhoria das propriedades físicas, tais como o aumento da estabilidade dimensional e a modificação da reologia e empacotamento de partículas em plastissóis

2.2. Produção de pastas

Ao nível industrial, a produção de pastas segue o seguinte procedimento:

- Introdução dos componentes líquidos como plastificantes e estabilizantes na cuba de mistura.
- Adição dos concentrados e agentes de expansão.
- Adição dos componentes em pó como PVC, carga e o retardador de chama.
- Mistura de todos os componentes.

A mistura dos componentes da formulação é realizada com recurso a um misturador de alta velocidade. Caso existam grumos no plastissol, a eliminação destes é efetuada através da passagem do plastissol por um moinho de dois ou três rolos. A sujeição da pasta ao vácuo depende do tipo pasta e do produto final pretendido.

2.3. Recobrimento e acabamentos superficiais

Para induzir os processos de gelificação e fusão, recorre-se à uma máquina de recobrimento que pode ser dividida em três unidades principais:

- i. Unidade de deposição de pasta que inclui facas e cilindros e à qual está associado um reservatório de pasta,
- ii. Unidade de gelificação e fusão da pasta,
- iii. Unidade de arrefecimento.

Os produtos em análise são constituídos por três camadas distintas: camada compacta, espuma, pasta de colagem e malha. Estas são respetivamente e sequencialmente produzidas na estufa 1, 2 e 3. Na estufa 1 dá-se a gelificação da camada compacta. Na estufa 2 ocorre a pré-expansão da espuma e na estufa 3 dá-se a expansão da espuma e pasta de colagem (a qual é também uma espuma). Desta forma, após a aplicação da primeira camada de pasta, sobre um suporte (papel revestido com silicone), dá-se deslocação longitudinal do papel ao longo de toda a máquina, passando sequencialmente pelas três estufas, até o processo estar completo (Figura 7.)

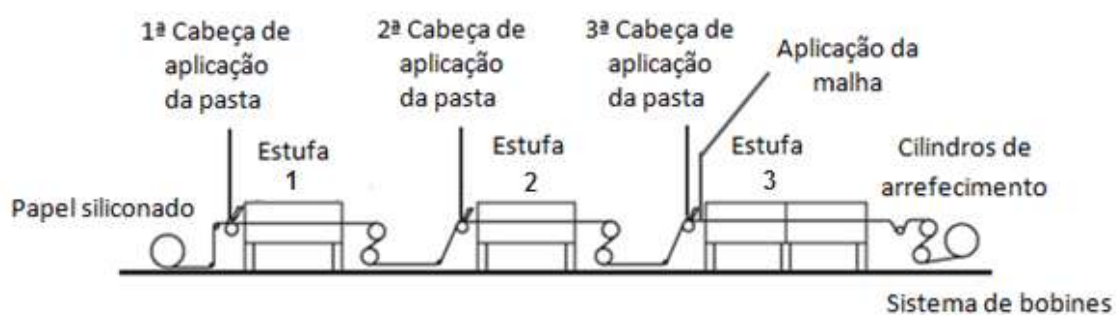


Figura 7. Representação esquemática da máquina de recobrimento usada na TMG Automotive (Adaptado de [5])

São dois os acabamentos a que são sujeitas as napas produzidas pela TMG Automotive: lacagem e gravação. Ambos consistem em operações individuais efetuadas após o recobrimento.

As lacas são dispersões que podem ser de base aquosa ou de base solvente e que se apresentam como uma película fina sobre o artigo. Têm as seguintes funções:

- ✓ Impedir/reduzir a migração do plastificante para a superfície;

- ✓ Aumentar a resistência das propriedades superficiais (abrasão, risco, sujidade, etc);
- ✓ Controlar o brilho
- ✓ Modificar a “sensação” ao toque [5].

Nos trabalhos realizados durante o projeto, só foram produzidas e utilizadas dispersões aquosas de poliuretano (PUR); como tal, será feita referência apenas a essa variante. Na Tabela 3 são mencionados os aditivos usados na formulação de lacas aquosas e respetiva função.

Tabela 3. Compostos usados na produção de lacas aquosas de poliuretano

Aditivos	Função
Agente mateante	Conferir um efeito mate ao produto
Nivelador	Melhorar a adesão da laca à superfície a que vai ser aplicada.
Silicone	Melhorar a abrasão, riscos e <i>slip-stick</i>
Diluyente	Reduzir a viscosidade da laca
Espessante	Aumentar a viscosidade da laca
Reticulante	Reticular a laca
Estabilizante à luz	Melhorar resistência à degradação
Água desionizada	Diluir o reticulante
Anti espuma	Reduzir a espuma produzida durante a fase de mistura

A gravação é um tipo de acabamento que confere textura ao artigo permitindo que este se assemelhe ao couro natural. Na Figura 8 encontram-se materiais da TMG Automotive em que é visível a presença de gravado.



Figura 8. Materiais produzidos na TMG Automotive.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aparecimento de fissuras em PVC usado no revestimento de estofos automóveis é um fenómeno que tem sido alvo de estudo pela TMG Automotive. A complexidade da formulação, resultante do uso de diversos aditivos, aliada às condições de serviço do material, tem impedido a resolução do problema.

A definição do modo de falha do material é a primeira etapa do trabalho. Identificar as zonas em que este tipo de falha ocorre é fundamental para selecionar quais os fatores que podem estar envolvidos na fissuração e assim proceder seu estudo.

As zonas assinaladas com o número 1 e 2, Figura 9, são as zonas típicas onde ocorre o aparecimento de fissuras. De salientar que estas ocorrem com mais frequência no banco do condutor.

Na zona 1, o material é sujeito a dois tipos de solicitações mecânicas. A entrada do condutor no carro promove a flexão do material. A flexão é de tal ordem que geralmente é acompanhada pelo vinco total do estofa (tal como está assinalado a tracejado). Ao sair, o movimento do estofa faz-se no sentido oposto provocando a tração do material. A tração exercida não é tão significativa como a flexão.

Na zona assinalada com o número 2, julga-se que a falha esteja relacionada com a compressão gerada pelo peso do condutor que acaba por comprimir o revestido de PVC contra o suporte (peça injetada). Aqui a fratura está inevitavelmente associada ao desgaste da napa devido ao *design* inadequado do assento.

A zona 1 é o local de maior preocupação e mais difícil de entender pois resulta apenas das propriedades do revestido de PVC e não de qualquer outra peça da estrutura automóvel.



Figura 9. Representação esquemática das zonas de falha típicas (adaptado de [10]).

Segundo Jonh Sheirs [11], o PVC pode falhar devido à ação de um ou mais dos seguintes fatores:

- ✓ Baixo grau de fusão (*underprocessing*);
- ✓ Degradação térmica (*overprocessing*);
- ✓ Presença de entalhes;
- ✓ Elevadas taxas de deformação;
- ✓ Perda de plastificante;
- ✓ Presença de aglomerado de aditivos.

Para além dos fatores acima indicados, há outros que podem levar à falha prematura do polímero, tais como:

- ✓ Utilização do material abaixo da sua Temperatura de Transição Vítrea (T_g);
- ✓ Presença de bolhas de ar;
- ✓ Gravado vincado.

Os tópicos anteriormente referidos podem ser a causa geral para o problema em questão, mas outras variáveis podem influenciar cada um dos pontos considerados.

De acordo com o que foi referido anteriormente, procedeu-se à elaboração do diagrama de Yshikawa, ilustrado na Figura 10. A estratégia de resolução do problema em questão, passa então pela avaliação das propriedades aí referidas, bem como das variáveis que as podem influenciar.

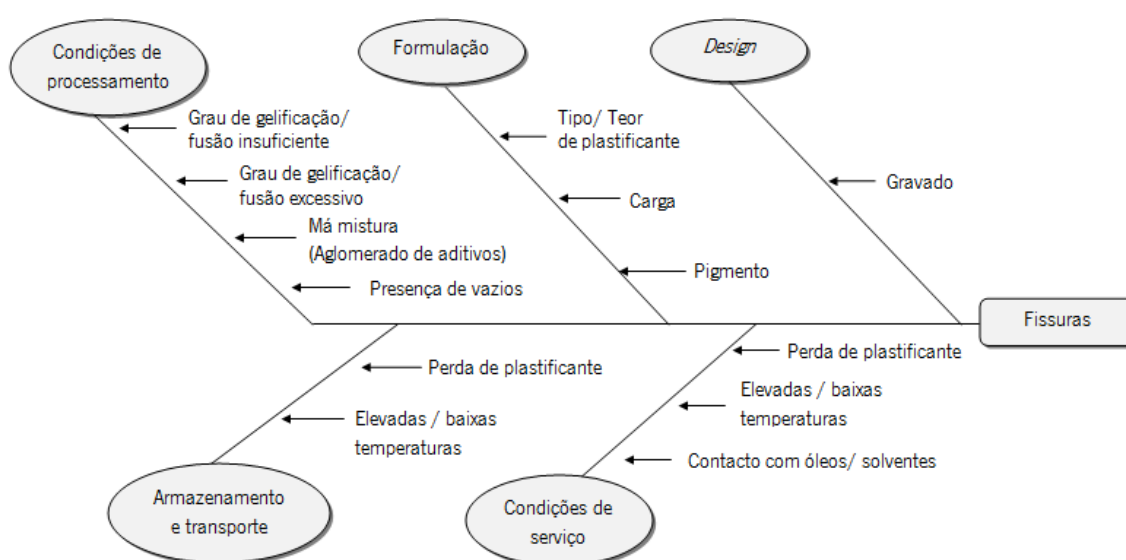


Figura 10. Diagrama de *Yshikawa* que sintetiza as causas possíveis para o aparecimento de fissuras.

3.1. Gelificação inadequada

O grau de gelificação de uma napa é o fator preponderante no comportamento mecânico que esta irá apresentar, pois é este que determina o nível de coesão do material [12].

Se o PVC plastificado não atingir a fusão total, as propriedades físicas ótimas nunca serão obtidas. A gelificação e fusão, e consequentemente o desenvolvimento completo de propriedades mecânicas tais como a resistência à tração e o alongamento à ruptura, dependem do tempo e da temperatura a que o plastissol é sujeito durante o processamento. Se a temperatura não for suficiente, as propriedades ótimas nunca serão atingidas, independentemente do tempo de exposição a essa mesma temperatura [4]. Note-se que é necessário atingir uma temperatura tal que promova a fusão dos domínios cristalinos.

Outros autores, indicam ainda a taxa de corte como um fator importante no processo de gelificação, pois defendem que só a indução de níveis adequados de temperatura e taxa de corte são capazes de destruir totalmente as partículas de PVC e consequentemente promover a obtenção de uma matriz homogênea [11]. No caso do tipo de processamento em análise, a taxa de corte está associada ao processo de mistura das pastas que antecede o recobrimento. A taxa de corte aplicada no recobrimento (junto à faca) não é relevante.

Desta forma há que considerar três variáveis na otimização das condições de cura de plastissóis de PVC: temperatura, tempo e taxa de corte (mistura).

Se uma destas variáveis não atingir o nível adequado, o grau de gelificação obtido é insuficiente e o material não irá apresentar coesão e homogeneidade.

Por outro lado, é importante que o tempo e a temperatura não sejam excessivos de modo a garantir que não ocorre degradação térmica do PVC. Se a temperatura ou o tempo de exposição forem elevados, os átomos de cloro e hidrogénio de uma mesma cadeia, reagem entre si, o que resulta na libertação do cloreto de hidrogénio – HCl, e a consequente formação de uma ligação dupla entre os átomos de carbono (localizados nas posições em que os referidos átomos estavam inicialmente ligados). Como resultado obtém-se uma sequência poliénica responsável pela alteração de cor, visível na degradação, que vai desde o amarelo até ao marrom [13]. Quanto maior a sequência de ligações duplas conjugadas mais escura será a cor resultante. A degradação do PVC consiste assim numa sequência de reações catalisadas pelo HCl que se forma durante o processo. O processo de degradação anteriormente referido encontra-se esquematicamente representado na Figura 11.

Assim sendo, a elevada sensibilidade térmica do PVC acaba por ser outra condicionante do processo.

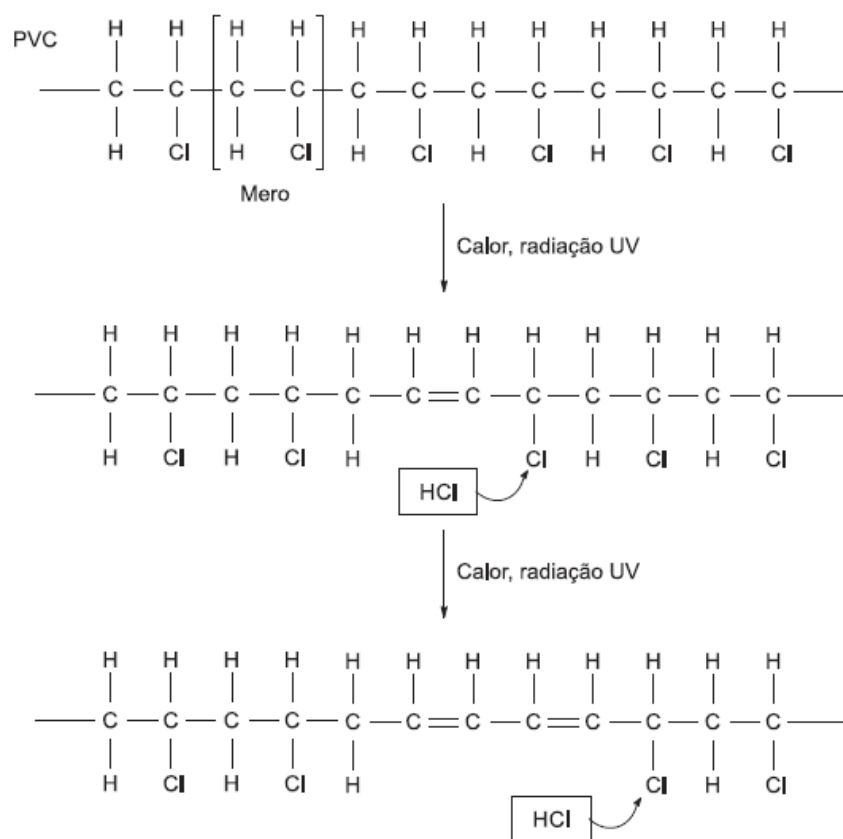


Figura 11. Mecanismo de degradação do PVC [5].

3.2. Utilização do material abaixo da Tg

A fissuração de um material pode resultar de uma razão muito simples: utilização do material abaixo da sua temperatura de transição vítrea. Neste caso a fissura é vulgarmente designada por *cold crack*.

A temperatura de transição vítrea foi definida pela primeira vez como a temperatura em que a fragilidade desaparece, ou seja, uma temperatura à qual a propensão para surgirem fendas é menor. Inicialmente era chamada de “ponto de transformação” ou “ponto de transição” [14].

A temperatura de transição vítrea é a temperatura característica dos polímeros amorfos ou da parte amorfa dos polímeros semi-cristalinos. É a temperatura acima da qual, o emaranhado de moléculas existente na região amorfa, adquire mobilidade molecular e

consequentemente o polímero alcança um estado de flexibilidade. A temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea, os segmentos de moléculas não apresentam liberdade rotacional o que confere ao polímero elevada rigidez e fragilidade, pelo que se diz que o polímero se encontra no estado vítreo. A transição entre o estado vítreo e o estado tipo-borracha não ocorre instantaneamente. Entre estes dois, está presente a região de transição vítrea, em que o material apresenta propriedades viscoelásticas próprias dos dois estados. De acordo com este conceito, a norma ASTM E 1142-07, define a temperatura de transição vítrea como a temperatura escolhida para representar a faixa de temperatura na qual a transição vítrea ocorre.

A temperatura de transição vítrea ou temperatura de segunda ordem é talvez a temperatura mais importante na conceção de um produto flexível, pois é importante garantir que a Tg é inferior à temperatura de serviço, que, na maioria das vezes, é a ambiente. O recurso aos plastificantes é vulgarmente explicado pela necessidade de baixar a Tg.

É relevante referir que um material pode apresentar uma Tg suficientemente baixa, que corresponda ao pretendido, mas que por ação de diversos fatores (como a perda de plastificante) pode sofrer um aumento.

Assim, o uso do material a temperaturas excessivamente baixas ou o aumento da Tg são duas das causas possíveis para a formação de fissuras.

3.3. Perda de plastificante

A produção de um produto de PVC flexível implica o uso de plastificantes.

Tal como já foi referido na secção 2.1.- *Materiais e gelificação*, os plastificantes são aditivos que têm como principal função aumentar a flexibilidade do material e consequentemente baixar a sua Tg. Assim sendo, é fácil compreender que a perda deste composto tem como consequência o aumento da rigidez e o aumento da Tg. Tais alterações promovem a fratura frágil do material. A perda de plastificante pode aumentar de tal modo a Tg que a temperatura de utilização do material pode ficar abaixo deste valor. Se assim for, a mobilidade molecular é inexistente e o material deixa de apresentar a flexibilidade para a qual foi projetado, o que determina a sua fratura. Bright [15] refere que, o PVC, após perda de plastificante, pode apresentar comportamento frágil com tendência ao fissuramento.

A perda de plastificante pode ocorrer pelos seguintes processos:

- ✓ Volatilização, que corresponde à perda de plastificante para a atmosfera;
- ✓ Migração, que resulta da transferência entre duas superfícies que estão em contacto;
- ✓ Extração através de um líquido como por exemplo óleos [16].

O processo de perda de plastificante depende principalmente da temperatura e da quantidade de plastificante na formulação [17]. Características do plastificante, do polímero e de possíveis fluidos de contacto são também variáveis relevantes no processo.

Temperaturas elevadas beneficiam a perda de plastificante. O aumento da temperatura reflete-se numa transição mais rápida e eficaz para o estado gasoso o que favorece respetivamente o processo de volatilização e extração. No processo de migração o efeito da temperatura não é tão expressivo [18].

Relativamente ao plastificante é fundamental considerar o teor usado na formulação, pois a sua perda é proporcional à quantidade presente [17]. O teor de plastificante está inevitavelmente relacionado como a sua eficácia e poder de solvatação. Assim, para se alcançar determinada dureza, quanto maior a eficiência ou poder de solvatação do plastificante, menor será a quantidade necessária. Ou seja, o uso de plastificantes mais eficientes permite reduzir a quantidade incorporada, reduzindo assim a suscetibilidade à perda deste componente.

Para além deste fator é ainda necessário considerar a sua massa molecular, configuração das cadeias e a compatibilidade entre este e um possível solvente. No que diz respeito à massa molecular do plastificante é fácil compreender que quanto maior o seu valor, menor a tendência para a perda do mesmo, pois uma massa molecular elevada traduz-se numa maior dificuldade de difusão das moléculas [17] [18]. Poder-se-ia pensar que o uso de plastificantes de elevada massa molecular seria a solução para o problema em questão, mas a característica em análise influencia negativamente outras, tais como a viscosidade do plastissol. Um aumento da viscosidade, resultante do aumento da massa molecular, pode causar problemas ao nível do processamento [17]. Ou seja, é importante garantir a otimização da viscosidade e, conseqüentemente, da massa molecular. Nos processos de migração e extração, a influência da configuração das cadeias tem um efeito análogo ao da massa molecular, ou seja, baseia-se na capacidade de difusão das moléculas. Desta forma, plastificantes de cadeia linear são mais suscetíveis à migração ou extração do que plastificantes de cadeia ramificada. Quanto à volatilização, a configuração da molécula exerce um efeito diferente. A volatilização consiste na passagem de um estado líquido ou sólido de uma substância química para um estado de gás ou

vapor, a uma dada temperatura. A pressão de vapor ou a pressão exercida pelo vapor do plastificante é superior em plastificantes em que o índice de ramificação seja também superior, o que se reflete num aumento de perda de voláteis para a atmosfera [18].

O processo de extração depende também do solvente que contacta com o material plastificado e das suas respetivas propriedades. A ação do líquido depende essencialmente da sua massa molecular. Se o solvente apresentar uma massa molecular baixa, que permita a sua penetração no polímero, este dissolve o plastificante e os dois difundem juntos para a superfície. Neste caso, quanto mais compatíveis forem o solvente e o plastificante, mais eficaz se torna a extração. Por outro lado, se a massa molecular não permitir a penetração no polímero, ocorre apenas difusão para a superfície [17].

O polímero, só por si, é um fator determinante nas propriedades mecânicas do material. Assim, e sem considerar outros fatores, uma resina de elevada massa molecular apresenta propriedades mecânicas superiores [5]. Esta propriedade estabelece também a capacidade de penetração de um solvente [19]. Se por um lado, as resinas de elevada massa molecular refletem-se em boas propriedades mecânicas, por outro, quanto maior a massa molecular da resina, maior será a sua Tg. Este facto pode ser contornado pelo aumento do teor de plastificante, mas como já foi referido anteriormente, a quantidade de plastificante usada é proporcional à sua perda. Ou seja, o fenómeno em causa tem de ser analisado como um todo pois a alteração de uma propriedade não pode ser avaliada fora do contexto do desempenho global.

Existem algumas formas de evitar, ou pelo menos retardar, a perda de plastificantes. A reticulação química do PVC, o uso de um plastificante polimérico [20] e o recobrimento superficial com lacas são os processos mais vulgarmente utilizados.

3.4. Presença de aglomerados de aditivos

A presença de aglomerados de aditivos acaba por se refletir numa heterogeneidade do material. Neste caso, a coesão entre as moléculas do polímero não é a adequada e o produto pode não cumprir as especificações. A heterogeneidade pode resultar da má mistura dos componentes da formulação ou da incompatibilidade dos aditivos com o PVC. Em ambos os casos a existência de partículas distintas dispersas em fase homogénea corresponde a um local de concentração de tensões e consequentemente propício ao aparecimento de fissuras [11].

3.5. Gravado vincado e presença de vazios

Não é possível falar em gravado vincado sem falar em deformação ou vice-versa. O correto dimensionamento de um produto implica o conhecimento das deformações a que este poderá estar sujeito em condições de serviço. É então necessário assegurar que o gravado não é demasiado expressivo para o material em questão, pois o gravado origina uma redução local da espessura.

A presença de vazios também acaba por se revelar numa redução local da espessura, a que pode ainda corresponder um local de concentração de tensões, pelo que se o material for solicitado num local onde existam vazios a propensão para a formação de fissuras será bastante superior.

CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Preparação e seleção de amostras

De acordo com o que se considerou serem fatores significativos na formação de fissuras, ou seja, tendo como ponto de partida o diagrama de Yshikawa já apresentado, procedeu-se à seleção/ criação de amostras de acordo como os seguintes fatores:

- ✓ Homogeneidade;
- ✓ Presença de vazios;
- ✓ Grau de gelificação;
- ✓ Formulação;
- ✓ Condições de serviço;
- ✓ *Design*.

Sempre que o estudo incidiu apenas na comparação de artigos em que se variou a formulação e esses artigos existiam ao nível da produção industrial, recorreu-se à seleção de amostras. Por outro lado, alterações nas condições de processamento implicaram a produção de novas amostras em laboratório.

Neste estudo, as amostras que foram produzidas através do processo industrial foram preparadas de acordo com o procedimento já referido no *Capítulo 2*, na secção 2.2 – *Produção de pastas* e 2.3 - *Recobrimento e acabamentos superficiais*. Relativamente às amostras produzidas em laboratório, nesta mesma secção refere-se a produção genérica de pastas, napas e lacas e respetiva aplicação. As condições de produção específicas relativas a cada fator estudado estão mencionadas na secção 4.3. - *Estratégia de resolução do problema*.

A produção de pastas em pequena escala é realizada em laboratório. Os ingredientes da formulação são inseridos numa cuba de dimensões reduzidas ou num recipiente de poliestireno. Tal como na produção industrial, recorre-se a um misturador para proceder à homogeneização, Figura 12.



Figura 12. Mistura de uma pasta de PVC

Uma vez produzida a pasta, passa-se então à produção de artigos. A produção do couro sintético completo, em laboratório, tem como objetivo a reprodução do processo industrial, pelo que é feita com recurso a três estufas (*Werner Mathis AG*) que reproduzem a temperatura de cada uma das estufas da máquina Tripla e o tempo de permanência nas mesmas.

Neste caso, o papel revestido com silicone, é colocado num tabuleiro que é acoplado às estufas. Em seguida coloca-se o tabuleiro na estufa e induz-se a introdução do papel na estufa durante 1 minuto, de modo a eliminar qualquer vestígio de humidade. Os próximos passos são a colocação da faca na posição pretendida e o ajuste da espessura. De salientar que a faca está apoiada sobre um cilindro, tal como ocorre na máquina tripla. A espessura da camada de pasta a aplicar, é ajustada com o auxílio de um apalpa-folgas que define a espessura entre a faca e o substrato.

Uma vez acertados todos os parâmetros, aplica-se a pasta e move-se longitudinalmente a faca de forma a definir a espessura. Por fim retira-se a faca e aciona-se a introdução do tabuleiro da estufa. No final do tempo estipulado o tabuleiro sai da estufa e muda-se o tabuleiro para outra estufa. Segue-se este procedimento até o artigo estar completo, com a variante de se sobrepor a malha logo após a aplicação da pasta de colagem. A Figura 13 ilustra o procedimento utilizado na produção de filmes (cada uma das camadas) que corresponde à primeira camada de artigo completo.

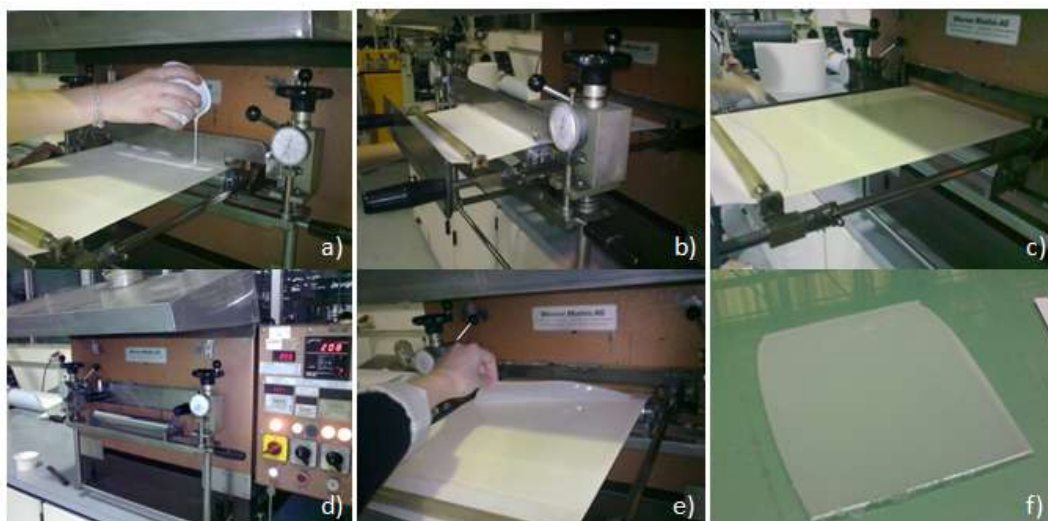


Figura 13. Sequência de produção laboratorial de filmes: a) Aplicação da pasta, b) Deslocação da faca, c) Definição de espessura, d) Introdução da pasta na estufa, e) Remoção do filme (camada), f) Filme final.

O passo seguinte diz respeito à produção de dispersões aquosas. É necessário referir que os ingredientes da formulação têm de ser misturados a baixa velocidade para minimizar a geração de espuma. O misturador usado é o mesmo que é usado na mistura de pastas.

As lacas são aplicadas com o auxílio de um peso, que impede que o artigo se mova, e uma vareta, Figura 14. Esta vareta controla a quantidade de laca aplicada e simula o rolo de aplicação da produção industrial. São aplicadas 3 camadas de laca, sendo que no final de cada camada introduz-se o artigo numa estufa. A temperatura e o tempo de exposição, são os mesmos que na produção.



Figura 14. Aplicação de laca.

4.2. Testes e técnicas de caracterização

4.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento - DSC

O DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou Calorimetria Diferencial de Varrimento é, segundo a IUPAC, a técnica na qual a diferença de absorção de energia por uma substância (e o seu produto da reação) e um material de referência é medida como uma função da temperatura. Tal é conseguido através da sujeição da substância e material de referência a um programa de temperatura controlada [21]. Trata-se de uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais poliméricos. Permite determinar a temperatura de fusão, temperatura de cristalização, temperatura de transição vítrea (T_g) e respetivas entalpias, bem como o grau de cristalinidade, cura ou gelificação de um material [11].

No caso em estudo, recorreu-se ao DSC com o objetivo de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e o grau de gelificação dos diferentes materiais analisados.

Tal como já foi referido anteriormente, a temperatura de transição vítrea é a temperatura a partir da qual as moléculas da região amorfa adquirem mobilidade molecular e consequentemente o polímero alcança um estado de flexibilidade. Abaixo desta temperatura diz-se que o polímero se encontra no estado vítreo.

Na análise por DSC, a T_g manifesta-se pela mudança brusca na inclinação da curva descrita no termograma, tal como está representado na Figura 15. Trata-se de uma transição de segunda ordem sem variação de entalpia.

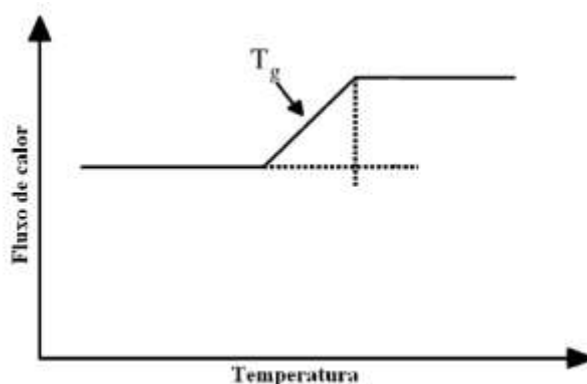


Figura 15. Gráfico tipo da ilustração da T_g por DSC (adaptado de [14]).

Tal como já foi referido anteriormente, a extensão da destruição hierárquica das partículas e fusão da cristalinidade primária, com a formação da nova região cristalina ou estrutura ordenada, representa o grau de gelificação [6].

Gilbert e Vyvoda foram os primeiros a identificar dois picos endotérmicos para compostos de PVC processados. Estes picos são ilustrados como A e B na Figura 16, e representam o comportamento complexo de fusão para compostos de PVC já processados [12], em que, ΔH_A corresponde à fusão da cristalinidade formada após o processamento (cristalinidade secundária) e ΔH_B à fusão da cristalinidade resultante do processo de polimerização do polímero (cristalinidade primária). A temperatura que marca a intersecção entre estas duas áreas (T2) é a temperatura máxima atingida durante o processamento [22].

É a relação entre as entalpias, descrita da Equação (1), que determina o grau de gelificação.

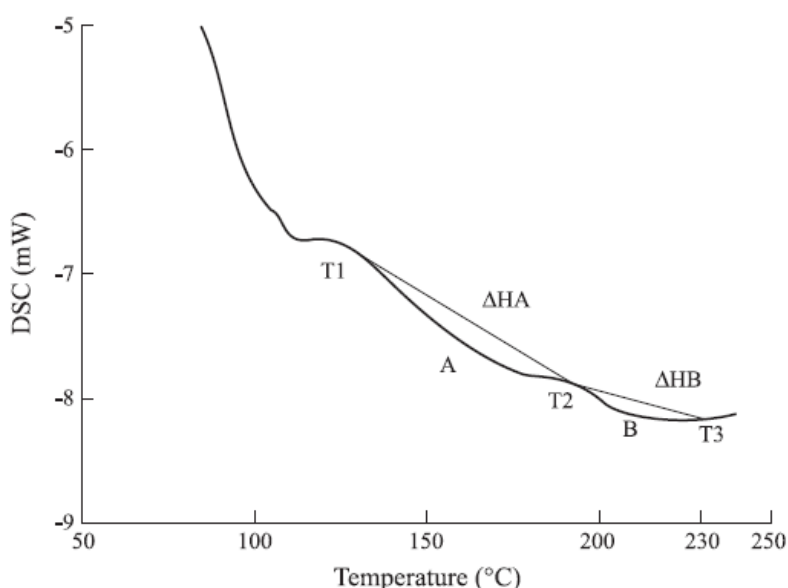


Figura 16. Termograma de DSC para um composto de PVC processado [12].

$$\%Gelificação = \frac{\Delta H_A}{\Delta H_A + \Delta H_B} \times 100 \quad (1)$$

Os ensaios foram realizados segundo o método de ensaio TMG 342.

O DSC TA Instruments Q200 foi o equipamento utilizado.

A Tabela 4 indica as condições utilizadas para a determinação da Tg e do grau de gelificação.

Tabela 4. Condições de utilização de DSC para a determinação da Tg e do grau de gelificação

	Tg	Grau de gelificação
Temperatura máxima (°C)	180	230
Temperatura Mínima (°C)	-90	20
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	20
Varrimento analisado	2.º	1.º
Gama de massa de amostra utilizada (mg)	5 – 10	
Gás de purga	Azoto	

4.2.2. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – DMTA

O DMTA permite caraterizar as propriedades dinâmicas de um material em função da temperatura, ou seja, permite determinar não só a Tg como toda a região de transição vítrea, bem como as restantes regiões do comportamento viscoelástico.

Em sistemas puramente viscosos, todo o trabalho realizado pelo sistema é dissipado sob a forma de calor; em sistemas puramente elásticos, toda a energia é armazenada sob a forma de energia [23]. Os polímeros são materiais viscoelásticos e como tal apresentam características de ambos os sistemas. Na técnica utilizada, foi pré-definida uma deformação constante e registadas as tensões correspondentes. A razão entre a tensão e a deformação define o módulo complexo [23]:

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)}}{\varepsilon_0 e^{i\omega t}} = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) \quad (2)$$

O módulo complexo pode ser dividido na componente real e imaginária:

$$E^* = E' + iE'' \quad (3)$$

Em que,

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad (4)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (5)$$

E' é denominado módulo elástico e representa a capacidade de o material armazenar energia, sendo um indicador da rigidez do material. E'' é o módulo plástico, viscoso ou dissipativo e indica a capacidade do

material dissipar energia sob a forma de calor [23]. A Figura 17 ilustra a definição dos módulos dinâmicos. Quando uma bola viscoelástica cai num chão perfeitamente elástico, a bola retorna até à altura de E' que caracteriza a energia elasticamente armazenada durante a colisão entre a bola e o chão. A amplitude de E'' corresponde à energia dissipada sob a forma de calor durante a colisão [23].

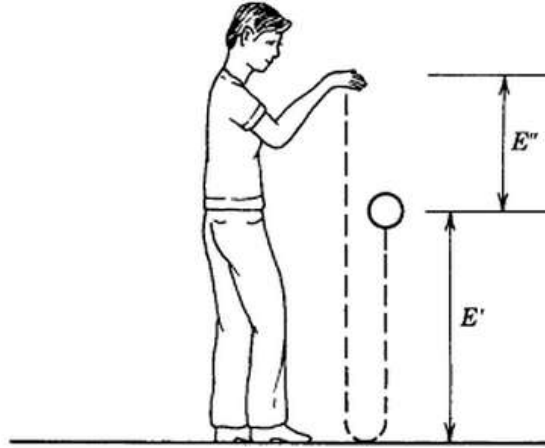


Figura 17. Representação esquemática da definição dos módulos dinâmicos E' e E'' [24].

A razão entre o módulo viscoso e o módulo elástico define a $\tan \delta$ (tan delta):

$$\frac{E''}{E'} = \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} = \tan \delta \quad (6)$$

A Figura 18 ilustra curvas típicas de um ensaio de DMTA onde estão representados os módulos dinâmicos bem como a $\tan \delta$. Tal como está indicado na figura, a T_g pode ser determinada em diferentes pontos de acordo com a norma utilizada. Tal está relacionado com a amplitude da região de transição vítrea.

As cinco regiões características do comportamento viscoelástico estão representadas na Figura 19.

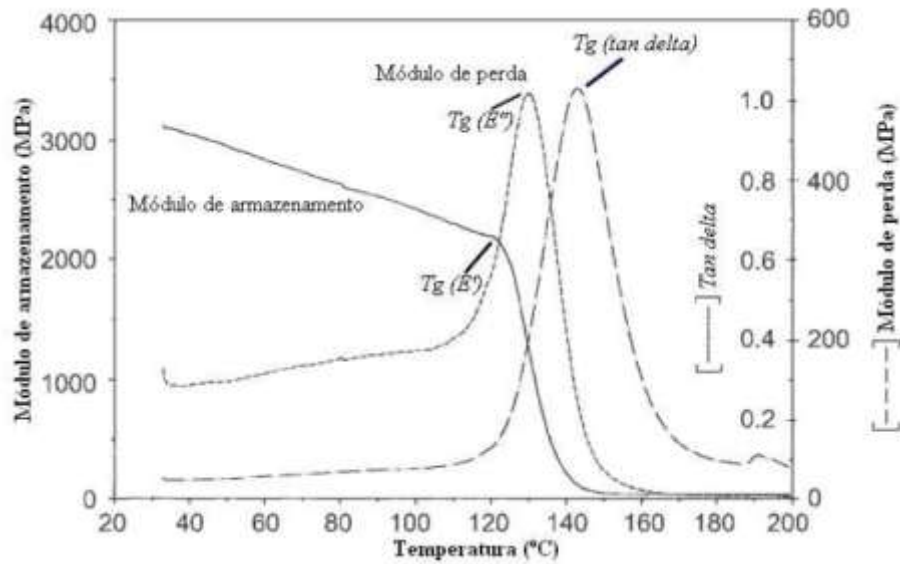


Figura 18. Curvas típicas de E' , E'' e $\tan \delta$ [14].

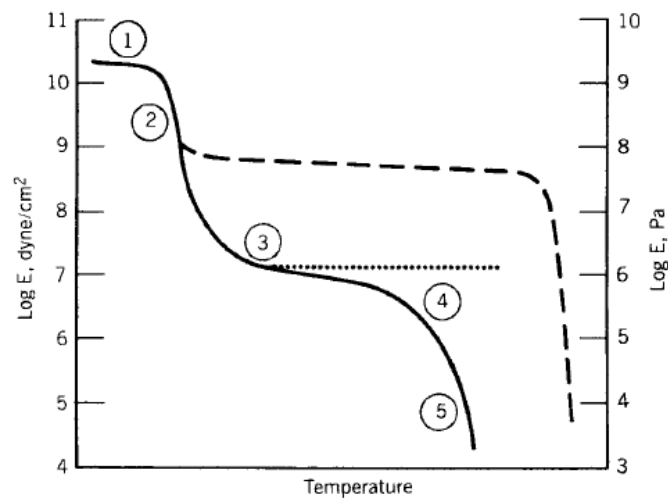


Figura 19. Cinco regiões do comportamento viscoelástico de um polímero amorfo linear. (Tracejado – Polímero cristalino; Pontilhado – Polímero reticulado) [24].

A zona assinalada com o número 1 é a região vítrea que se caracteriza por um volume livre reduzido e consequentemente há pouco espaço para as moléculas se movimentarem. Os movimentos vibratórios dos átomos são suprimidos, os ângulos de ligação são congelados e a rotação da cadeia é inibida [25]. Como consequência, o polímero exibe elevada rigidez e fragilidade.

A região 2 é a região de transição vítrea e é a região característica dos polímeros amorfos ou da parte amorfa de polímeros semi-cristalinos. Esta região do comportamento viscoelástico, manifesta-se pelo aumento gradual do movimento das cadeias com o aumento da temperatura até atingir um novo estado de equilíbrio que neste caso é a região seguinte. Tal deve-se ao aumento drástico do volume livre [25]. A amplitude da região de transição vítrea depende não só do tipo de polímero mas também da restante formulação do material em causa.

A região 3 assinala o patamar de comportamento tipo-borracha, em que as moléculas passam a ter elevada liberdade rotacional e consequentemente o material manifesta um comportamento extremamente flexível [24].

As regiões 4 e 5 representam a região do fluxo elástico e do fluxo líquido respetivamente. Nestas zonas o material está no estado fundido sendo que se diferencia pelas propriedades que o fundido apresenta. Assim, e de acordo com a designação da região, na região 4 o material exhibe propriedades elásticas e na 5 as propriedades de um líquido.

As condições do ensaio podem ser consultadas na Tabela 5. O equipamento utilizado foi o Tritec 200, UK.

Tabela 5. Condições ensaio de DMTA

	DMTA
Temperatura (°C)	-150 a 110
Taxa de aquecimento (°C/min)	2
Atraso de tempo (s)	1
Frequência (Hz)	1
Deslocamento (mm)	0.05

4.2.3. Microscopia de campo claro

Na microscopia de campo claro, as interações que dão origem às imagens são a absorção e a difusão. Este tipo de microscopia contempla a microscopia ótica de transmissão e reflexão.

As amostras analisadas foram observadas segundo a microscopia ótica de transmissão. Esta permite detetar pigmentos, cargas, reforços e vazios, entre outros.

Os ensaios foram realizados segundo duas variantes. Fez-se a observação típica de napas de PVC, em secção transversal, bem como a análise termomicroscópica de plastissóis.

Relativamente à observação da secção transversal das amostras esta foi realizada com o objetivo de analisar a microestrutura dos materiais e estabelecer comparações entre eles. A elevada flexibilidade das amostras implicou o recurso a um micrótopo de baixa temperatura. Ao micrótopo simples (Microtopo Leitz 1401) foi acoplado um dispositivo destinado à colocação da amostra e simultânea distribuição do dióxido de carbono. Após a colocação da amostra, colocou-se água sobre esta com o auxílio de uma pipeta. Acionou-se o CO₂ que congelou a água e consequentemente a amostra. Após congelamento, procedeu-se ao corte através de uma faca de vidro e colocou-se a amostra na lamela onde previamente foi aplicado o bálsamo. O bálsamo constitui o meio de montagem e tem como função promover a estabilidade da amostra a observar. A Figura 20 ilustra o procedimento usado no corte das amostras.



Figura 20. Etapas da preparação de amostras para observação microscópica

No que diz respeito à observação de plastissóis, o ensaio foi realizado com o objetivo de observar o processo de gelificação/fusão. Esta foi realizada com o auxílio da Platina de Aquecimento Linkam (controlador TMS 92; Platina THMS600) que quando acoplado ao microscópio permite aquecer a amostra, a uma determinada taxa de aquecimento, e observar o comportamento correspondente. As condições do ensaio encontram-se na Tabela 6.

Em ambos os casos a observação das amostras foi realizada com recurso ao Microscópio de Transmissão Olympus BH2, Máquina Digital Leica DFC 280 e Software de Análise de Imagem Leica Application Suite.

Tabela 6. Condições do ensaio de termomicroscopia.

	Termomicroscopia
Temperatura Mínima (°C)	30
Temperatura máxima (°C)	230
Taxa de aquecimento (°C/min)	80

4.2.4. Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão consiste na flexão da amostra durante um determinado número de ciclos a uma dada temperatura. O número de ciclos e a temperatura são variáveis do ensaio. Este é realizado na câmara climática Fitoclima 300EDTU50.

As amostras são apertadas com dobra formada e postas em movimento basculante provocado pelo movimento axial de um dos grampos. Na Figura 21, é visível a forma de colocação do provete no equipamento (Bally Flex Tester). O ensaio foi realizado segundo a norma DIN 53 351:83. As condições do ensaio encontram-se definidas na Tabela 7.

O estado dos provetes após o ensaio é classificado segundo os seguintes graus:

- ✓ **Grau 0** – Sem fendas;
- ✓ **Grau 1** – Fendas finas no acabamento, apenas visíveis com lupa (ampliação 6x);
- ✓ **Grau 2** – A camada compacta apresenta fendas ligeiras, apenas visíveis com a lupa. Fissuras no acabamento, visíveis sem o auxílio de lupa;
- ✓ **Grau 3** – Fendas abaixo da camada compacta apenas visíveis com lupa. Fendas na camada compacta, visíveis sem auxílio de lupa;
- ✓ **Grau 4** – Fissuras visíveis em camadas abaixo da camada compacta sem auxílio de lupa;
- ✓ **Grau 5** – Fissuras onde já é visível a malha sem o auxílio de lupa.



Figura 21. Amostras em posição de teste no Bally Flex Tester.

Tabela 7. Condição do ensaio de resistência à flexão.

Dimensão dos provetes (mm)	70 x 45
N.º de ciclos	10 000
	30 000
Temperatura (°C)	Ambiente
	-10
	-20
	-30

4.2.5. Resistência ao frio

Este método descreve o procedimento para avaliar o comportamento de um material ao impacto, quando submetido a baixas temperaturas. O ensaio consiste na queda de um martelo sobre a amostra dobrada sobre si mesma na câmara climática (Fitoclima 300EDTU50), tal como ilustra a Figura 22. As condições do ensaio podem ser consultadas na Tabela 8. O ensaio é realizado segundo o método de ensaio TMG 192. O equipamento utilizado

O estado dos provetes após o ensaio é classificado segundo os seguintes graus:

- ✓ **Grau 0** – Sem fissuras
- ✓ **Grau 1** – Pequenas fendas visíveis com lupa
- ✓ **Grau 2** – Pequenas fendas visíveis sem lupa
- ✓ **Grau 3** – Fissuras visíveis a olho nu.



Figura 22. Ensaio de resistência ao frio.

Tabela 8. Condições do ensaio de resistência ao frio

Dimensão dos provetes (mm)	50,8 x 146,1
Dimensão do suporte de papel (mm)	50 x 127
Temperatura (°C)	-30
	-40
Tempo de acondicionamento (min)	15

4.2.6. Perda de peso

Este ensaio permite avaliar a volatilidade do plastificante em artigos finais, sujeitando-os a aquecimento na estufa (Memmert UFE 600). Para tal procedeu-se ao cálculo da perda de massa através da seguinte fórmula:

$$\% \text{ perda de massa} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (7)$$

As condições do ensaio podem ser consultadas na Tabela 9. O ensaio foi realizado segundo o método de ensaio TMG 319.

Tabela 9. Condições do ensaio de perda de peso

Dimensões dos provetes (mm)	100 x 100
Tempo de exposição (h)	100
Temperatura (°C)	120 ± 2

4.2.7. Envelhecimento térmico

O envelhecimento térmico foi realizado com o objetivo de avaliar/simular o comportamento do material após o envelhecimento, ou seja, este ensaio é realizado com o objetivo de produzir amostras envelhecidas para posterior realização de ensaios mecânicos.

O teste consiste na colocação do material a testar numa estufa (Memmert UFE 600), a uma dada temperatura e durante um determinado período de tempo. As condições de realização do ensaio encontram-se na Tabela 10. O ensaio foi realizado segundo o método de ensaio TMG 147.

Tabela 10. Condições do ensaio de envelhecimento térmico

Dimensões dos provetes	A4
Tempo de exposição (h)	500
Temperatura (°C)	100

4.2.8. Imersão em acetona

Procedeu-se à realização do teste de imersão em acetona para verificar se o nível de gelificação do material não era demasiado baixo. Trata-se da técnica mais utilizada para avaliar o grau de gelificação de um produto de PVC mas é a menos precisa. Este método permite apenas verificar se a amostra apresenta um grau de gelificação suficiente mas não o permite quantificar. Esta técnica consiste na imersão de uma amostra do produto final em acetona, o que provoca o inchamento do composto de PVC. Se o material apresenta um nível elevado de gelificação, este inchamento será uniforme, mas se o nível de gelificação é reduzido, a imersão no solvente

provocará a separação das partículas que estão somente sinterizadas, fazendo com que o material sofra desintegração. A desintegração pode variar entre leve a bastante severa, com destruição total da amostra no caso de gelificação excessivamente deficiente [5].

O teste foi realizado segundo o método de ensaio TMG 343. As condições do ensaio podem ser consultadas na Tabela 11.

Tabela 11. Condições do ensaio de imersão em acetona.

Dimensão dos provetes (mm)	20 x 15
Tempo de imersão (min)	45
Tipo de análise	Visual
Número CAS (dimetilcetona)	67-64-1

4.2.9. Resistência aos óleos

Permite simular o envelhecimento de um material sob determinadas condições de serviço (ação simultânea de temperaturas elevadas e contacto com cremes e suor, entre outros). Coloca-se a amostra sobre um vidro e sobre esta é colocado um tecido. É sobre este tecido que é depositado o óleo. Coloca-se outro vidro por cima do tecido,

Figura 23. a), e coloca-se o conjunto na estufa (Memmert UFE 600) durante 72h a 40°C. Ao fim deste período de tempo procede-se à remoção do excesso do óleo. O estado da amostra após o ensaio pode ser visto na

Figura 23. b).

Trata-se de um método ainda em desenvolvimento pelo que ainda não está associado a qualquer método e ensaio. As condições de teste encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12. Condições do ensaio de resistência aos óleos.

Dimensões dos provetes	A4
Tempo de exposição (h)	72
Temperatura (°C)	40

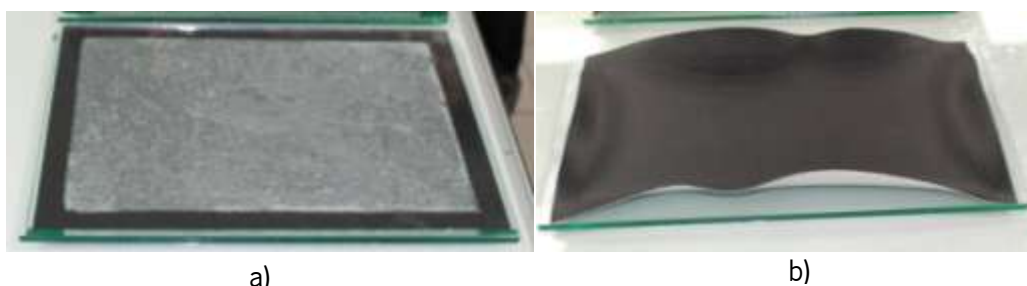


Figura 23. Resistência aos óleos a) amostra antes de entrar na estufa, b) amostra no final do ensaio.

4.2.10. Extração em soxhlet

O ensaio permite estimar a perda de plastificante e outros componentes líquidos. Esta estimativa baseia-se na perda de massa do material em estudo, após o contacto com um solvente adequado, a elevadas temperaturas e durante um determinado período de tempo. Após a extração procede-se à secagem do material na estufa (Memmert UFE 600) e ao cálculo da perda de massa através da Equação (7).

As condições do ensaio estão disponíveis na Tabela 13. O equipamento utilizado foi o Sextec System HT 1043 Extraction Unit. O ensaio foi realizado segundo o método de ensaio TMG 134.

Tabela 13. Condições do ensaio de extração em soxhlet.

Dimensões dos provetes	Não definida (pequenos pedaços)
Tempo de extração (h)	2 + 2
Temperatura do soxhlet (°C)	100
Solvente	Éter etílico
Tempo de secagem na estufa (h)	1
Temperatura de estufa	80°C
Acondicionamento após secagem	30 min no exsicador

4.3. Estratégia de resolução do problema

De acordo com os fatores referidos anteriormente e com o objetivo de estudar casos industriais concretos, definiu-se a estratégia de resolução do problema que se encontra esquematicamente representada na Figura 24. Abaixo seguem os parâmetros relativos a cada um dos fatores.

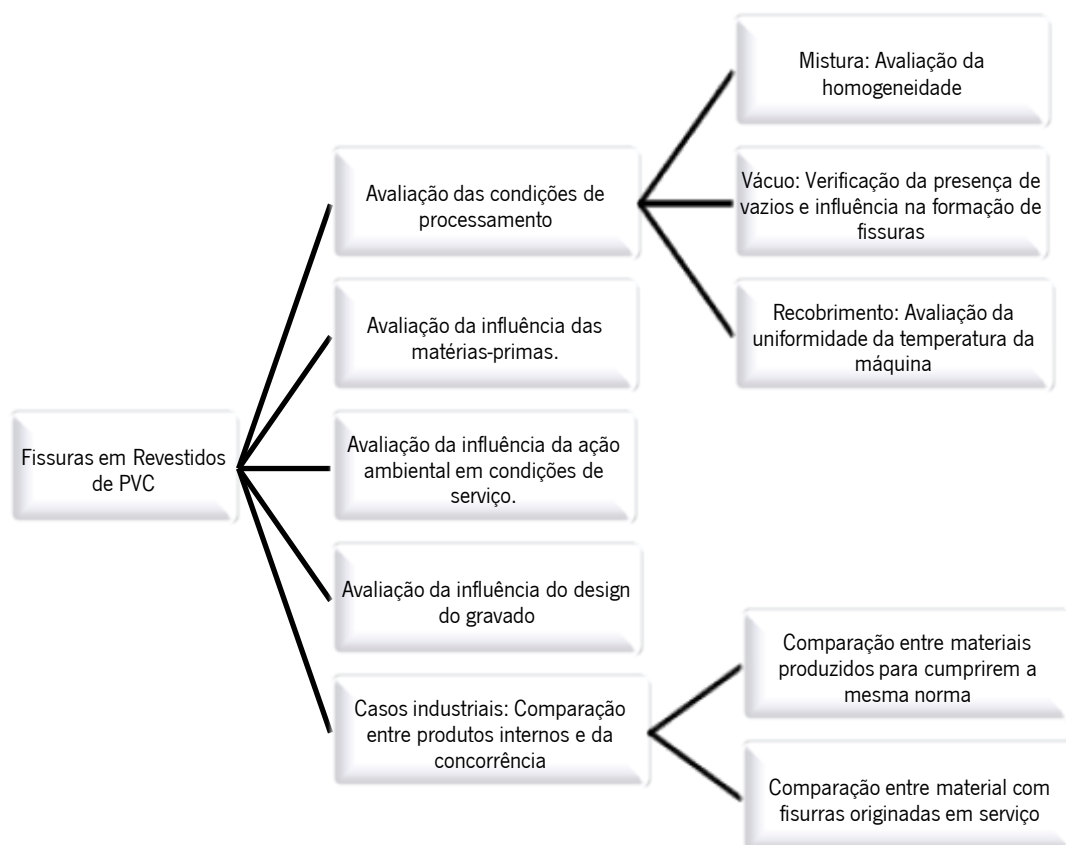


Figura 24. Diagrama síntese da estratégia de resolução do problema.

4.3.1. Avaliação das condições de processamento

4.3.1.1. Mistura: Avaliação da homogeneidade

Tal como já foi referido em capítulos anteriores, a heterogeneidade é algo a evitar em qualquer tipo de material. Note-se que como já foi referido anteriormente, a destruição total das partículas de PVC depende do tempo, temperatura e taxa de corte. No entanto, ao longo do processamento propriamente dito, só existe taxa de corte na faca e esta é desprezável. Assim sendo, mais importante que a taxa de corte originada pela faca de recobrimento, é a taxa de corte que se verifica no misturador aquando o processo de produção das pastas.

Considerou-se, então, que a avaliação do grau de homogeneidade dos materiais após a mistura seria uma etapa fundamental do trabalho. Para tal, realizou-se a análise de pastas e produto final.

Recolheu-se pasta da produção de modo a verificar se as condições de mistura são eficientes e procedeu-se à produção laboratorial da mesma referência de pasta para verificar se há diferenças significativas entre os procedimentos. A pasta resultante do processo industrial foi sujeita ao misturador durante 30 minutos e ao vácuo durante 90 minutos. Em laboratório, a mistura foi realizada durante 15 minutos e o vácuo durante 90 minutos.

Procedeu-se à análise microscópica das pastas acima referidas.

Relativamente ao produto final, realizaram-se ensaios de DSC da camada compacta (3 amostras da mesma zona) com o objetivo de apurar se o grau de homogeneidade/heterogeneidade visível nas pastas é ou não significativo ao ponto de ser detetado neste tipo de ensaios. De modo a avaliar se o grau de distribuição de plastificante numa amostra é uniforme, procedeu-se à extração deste através do soxhlet. Foram analisadas 6 amostras do material.

As amostras analisadas, bem como as técnicas de caracterização utilizadas, encontram-se sintetizadas na

Tabela 14.

Tabela 14. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da homogeneidade.

	Tipo de processamento	Designação da amostra	Técnicas de caracterização
Plastissol	Produção	2PLDB_1	Microscopia de campo claro (termomicroscopia)
	Laboratório	2PLDB_2	
Couro sintético	Produção	P29_B	DSC
			Extração por soxhlet

4.3.1.2. Vácuo: Verificação da presença de vazios e influência na formação de fissuras

A presença de vazios é também motivo de falha em qualquer tipo de produto polimérico. As pastas usadas na TMG são sujeitas a vácuo antes do processamento mas o processamento é

realizado em ambiente aberto, ou seja, a pasta é apenas depositada sobre o substrato à pressão atmosférica. Ao contrário de outros tipos de processamento de polímeros, aqui não há acondicionamento do material num ambiente fechado nem pressurização do material, pelo que a formação de vazios é muito provável.

Desta forma, a primeira etapa passou por verificar a presença de vazios na camada compacta do produto final. Para tal, recorreu-se à análise de couro sintético produzido em condições industriais (P27 e P39). Como se verificou a presença dos mesmos, procedeu-se então à comparação de materiais cujas pastas foram e não sujeitas a vácuo, de modo a compreender qual o papel dos vazios na formação de fissuras. Para além de avaliar o efeito do vácuo na camada compacta decidiu-se também compreender qual o papel deste na estrutura celular da camada de espuma.

A aplicação, ou não, de vácuo nas referidas camadas, permitiu obter a matriz de amostras referida na Tabela 15. Nesta encontram-se também as técnicas de caracterização utilizadas. As amostras foram todas produzidas nas mesmas condições.

Para além da influência do tipo de processamento, verificou-se, aquando da avaliação da homogeneidade por microscopia de campo claro, que o aumento da temperatura induzia o crescimento de vazios. Desta forma, e de modo a compreender se a formação de vazios se deve à decomposição de um componente da formulação, procedeu-se à produção de diversas pastas em que cada uma corresponde à composição/formulação padrão mas sem um determinado constituinte. Uma vez que não é possível produzir plastissóis sem PVC e plastificante, estes dois constituintes foram os únicos que não foram retirados da receita. A Tabela 16 resume os plastissóis analisados.

Tabela 15. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da influência da presença de vazios.

	Designação da amostra			
	1	2	3	4
Compacta (2PLDB)	com vácuo	com vácuo	sem vácuo	sem vácuo
Espuma (2FAAF)	com vácuo	sem vácuo	com vácuo	sem vácuo
Técnicas de caracterização				Resistência à flexão
				Resistência ao frio

Tabela 16. Pastas e técnicas de caracterização usadas na avaliação da influência da presença de vazios.

	Amostras				
Descrição	2PLDB (referência)	2PLDB sem pigmento	2PLDB sem E1	2PLDB sem E2	PVC + Plastificante
Técnicas de caracterização	Microscopia de campo claro (termomicroscopia)				
E1 e E2 – Estabilizantes					

4.3.1.3. Recobrimento: Avaliação da uniformidade da temperatura da máquina

Relativamente às condições de processamento, sabe-se que é o grau de gelificação de uma amostra que determina em grande parte as suas propriedades mecânicas e que este é essencialmente determinado pela temperatura.

Trançando um eixo imaginário a dividir a secção transversal da estufa, onde se produzem os materiais analisados, verifica-se que esta é simétrica no que diz respeito à circulação do ar (tanto entradas como saídas), mas apresenta um conjunto de tubagens do lado direito para a circulação do termofluido responsável pelo aquecimento do ar. Apesar das tubagens onde circula o termofluido estarem termicamente isoladas, este, à partida, não é totalmente eficiente.

É então importante avaliar se a diferença de temperatura originada pelas referidas tubagens é significativa. Numa primeira fase, procedeu-se à aplicação de fitas termofusíveis apenas sobre o papel, de modo a avaliar se há ou não um gradiente de temperaturas na máquina. As fitas termofusíveis, como o próprio nome indica, são fitas que registam a temperatura máxima a que foram expostas. Este registo não é exacto. Após a aplicação de fitas no papel procedeu-se à aplicação das mesmas na primeira camada, com o objetivo de compreender se as diferenças se refletem na temperatura que o material atinge durante o processamento. O objetivo inicial era apenas avaliar a temperatura da primeira estufa (porque a geometria das três estufas é a mesma). Por isso, a procedeu-se a colocação de fitas sobre o papel e acionou-se a passagem deste na primeira estufa. Relativamente à aplicação de fitas no polímero, apenas na primeira estufa, a tarefa complica-se. A dificuldade não está relacionada com a colocação propriamente dita, mas com a recolha da amostra à saída da primeira estufa.

Tal deve-se ao espaço reduzido, à velocidade de passagem e à temperatura a que o material sai. Desta forma, aplicaram-se as fitas no material, no início do percurso, mas nestas, só se fez a recolha após a última (terceira) estufa.

Por fim, realizou-se a recolha de uma amostra de material de recobrimento e de produto final ao longo da secção transversal e dividiu-se o mesmo em 5 partes. Cada uma das diferentes zonas foi analisada de modo a verificar se há diferenças entre elas. A amostra de recobrimento foi usada no teste de imersão em acetona e na determinação do grau de gelificação por DSC. A amostra final foi retirada de uma zona muito próxima da primeira, de modo a poder estabelecer-se a relação entre as propriedades do material no recobrimento e o seu comportamento mecânico final. A Figura 25 é uma representação esquemática do papel e amostra de napa de PVC analisada. Nela encontram-se representados os locais onde se retiraram as amostras, bem como as zonas onde se colocaram as fitas termofusíveis. A designação das amostras bem como a as técnicas de caracterização utilizadas encontram-se na Tabela 17.

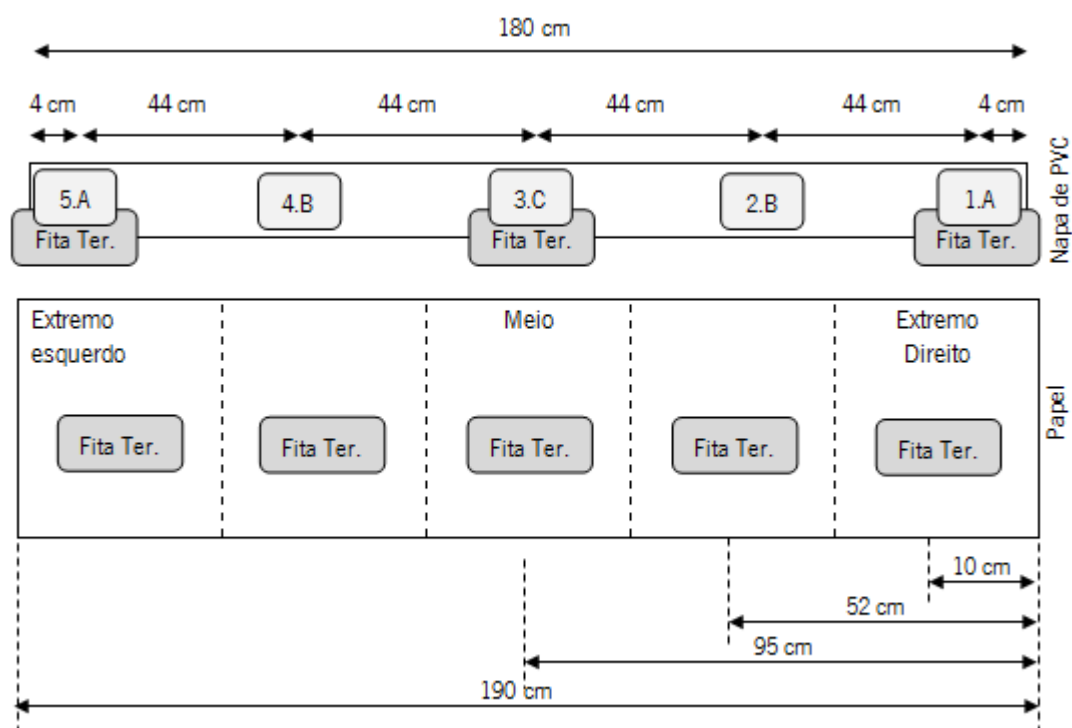


Figura 25. Representação esquemática da colocação de fitas termofusíveis e da recolha de amostras.

Tabela 17. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da uniformidade da temperatura da máquina

	Designação da amostra				
	1.A	2.B	3.C	4.B	5.A
Zona da máquina	Direita		Centro		Esquerda
Técnicas de caracterização			Imersão em acetona		
			Resistência ao frio		
			Resistência à flexão		
			DSC		

4.3.2. Avaliação da influência das matérias-primas.

De modo a estimar a influência dos componentes da formulação no tipo de falha em estudo, selecionaram-se as amostras indicadas na Tabela 18. As principais características/diferenças das amostras também podem ser aí consultadas, bem como as técnicas de caracterização utilizadas.

Tabela 18. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da influência das matérias-primas.

		D.1	D.2	D.3	D.4
		P27	P27_DIDP	P39_P	P39_B
Principais características/diferenças	Tipo de plastificante	100% Linear	70% Linear + 30% Ramificado	100% Linear	100% Linear
	Teor de plastificante	α	α	$\alpha + 11\%$	$\alpha + 11\%$
	Teor de carga	β	β	0	0
	Cor	Preto	Preto	Preto	Bege
	Teor de pigmento	γ	γ	γ	$\gamma + 10\%$
Técnicas de caracterização			Imersão em acetona		
			DSC		
			DMTA		
			Resistência ao frio		
			Resistência à flexão		

α , β e γ representam as quantidades dos compostos acima descritos

4.3.3. Avaliação da influência da ação ambiental em condições de serviço.

Em dias muito quentes, o habitáculo de um automóvel pode atingir temperaturas bastante elevadas. Para além das elevadas temperaturas, é importante simular o contacto com a pele e consequentemente com determinados compostos que esta possa apresentar como suor ou cremes hidratantes. Sendo assim, é importante avaliar qual o efeito de elevadas temperaturas e dos solventes/óleos nas propriedades do produto final.

Tal como já foi referido anteriormente, para que a reação de degradação do PVC se inicie, é necessário que seja fornecida energia à cadeia, energia que pode ser térmica.

Neste sentido, procedeu-se ao envelhecimento térmico do PVC para posterior realização de ensaios mecânicos.

Os compostos anteriormente referidos podem promover a extração do plastificante e o endurecimento da amostra. O solvente que melhor simula o contacto com estes produtos é o óleo. Após a sujeição do artigo ao óleo procedeu-se à realização de ensaios mecânicos de modo a avaliar se houve deterioração de propriedades mecânicas e qual o nível dessa mesma deterioração.

A Tabela 19 resume as amostras e técnicas de caracterização relativas a este tópico.

Tabela 19. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da influência de condições ambientais.

	Amostras		
	P39_P	P39_P_500h-100°C	P39_P_óleos
Tipo de envelhecimento	Sem envelhecimento (Padrão)	Envelhecimento térmico	Resistência aos óleos
Técnicas de caracterização		DSC	
		DMTA	
		Resistência à flexão	
		Resistência ao frio	

4.3.4. Avaliação a influência do *design* do gravado

No que diz respeito ao *design*, a gravação consiste numa redução local da espessura, resultante da deformação aplicada no material. Sabe-se que em parte das falhas a fissura se propaga pelo fundo do gravado. De modo a verificar se o gravado é realmente uma das razões do problema em questão, procedeu-se à realização de ensaios mecânicos de materiais produzidos com a mesma formulação e condições de processamento mas com gravados diferentes. A designação das amostras bem como as técnicas de caracterização utilizadas encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20. Amostras e técnicas de caracterização usadas na avaliação da influência do *design* do gravado.

	Amostras		
	A	B	C
	Gravado muito leve	Gravado leve	Gravado profundo
Técnicas de caracterização		Resistência à flexão Resistência ao frio	

4.3.5. Casos industriais: Comparação entre produtos internos e da concorrência

Para além da avaliação de cada um dos pontos anteriormente referidos, procedeu-se também à caracterização de produtos existentes no mercado.

4.3.5.1. Materiais desenvolvidos para o cumprimento da norma DBL5348.23

Nesta secção pretende-se comparar o desempenho de materiais que foram desenvolvidos com o objetivo de cumprir uma mesma norma, dos quais dois são artigos de empresas concorrentes e um é da TMG Automotive. A Tabela 21 resume as amostras analisadas e as técnicas de caracterização associadas.

Tabela 21. Amostras e técnicas de caracterização usadas na comparação de materiais criados para o cumprimento da norma DBL5348.23.

Materiais criados para o cumprimento da norma DBL5348.23.			
	X	Y	P27
Tipo de artigo	Concorrência	Concorrência	Interno
Técnicas de caracterização	Imersão em acetona		
	DSC		
	Microscopia de campo claro		
	DMTA		
	Resistência ao frio		
	Resistência à flexão		
	Volatilidade		

4.3.5.2. Materiais com fissuras originadas em serviço

Nesta secção pretende-se analisar dois materiais com fissuras originadas em serviço, em que um deles é da TMG Automotive e outro é da concorrência. A título comparativo também se inclui nesta análise outro material da concorrência que, segundo a informação recebida, é a amostra original do produto fissurado, ou seja, material não usado. A Tabela 22 resume as amostras analisadas e as técnicas de caracterização associadas.

Tabela 22. Amostras e técnicas de caracterização usadas na comparação de materiais com fissuras originadas em serviço.

Materiais com fissuras originadas em serviço			
	P29	X_crack	X_ref
Tipo de artigo	Interno	Concorrência	Concorrência
Técnicas de caracterização	Imersão em acetona		
	DSC		
	Microscopia de campo claro		
	DMTA		
	Resistência ao frio		
	Resistência à flexão		

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Avaliação das condições de processamento

5.1.1. Mistura: Avaliação da homogeneidade

Na Figura 26, estão presentes as imagens resultantes da análise microscópica dos plastissóis.

A comparação entre o plastissol produzido em laboratório e o produzido em condições industriais permite verificar que não há diferenças significativas entre ambos os procedimentos e que nenhum deles é eficiente ao ponto de garantir uma mistura homogénea. De facto, à temperatura de 30°C o plastissol apresenta aglomerados de partículas de PVC de dimensões variadas. Como seria de esperar, o aumento de temperatura e a consequente indução dos processos de gelificação e fusão não surtiram efeitos positivos na homogeneidade. Note-se que, à temperatura de 110°C as partículas de PVC já não apresentam uma delimitação bem definida, ou seja, já se iniciou a gelificação, mas mesmo assim são visíveis zonas mais claras. Julga-se que estas zonas correspondem a zonas isentas de pigmento, em que a concentração de PVC é superior. Durante a observação do ensaio, visualizou-se a entrada de compostos líquidos, à partida plastificante, em algumas partículas de PVC pelo que não é possível afirmar se as referidas zonas são compostas apenas por PVC ou por PVC e algum plastificante.

Verifica-se que o aumento de temperatura induz a formação de bolhas de ar mas este tópico será abordado na secção seguinte.

O termograma de DSC relativo às amostras da camada compacta do P29_B pode ser consultado na Figura 27. A análise deste permitiu detetar a Tg do PVC ($\approx 80^\circ\text{C}$) em duas das amostras, ou seja, verificou-se heterogeneidade no material. Relativamente aos restantes constituintes da formulação, nenhum deles foi detetado.

Os resultados relativos à distribuição de plastificante encontram-se na Tabela 23. Tendo em atenção que este método promove apenas a extração do plastificante, e que a quantidade de plastificante perdido é proporcional à quantidade de plastificante presente na formulação, a obtenção de valores de perda de massa muito próximos significa que a perda de plastificante foi semelhante e consequentemente a distribuição de plastificante é uniforme.

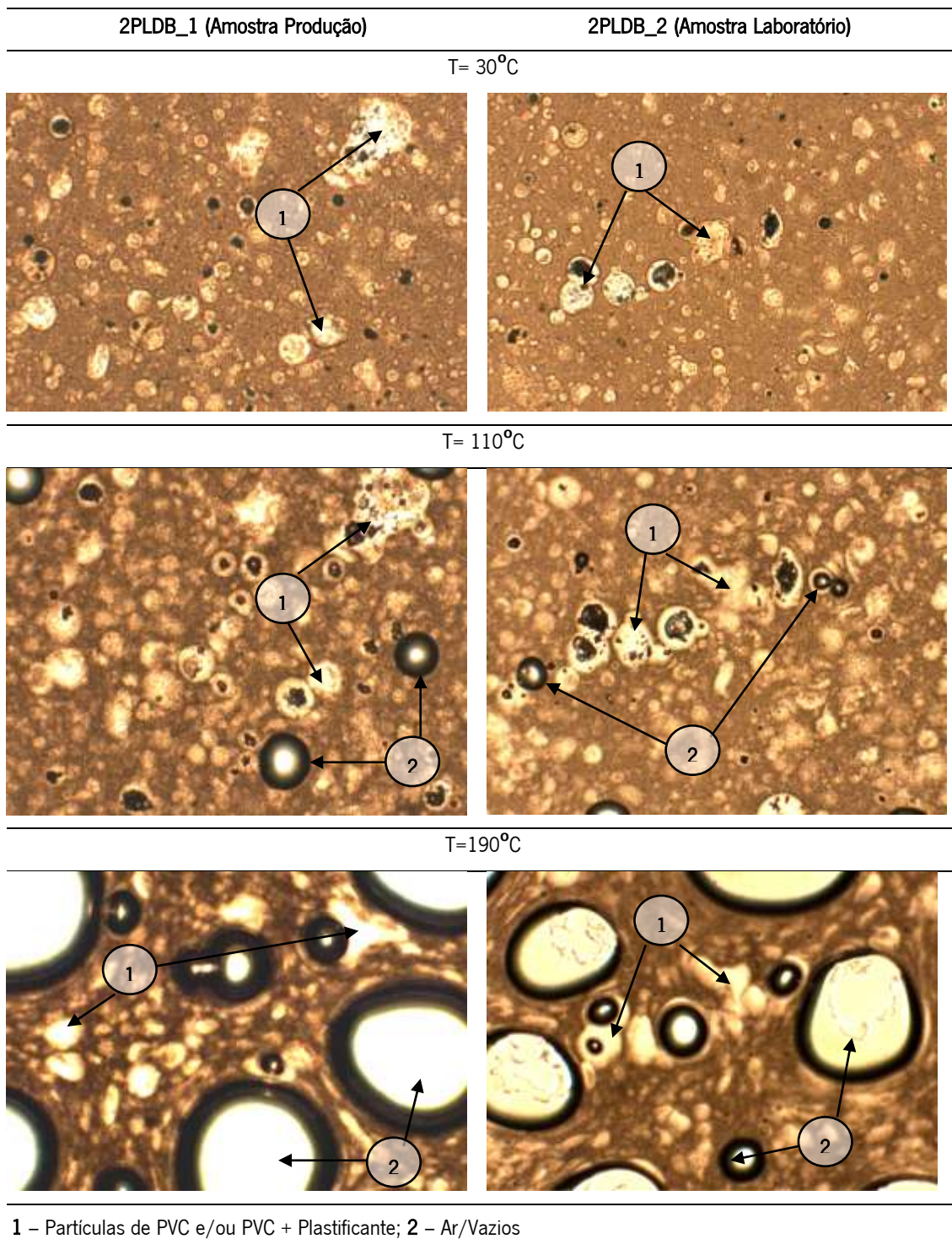


Figura 26. Sequência de imagens do processo de gelificação das amostras 2PLDB_1 e 2PLDB_2 resultantes da análise microscópica

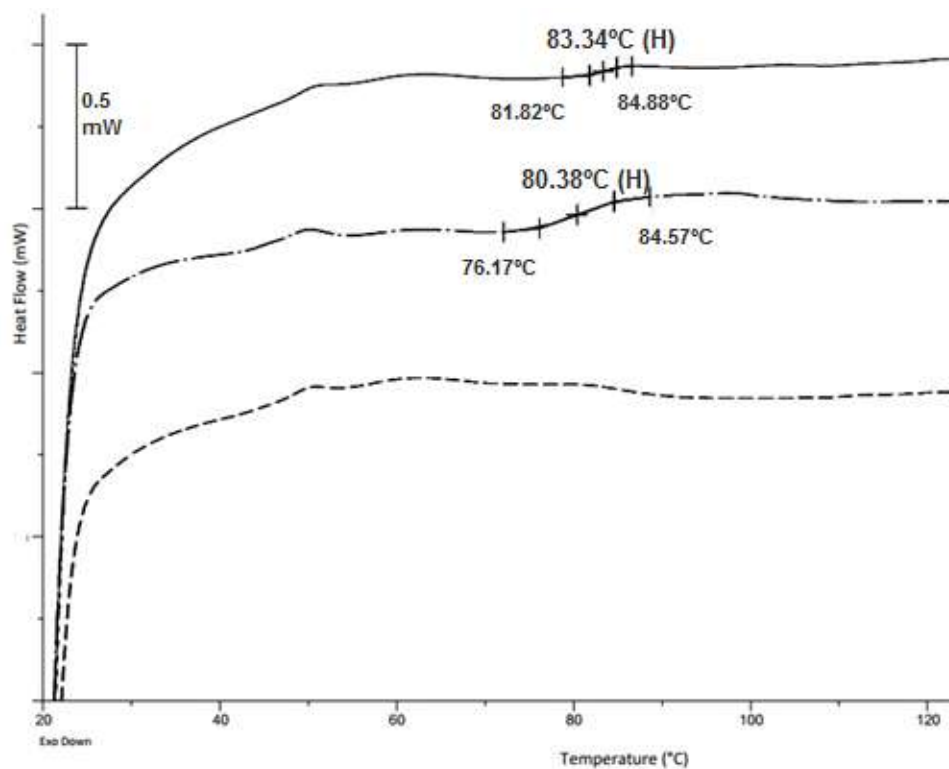


Figura 27. Termogramas de DSC da camada compacta de P29_B.

Tabela 23. Resultados do ensaio de extração por soxhlet.

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)
1	1.57485	0.89793	42.98%
2	1.86437	1.08329	41.90%
3	1.84462	1.07408	41.77%
4	1.64678	0.95958	41.73%
5	1.58094	0.91981	42.39%
6	1.59124	0.92674	41.76%

5.1.2. Vácuo: verificação da presença de vazios e influência na formação de fissuras.

As imagens resultantes da análise microscópica das amostras P39 e P27, em secção, encontram-se na Figura 28, onde a presença de vazios é evidente.

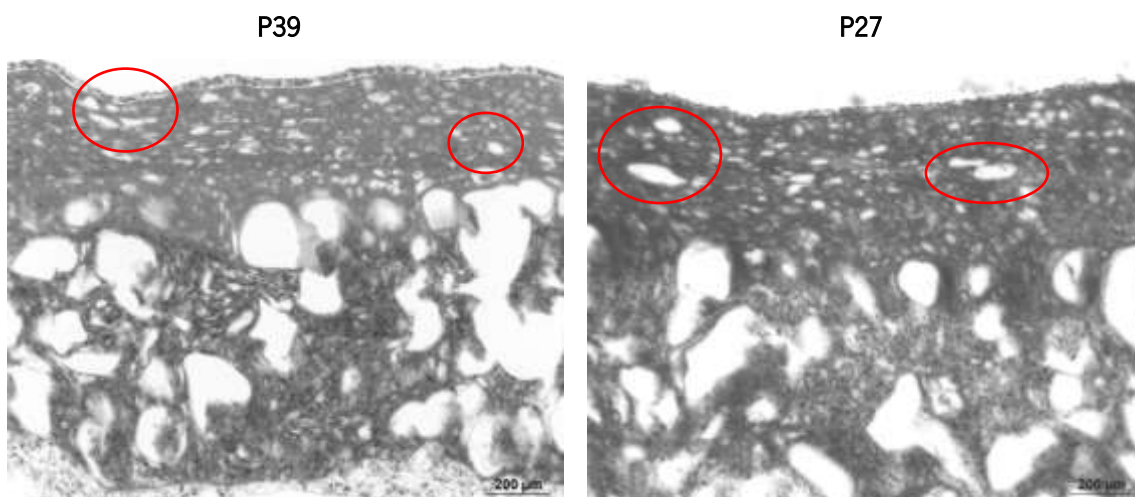


Figura 28. Observação microscópica das amostras P39 e P27.

Os resultados relativos ao ensaio de resistência ao frio encontram-se na Tabela 24. Os resultados obtidos são muito semelhantes pelo que não são conclusivos.

A Tabela 25 expõe os resultados da resistência à flexão. A -10°C , não se verificam quaisquer diferenças nos resultados. A -20°C , as diferenças não são acentuadas mas revelam uma tendência. Tal como seria de esperar, as amostras sem vácuo na camada compacta apresentam fissuras de grau superior sendo que os provetes sem vácuo em ambas as camadas ostentam os piores resultados.

A análise da secção transversal das amostras de teste (Figura 29) permitem verificar que, mesmo as amostras produzidas com as pastas que foram acondicionadas, apresentam bolhas de ar, o que parece indicar que a presença de vazios não resulta apenas do processo de mistura. As imagens apresentam uma ampliação de 4x e foram obtidas através do Microscópio Nikon SMZ-2T.

Tabela 24. Resultados da resistência ao frio das amostras 1, 2, 3 e 4.

			Amostra			
			1	2	3	4
			Compacta c/ vácuo		Compacta s/ vácuo	
			Esp. c/ vácuo	Esp. s/ vácuo	Esp. c/ vácuo	Esp. s/ vácuo
Resistência ao frio	-30°C	L	1	1	0	1
		T	1	1	1	1
	-40°C	L	3	3	2	2
		T	3	3	3	3

Tabela 25. Resultados da resistência à flexão das amostras 1, 2, 3 e 4.

				Amostra			
				1	2	3	4
				Compacta c/ vácuo		Compacta s/ vácuo	
				Esp. c/ vácuo	Esp. s/ vácuo	Esp. c/ vácuo	Esp. s/ vácuo
Resistência à flexão	-10°C 10 000 ciclos	L		0	0	0	0
				0	0	0	0
		T		0	0	0	0
				0	0	0	0
	-20°C 10 000 ciclos	L		0	0	0	3
				2	2	0	4
		T		2	2	3	0
				2	5	3	3

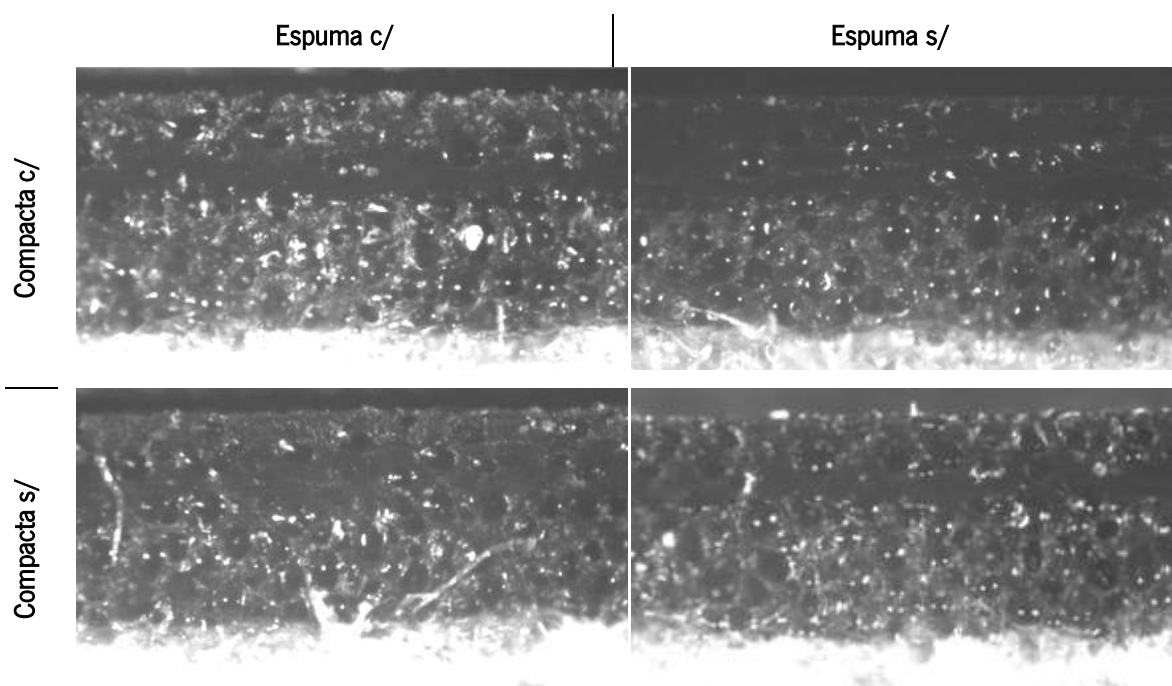


Figura 29. Amostras 1, 2, 3 e 4 em secção.

As imagens relativas à microscopia ótica dos plastissóis com a formulação padrão e formulação alterada encontram-se na Figura 30. A referência das amostras bem como as condições do ensaio também podem ser aí consultadas.

A análise destas permite verificar que o aumento de temperatura induz a formação/ crescimento de bolhas de ar. A amostra sem pigmento aparenta ser mais homogênea que as

restantes, principalmente à temperatura de 190°C. Tal é um indicador que o pigmento não está uniformemente disperso pelo que as manchas brancas visíveis nas restantes amostras (T=190°C) correspondem a zonas isentas de pigmento em que a concentração de PVC e plastificante é superior. Ao contrário do que seria de esperar, a formação de bolhas de ar ocorre mesmo para a amostra que só contém PVC e plastificante pelo que os estabilizantes não são responsáveis pelo aparecimento destas, como se pensou inicialmente.

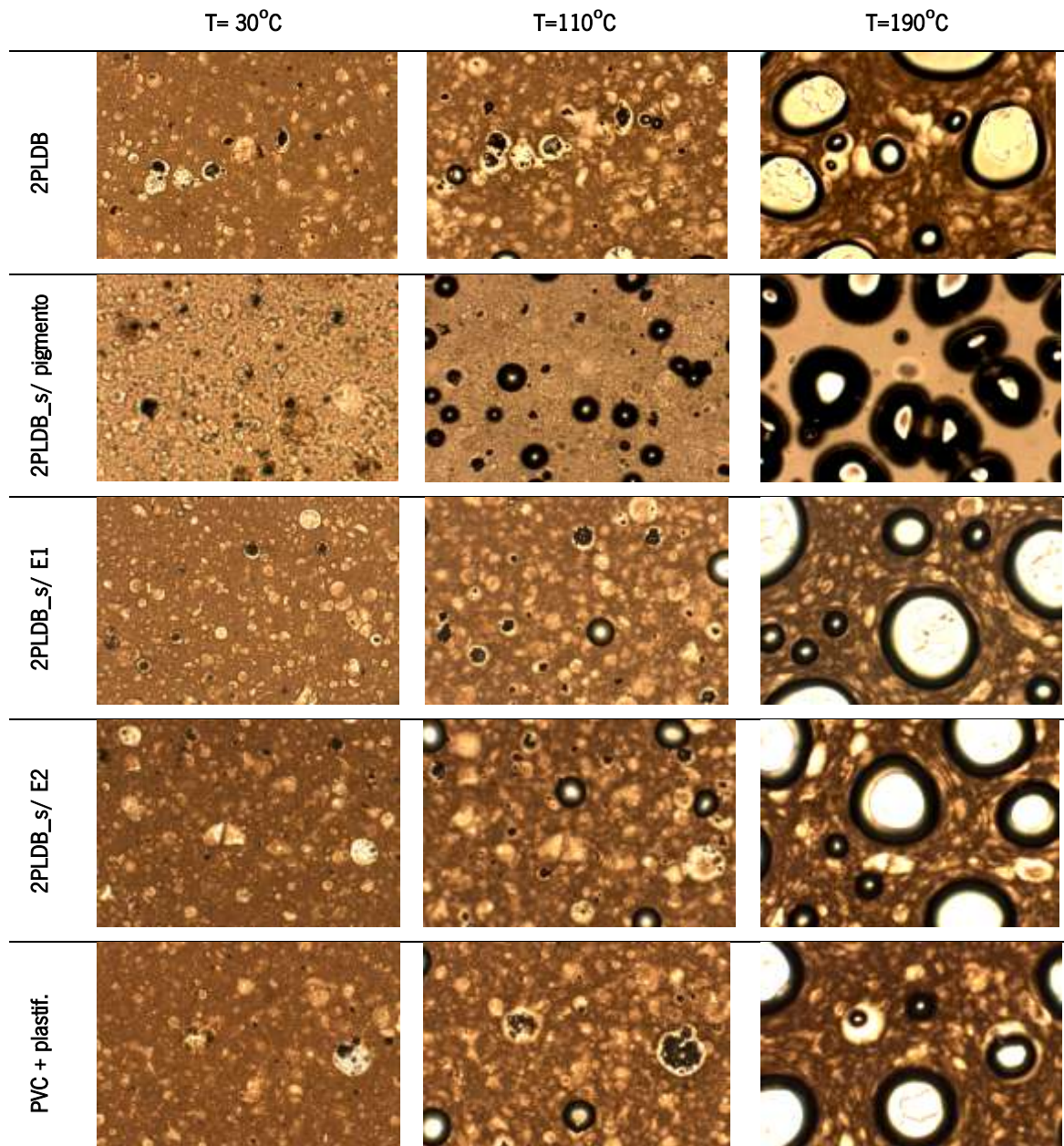


Figura 30. Sequência de imagens do processo de gelificação resultantes da termomicroscopia de pastas.

5.1.3. Recobrimento: Avaliação da uniformidade da temperatura da máquina

As temperaturas registadas nas fitas termofusíveis colocadas no papel após a passagem na 1ª estufa e colocadas na camada compacta após a passagem nas 3 estufas, podem ser consultadas na Figura 31.

A análise da figura permite verificar que não há uma temperatura uniforme na máquina. O lado direito é local em que as temperaturas são superiores, sendo que na extremidade, a fita termofusível chega a alcançar os 210°C após a passagem na primeira estufa. No lado oposto, do lado esquerdo ao meio, as fitas apresentam um aspeto muito semelhante, o que indica que as temperaturas dessas mesmas zonas serão, à partida também semelhantes. A zona intermédia entre a extremidade direita e o meio ostenta uma temperatura ligeiramente superior ao meio, pois a área “queimada”, naquele intervalo de temperatura é superior. As fitas aplicadas no material também ilustram a diferença de temperatura da máquina. O aspeto das fitas termofusíveis, usadas nos dois procedimentos, pode ser consultado no anexo I e II.

Esta diferença de temperaturas resulta da estrutura da máquina, tal como referido anteriormente (secção 5.1.3 - *Recobrimento: Avaliação da uniformidade da temperatura da máquina*).

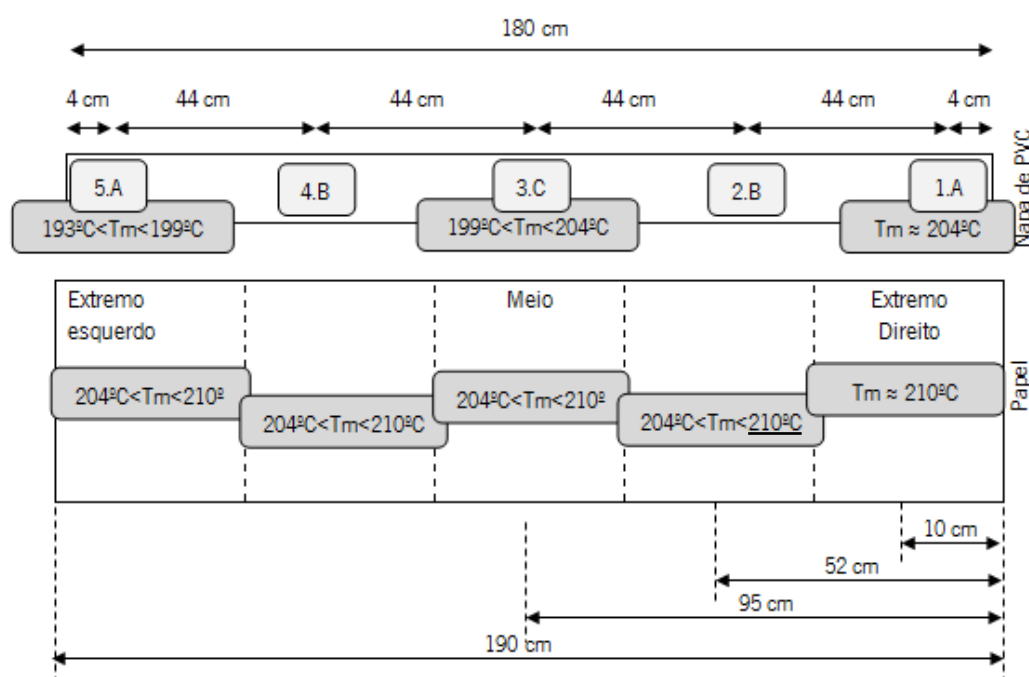


Figura 31. Representação esquemática dos resultados obtidos nas fitas termofusíveis.

A Figura 32 ilustra o estado dos provetes referentes às cinco zonas analisadas após a exposição à acetona durante 45 min. Nenhuma das amostras apresenta um grau de gelificação capaz de provocar a desintegração total do PVC. Tal como já foi referido na secção 4.2.8. *Imersão em acetona*, este teste não permite uma determinação quantitativa do grau de gelificação.

O grau de gelificação correspondente a cada amostra encontra-se na Tabela 26. O respetivo termograma pode ser consultado na Figura 33. Os resultados aí apresentados mostram que a diferença de temperatura da máquina reflete-se numa temperatura de massa e grau de gelificação diferentes ao longo da secção transversal. Comprovou-se que do lado direito da máquina a temperatura é superior.



Figura 32. Amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A após o ensaio de imersão em acetona

Tabela 26. Temperatura de massa e grau de gelificação das amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A.

	1.A	2.B	3.C	4.B	5.A
	Direito		Meio		Esquerdo
Tm (°C)	—	198.68	187.01	192.53	192.85
% Gelificação	100	99.77	93.66	98.70	97.51

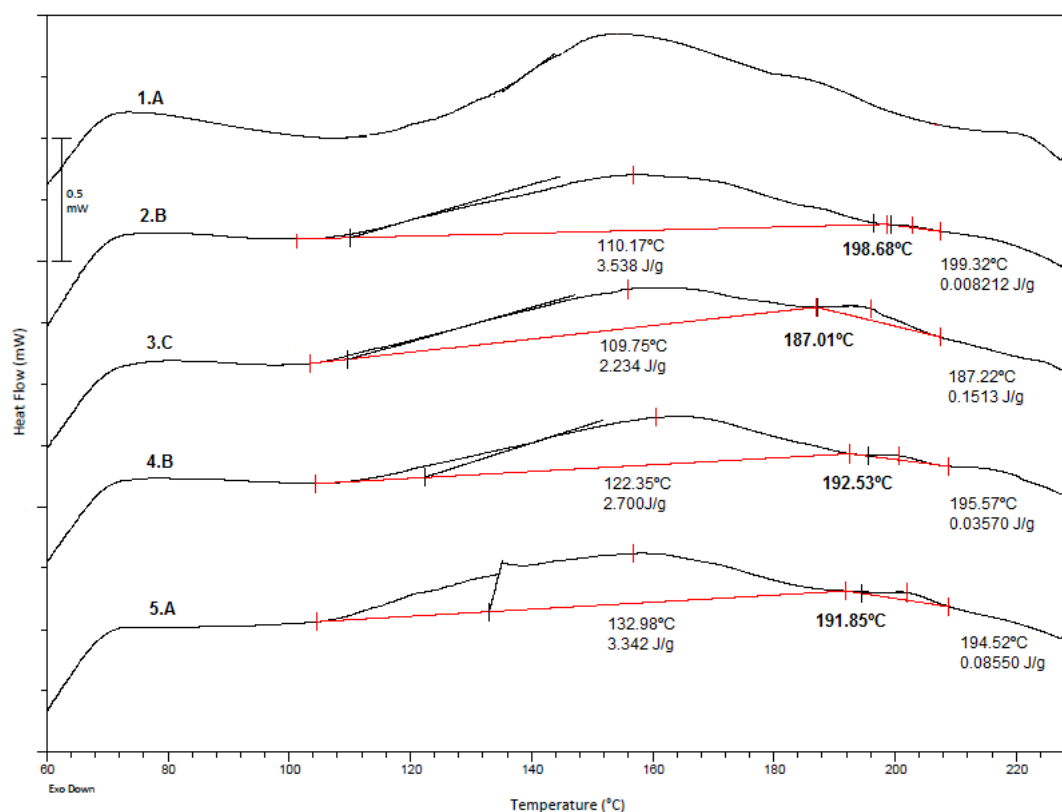


Figura 33. Termograma das amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A.

Os termogramas relativos ao ensaio de DSC para a determinação da Tg encontram-se na Figura 34. A análise deste permite verificar que os valores da Tg são muito próximos sendo que não é possível estabelecer uma relação entre a Tg e o grau de gelificação.

Os resultados relativos ao ensaio da resistência ao frio, realizados às temperaturas de -30oC e -40oC, encontram-se na Tabela 27. A análise destes permitiu verificar que, a -30oC, só as extremidades não apresentam quaisquer fissuras. Já a -40°C, é a zona 3.C que exhibe melhores resultados. A zona que ostenta maior fragilidade a esta temperatura é a 2.B pois dela resultam fissuras visíveis a olho nu. A título exemplificativo, a Figura 35 ilustra a diferença entre os graus 2 e 3.

Os resultados relativos ao ensaio de resistência à flexão podem ser consultados na

Tabela 28. Os resultados obtidos dividem a amostra em duas zonas distintas em que o lado direito e centro apresentam fissuras e o lado esquerdo não. Neste ensaio há também maior homogeneidade de resultados.

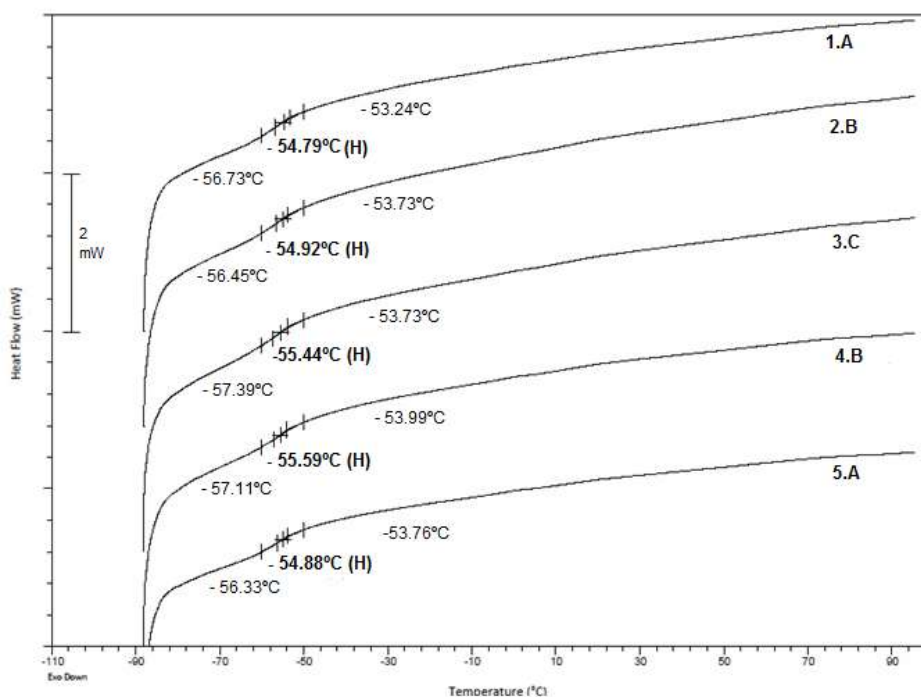


Figura 34. Termograma das amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A.

Tabela 27. Resultados da resistência ao frio das amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A.

			Amostra				
			1.A	2.B	3.C	4.B	5.A
			Direito		Meio		Esquerdo
Resistência ao frio	-30°C	L	0	0	0	0	0
		T	0	1	1	1	0
	-40°C	L	2	3	0	2	1
		T	2	3	1	3	3

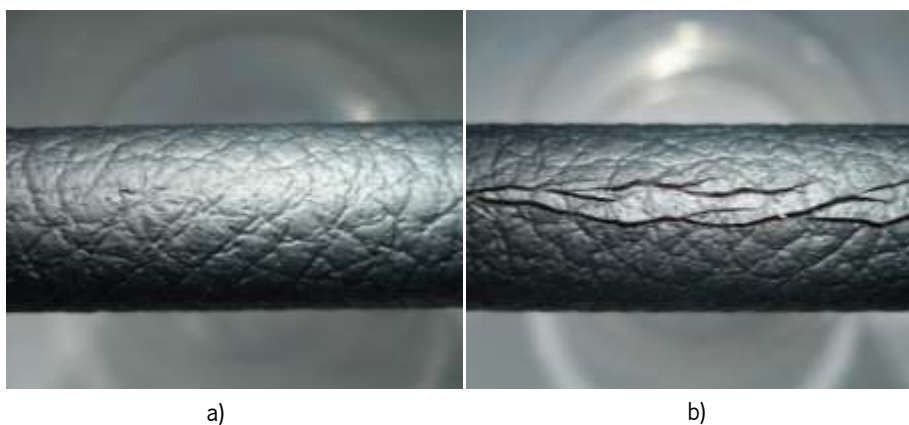


Figura 35. Exemplo do estado das amostras após a resistência ao frio a -40°C; a) provete com grau 2; b) provete com grau 3.

Tabela 28. Resultados da resistência à flexão das amostras 1.A, 2.B, 3.C, 4.B e 5.A.

			Amostra				
			1.A	2.B	3.C	4.B	5.A
			Direito		Meio		Esquerdo
Resistência à flexão	-20°C 10 000 ciclos	L	3	4	3	2	0
			3	4	4	2	2
		T	3	3	3	2	2
			3	3	0	2	2

A análise dos resultados pode induzir uma conclusão errada do problema. Veja-se que, nos fundamentos teóricos, foi referido que neste tipo de produtos pretende-se que o material atinja a gelificação total. Tendo em consideração apenas esta referência, esperar-se-ia que as amostras 1.A e 2.B apresentassem o melhor desempenho. No entanto, é necessário ter em atenção que o material analisado no DSC só foi sujeito a uma das etapas do processo, o recobrimento, ou seja, até chegar ao produto final o material ainda foi sujeito a mais dois ciclos térmicos: lacagem e gravação. Nestes últimos, atingem temperaturas na ordem dos 130°C e 190°C, respetivamente. Assim sendo, é provável que o material que já tenha atingido a totalidade da gelificação na primeira etapa, tenda a degradar ao longo das etapas seguintes. Por outro lado, a zona 3.C, é a que apresenta um grau de gelificação inferior e mesmo assim os resultados não são favoráveis. Veja-se que as diferenças de graus de gelificação referidas são pequenas. Todos os materiais apresentam graus de gelificação acima dos 90%, o que é um indicador de uma janela de processamento estreita para a obtenção de materiais com as melhores propriedades mecânicas.

5.2. Avaliação da influência das matérias-primas

Mesmo sabendo que os materiais foram produzidos sob as mesmas condições e retirados do mesmo lado, procedeu-se ao teste da imersão em acetona de modo a verificar se há diferenças no grau de gelificação. A Figura 36 ilustra o estado das amostras após 45 minutos de exposição à acetona. Em nenhuma das amostras há desintegração do PVC.

Os termogramas de DSC encontram-se na Figura 37. A análise destes permite verificar que os valores da Tg são bastante próximos, à exceção do P27_didp que apresenta uma Tg de -46,56°C, representando assim o valor mais alto.



Figura 36. Provetes referentes às amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B, respectivamente, após imersão em acetona.

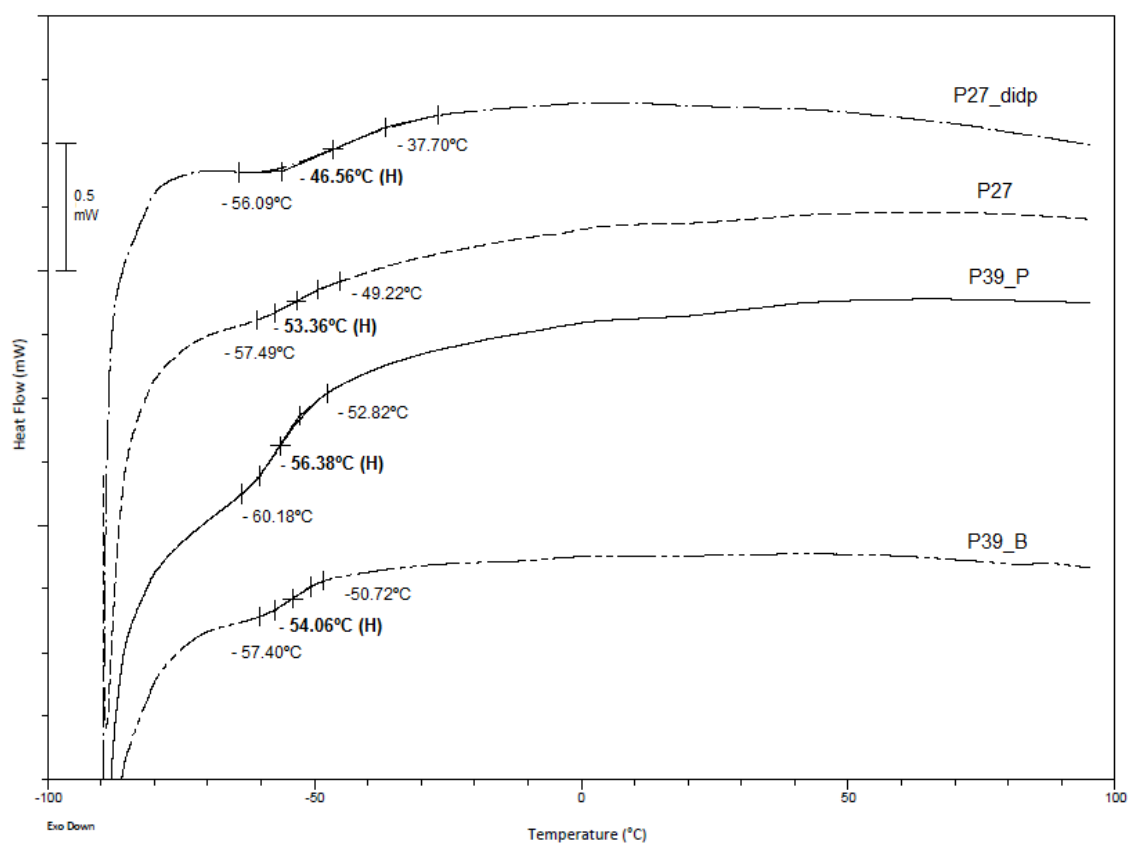


Figura 37. Termograma de DSC das amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B.

A Figura 38 ilustra o módulo elástico e $\tan \delta$ relativos ao ensaio de DMTA. O módulo plástico pode ser consultado no anexo III. Tal como já foi referido anteriormente, o módulo elástico representa a quantidade de energia que o material armazena sendo este um indicador

da rigidez do material; o módulo plástico representa a capacidade do material dissipar energia sob a forma de calor, enquanto a $\tan \delta$ consiste numa relação entre ambos e esta é vulgarmente designada fator de amortecimento. Assim, a análise destes resultados concentrou-se essencialmente no módulo elástico e na $\tan \delta$, pois importa saber o quão rígido é o polímero e qual a relação entre o módulo elástico ou plástico, porque mais importante do que saber qual a energia que armazena ou dissipa cada material é saber qual a relação entre elas.

Assim sendo, considera-se que idealmente o material deve apresentar baixo módulo elástico e $\tan \delta$ elevada (mas não superior a 1).

É necessário lembrar que, não há uma T_g exata para cada produto, mas sim uma região de transição vítrea que, neste caso, devido à presença de plastificantes, é ampla. Partindo destes princípios, procedeu-se à análise dos resultados.

À temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) e de acordo com as cinco regiões do comportamento viscoelástico, nenhum dos produtos se encontra na região de transição vítrea pelo que, à partida, quando solicitados a esta temperatura a formação de fissuras não deverá ser expectável.

A -10°C , os módulos elásticos são todos muito semelhantes. Relativamente ao fator de amortecimento é o P27 que tem um menor valor e logo uma menor capacidade de dissipar o que armazena.

A -20°C , verifica-se que o P27_didp, o P27 e o P39_B têm módulos elásticos muito semelhantes pelo que é o valor da $\tan \delta$ o responsável pela diferença de comportamento destes materiais. Entre eles, o P27 é o que apresenta o valor mais baixo, seguido do P39_B e P27_didp. A tendência para a formação de fissuras segue assim esta mesma ordem. Espera-se que o P39_P apresente o melhor comportamento relativamente aos restantes materiais.

À temperatura de -30°C , o P27_didp e o P39_B são os que ostentam maior rigidez. De entre eles, é o P39_B que tem menor capacidade de dissipar a energia que armazena. Apesar de apresentar um módulo elástico ligeiramente inferior, o P27, a esta temperatura, tem o mesmo valor que o P39_B. Mais uma vez, espera-se que o P39_P seja o material com melhores propriedades. De salientar que, apesar destas distinções, na prática, a esta temperatura, os valores dos módulos elásticos já se encontra na região de transição vítrea, pelo que é expectável que todos os materiais exibam fissuras.

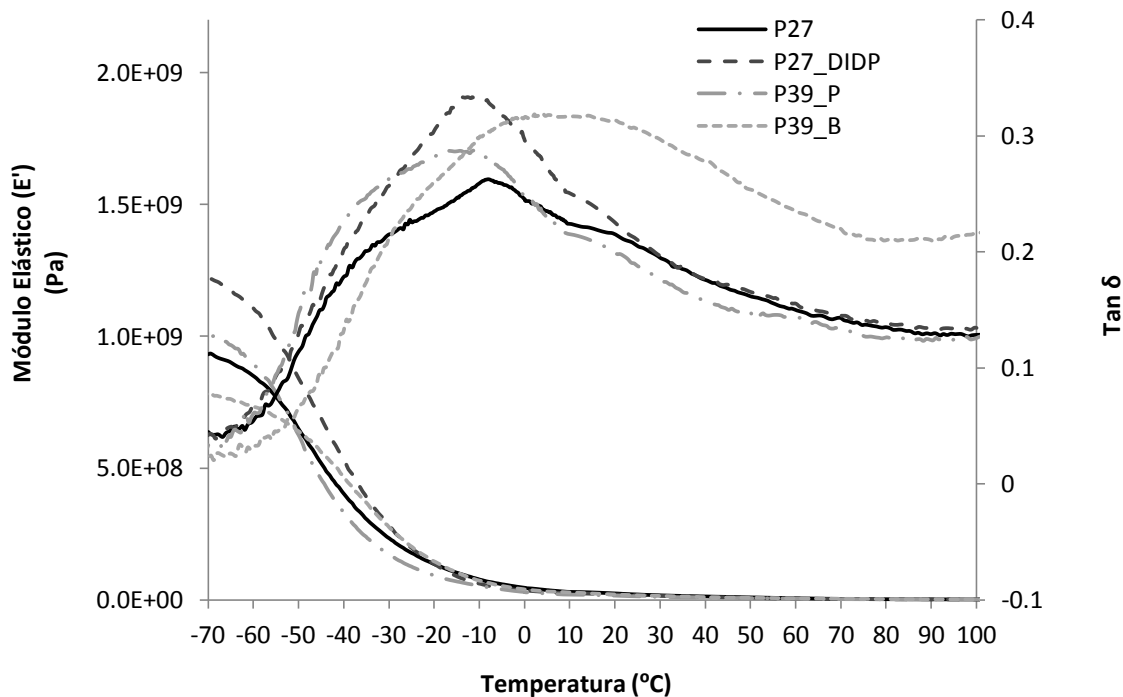


Figura 38. Módulo elástico (E') e $\tan \delta$ das amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B.

A Tabela 29 ilustra os resultados da resistência ao frio a -30°C e a -40°C . A -30°C só P27 é que apresenta pequenas fendas. A -40°C , no sentido transversal, todos os materiais apresentam fendas visíveis a olho nu; já no sentido longitudinal, é o P27 que apresenta fissuras de grau superior enquanto o P39_P ostenta o melhor resultado, pois não apresenta qualquer tipo de fissura. Os resultados obtidos não são muito expressivos.

Os resultados da resistência à flexão às diferentes temperaturas testadas encontram-se na Tabela 30.

À temperatura ambiente e a -10°C , nenhum dos materiais apresenta fissuras no PVC. A -20°C , o P27 e o P39_B são os materiais que apresentam mais fissuras. O P39_P exibe um grau 4, mas todas as outras amostras apresentam grau 0 o que é um possível indicador de heterogeneidade na amostra. A -30°C , todas as amostras apresentam fissuras.

De um modo geral os resultados da resistência à flexão corroboram os resultados obtidos no ensaio de DMTA.

Verifica-se que em materiais não sujeitos ao envelhecimento, o uso de DIDP melhora ligeiramente o desempenho do material face ao uso do plastificante linear. Relativamente ao

pigmento, que acaba por ser também uma carga, verifica-se que o uso de uma maior quantidade deste piora os resultados mecânicos, tal como pode ser comprovado pela comparação do P39_P com o P39_B. A comparação entre o P39_P e o P27 comprova que a eliminação da carga e o aumento do teor de plastificante melhoram o desempenho do produto.

Tabela 29. Resultados da resistência ao frio das amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B.

			Amostra			
			P39_P	P39_B	P27_vda	P27_didp
Resistência ao frio	-30°C	L	0	0	0	0
		T	0	0	1	0
	-40°C	L	0	2	3	2
		T	3	3	3	3

Tabela 30. Resultados da resistência à flexão das amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B.

			Amostra							
			P39_P		P39_B		P27_vda		P27_didp	
Resistência à flexão	Tamb 100 000 Ciclos	L	0	0	0	0	0	0	1	1
		T	0	0	0	0	0	0	1	1
	T= -10°C 10 000 Ciclos	L	0	0	0	0	0	0	1	1
		T	0	0	0	0	0	0	1	1
	T= -20°C 10 000 Ciclos	L	0	0	3	2	0	3	1	3
		T	0	4	0	2	2	3	1	1
	T= -30°C 10 000 Ciclos	L	5	5	5	5	5	5	5	5
		T	5	5	5	5	5	4	3	5

5.3. Avaliação da influência da ação ambiental em condições de serviço

A amostra em análise, P39_P, é a mesma avaliada na secção 5.2. - *Avaliação da influência das matérias-primas*, pelo que já se verificou que não ocorre desintegração do PVC após imersão em acetona.

A Figura 39 ilustra os termogramas relativos às amostras P39_P, P39_P_500h-100°C e P39_P_óleos. Os valores da Tg da amostra P39_P e P39_500H-100°C são muito semelhantes.

Já a ação simultânea do óleo e temperatura induz diferenças significativas nos termogramas, sendo que passam a ser visíveis dois Tg's. Tal pode ser um indicador de que parte do material não foi afetado enquanto outro sofreu extração de plastificante.

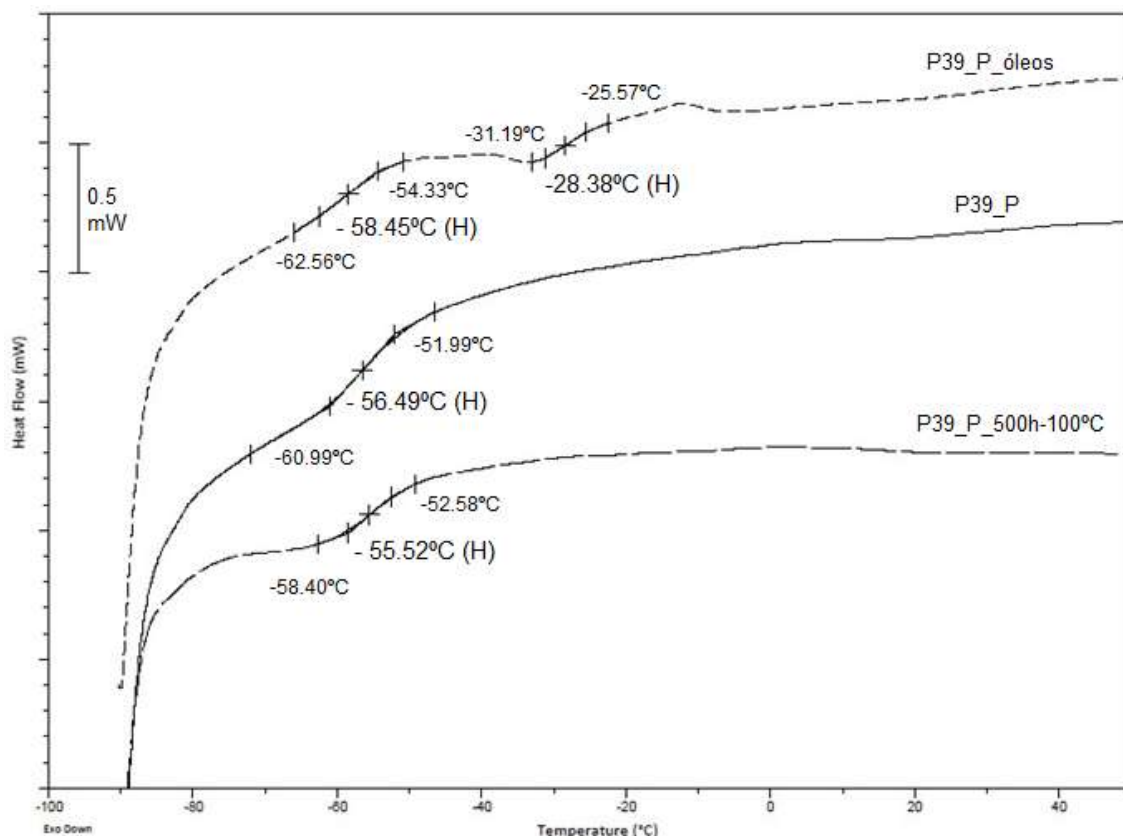


Figura 39. Termograma de DSC das amostras P39_P, P39_P_500h-100°C e P39_P_óleos.

Os resultados do ensaio de DMTA encontram-se expostos na Figura 40. O módulo plástico pode ser consultado no anexo IV.

A análise do gráfico permite verificar que a exposição simultânea ao óleo e a temperaturas elevadas induz um aumento no módulo elástico e consequentemente um aumento da rigidez do material comparativamente à amostra original. Relativamente à $\tan \delta$, há uma deslocação do pico para temperaturas superiores, ou seja, à temperatura ambiente o material já se encontra na região de transição vítrea. De salientar ainda que, a temperaturas negativas, como por exemplo, -10°C, deu-se uma redução significativa do valor da $\tan \delta$ o que corresponde a uma redução do fator de amortecimento. Ou seja, a energia que o material armazena durante

a solicitação é bastante superior à que consegue dissipar. Desta forma, espera-se que, sob estas condições, o material tenha maior propensão à formação de fissuras.

Ao contrário do que seria de esperar, a exposição do material à temperatura de 100°C durante 500h não conduz a um aumento da rigidez mas sim à diminuição desta, uma vez que originou uma redução do módulo elástico. No que diz respeito à $\tan \delta$, deu-se um aumento desta, pelo que a razão entre a capacidade de dissipar e armazenar energia aumentou.

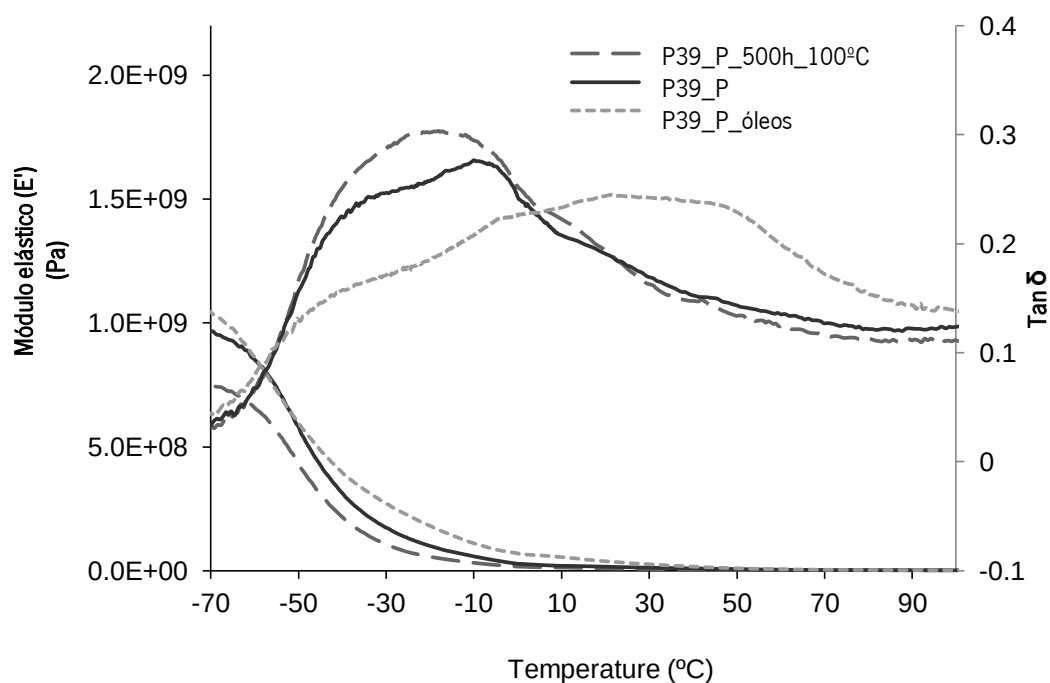


Figura 40. Módulo elástico (E') e $\tan \delta$ das amostras P39_P, P39_P_500h-100°C e P39_P_óleos.

A Tabela 31 ilustra os resultados relativos ao ensaio de resistência à flexão.

Relativamente à amostra P39_P_óleos, e sempre comparativamente à amostra padrão, verifica-se que à temperatura ambiente e a -10°C só a amostra P39_P_óleos já apresenta fissuras, sendo que esta última, a partir dos -10°C, já apresenta grau 5 em todas as amostras. A -20°C verifica-se que uma das quatro amostras padrão apresenta fissuras e a -30°C todas as amostra apresentam grau 5.

No que diz respeito à amostra P39_P_500h-100°C, verifica-se que a partir dos -20°C apresenta fissuras. Os graus das fissuras encontram-se num patamar intermédio relativamente à amostra P39_P (padrão) e P39_P_óleos.

Os resultados da resistência à flexão corroboram apenas os resultados relativos à amostra padrão e P39_P_óleos. Os resultados referentes à amostra P39_P_500h-100°C são contraditórios. Note-se que segundo o gráfico de DMTA, após o envelhecimento há uma melhoria das propriedades. Os resultados relativos à resistência à flexão contrariam isso mesmo.

Geralmente, o ensaio de resistência ao frio, não é realizado em materiais não virgens, mas tendo em consideração a incoerência entre os resultados anteriormente referidos procedeu-se ao teste das amostras envelhecidas. Os resultados mostram a redução do desempenho mecânico do material após o envelhecimento, Tabela 32

Tabela 31. Resultados da resistência à flexão das amostras P39_P, P39_P_500h-100°C e P39_P_óleos.

			Amostra					
			P39_P		P39_P_500h-100°C		P39_P_óleos	
Resistência à flexão	Tamb	L	0	0	0	0	3	3
	100 000 Ciclos	T	0	0	0	0	3	3
	-10°C	L	0	0	0	0	5	5
	10 000 Ciclos	T	0	0	0	0	5	5
	-20°C	L	0	0	3	3	5	5
	10 000 Ciclos	T	0	4	3	3	5	5
	-30°C	L	5	5	5	5	—	—
	10 000 Ciclos	T	5	5	5	5	—	—

Tabela 32. Resultados da resistência ao frio das amostras P39_P e P39_P_500h-100°C..

			Amostra	
			P39_P	P39_P_500h-100°C
Resistência ao frio	-30°C	L	0	1
		T	0	1
	-40°C	L	0	2
		T	3	3

A comparação entre a amostra P39_P_500h-100°C e a amostra P39_P_óleos permite verificar que as condições a que foi sujeita a amostra P39_P_óleos (tempo/ temperatura) são mais agressivas que aquelas em que foi envelhecida a amostra P39_P_500h-100°C.

5.4. Avaliação da influência do *design* do gravado

A Figura 41 ilustra os três gravados testados. Nela é visível que o gravado A e B são muito semelhantes sendo que o A é ligeiramente mais suave que o B. Já o gravado C é, visivelmente, o mais profundo.

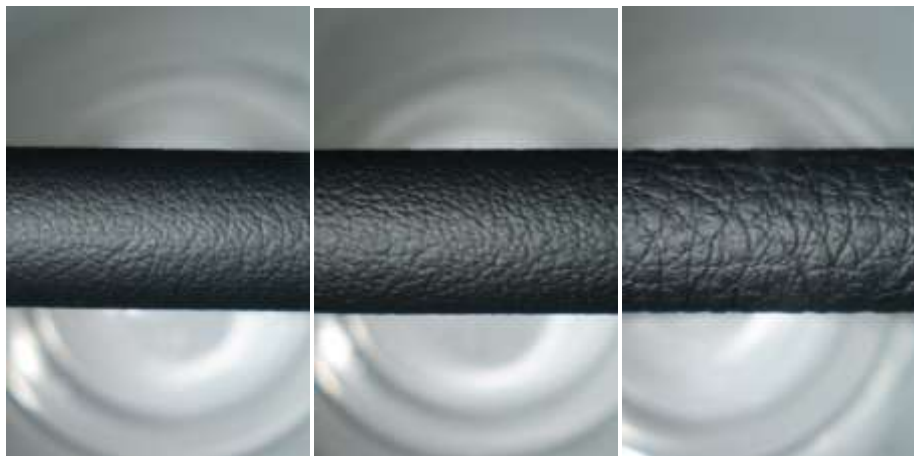


Figura 41. Gravado A, B e C.

Os resultados da resistência ao frio a -30°C e a -40°C estão expressos na Tabela 33. A análise destes permite verificar que à temperatura de -30°C os materiais com os designs A e B não apresentam quaisquer fissuras enquanto os provetes com o gravado C só apresenta um provete sem fendas, tendo as restantes fissuras de grau 2. A -40°C , todos os provetes apresentam fissuras, exceto um provete com o gravado A. Tal como a -30°C , é o gravado C que exibe piores resultados, pois é o único que ostenta grau 3, ou seja, é o único em que as fendas são visíveis à vista desarmada (Figura 42).

Os resultados relativos à resistência à flexão, Tabela 34 a -20°C corroboram os resultados da resistência ao frio. Assim, para o mesmo material, obtêm-se diferentes resultados consoante o tipo de gravado, sendo que os gravados mais profundos/vincados contribuem de uma forma mais evidente para formação de fissuras. A -30°C , todas as amostras apresentam fissuras de grau 5, pelo que não há distinção entre elas.

Tabela 33. Resultados da resistência ao frio das amostras A, B e C.

		Amostra		
		A	B	C
		Muito leve	Leve	Normal
Resistência ao frio	-30°C	L	1	1
			1	2
		T	1	2
			1	2
	-40°C	L	1	2
			2	2
		T	2	3
			2	3



Figura 42. Fissuras visíveis no provete com o gravado C após o ensaio de resistência ao frio a -40°C.

Tabela 34. Resultados do ensaio de resistência à flexão das amostras A, B, C.

		Amostra		
		A	B	C
Resistência à flexão	-20°C 10 000 ciclos	L	0	5
			0	3
		T	0	3
			0	5
	-30°C 10 000 ciclos	L	5	5
			5	5
		T	5	5
			5	5

5.5. Casos industriais: comparação entre produtos internos e da concorrência

De acordo como os resultados que foram apresentados nos capítulos anteriores, sabe-se que fatores como homogeneidade, grau de gelificação, formulação, condições de serviço e *design* do gravado têm influência na formação de fissuras. A comparação entre produtos da TMG permite distinguir amostras de acordo com o que se pretende analisar, como, por exemplo, comparar materiais com gravados diferentes mas mantendo as restantes variáveis em comum (formulação e condições de processamento). Ora, ao nível industrial, para além deste tipo de análises é também necessário comparar produtos próprios com produtos da concorrência. Neste caso, a análise de resultados complica-se devido ao desconhecimento das condições em que foram produzidas (formulação e condições de processamento), tempo de vida após produção e condições a que foram sujeitas nesse período.

5.5.1. Comparação entre materiais produzidos para a norma DBL5348.23

O material designado por P27 já foi alvo de análise na secção 5.2. *Avaliação da influência da matérias-primas*, no entanto, este material será novamente alvo de análise, com o objetivo de ser comparado com materiais da concorrência desenvolvidos para a mesma norma.

A Figura 43 ilustra o estado dos provetes após o teste de imersão em acetona. Nenhuma das amostra apresenta desintegração do PVC.



Figura 43. Provetes X, Y e P27 após imersão em acetona

Os termogramas relativos a estas amostras podem ser analisados na Figura 44. Verifica-se que o P27 é o material que ostenta um valor inferior de T_g , -53.36°C . O Y e X, por sua vez, apresentam um T_g de $-37,44^\circ\text{C}$ e -39.83 respectivamente. Estes são valores mais altos e relativamente próximos, sendo que o Y é ligeiramente superior.

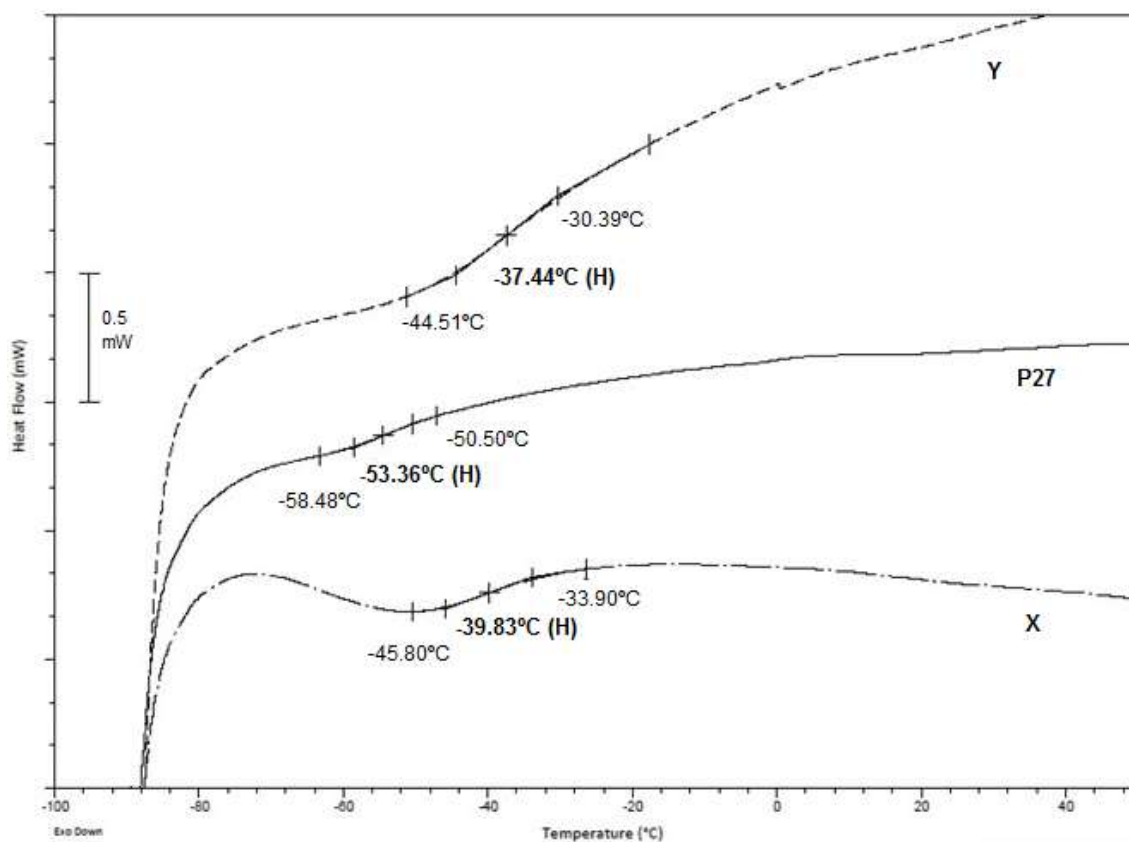


Figura 44. Termograma de DSC das amostras P27, X e Y.

A análise das imagens obtidas por observação microscópica das amostras em secção, Figura 45, permite verificar que nenhuma das camadas compacta é isenta de vazios, nem totalmente homogênea. No entanto, é o P27 que exhibe uma camada compacta mais uniforme, ou seja, com vazios de menores dimensões.

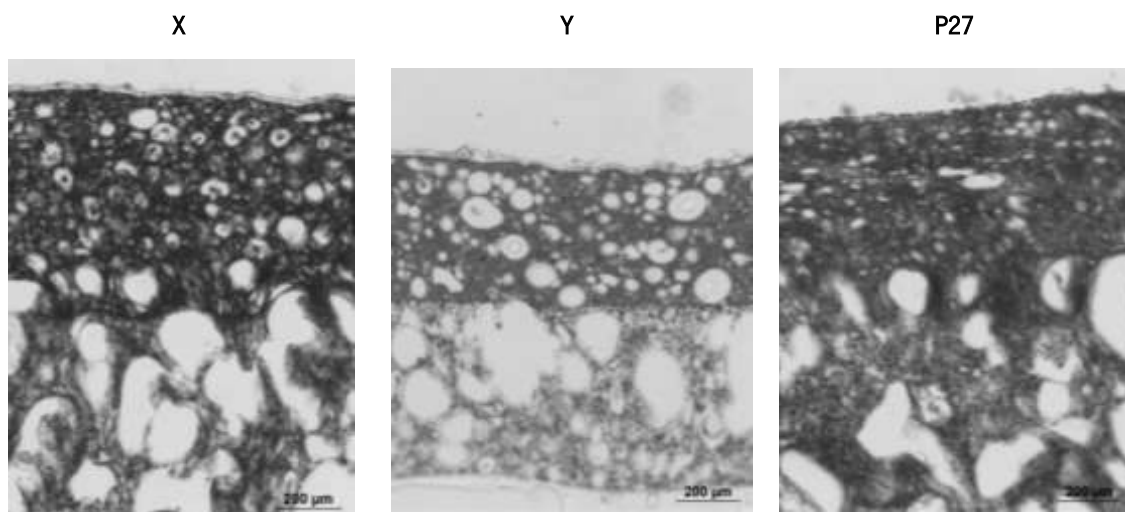


Figura 45. Observação microscópica das amostras X, Y, P27.

Os resultados relativos ao ensaio de DMTA podem ser consultados na Figura 46 (módulo plástico no anexo V). Verifica-se que, o P27 é o material com menor módulo elástico e o Y é que ostenta um valor de módulo superior, sendo os que exibem a menor e maior rigidez, respetivamente. O X tem assim uma posição intermédia. A diferença entre os módulos elásticos só por si, já permite prever o comportamento do material. No entanto, seguir-se-á a mesma linha de pensamento anteriormente descrita.

À temperatura ambiente, as amostras ostentam valores de módulo elástico semelhantes e muito baixos. A esta temperatura as amostras encontram-se no patamar tipo-borracha, caracterizado pela liberdade rotacional total das moléculas.

A -10°C , é o Y que apresenta maior módulo elástico, estando este valor situado numa zona do módulo com declive acentuado a que corresponde o início da região de transição vítrea. Ainda a esta temperatura, o P27 e o X têm valores de E' próximos, sendo o P27 o que exhibe o menor fator de amortecimento.

A -20°C , o Y continua a exibir os piores resultados pois tem simultaneamente o módulo elástico superior e $\tan \delta$ menor. Quanto ao P27 e X, verifica-se que é o P27 que apresenta menor módulo elástico mas menor $\tan \delta$. Mais uma vez, considerando que o valor do módulo elástico é mais significativo (pois no caso do X o valor do módulo já tende a pertencer à região de transição vítrea), espera-se que o P27 exiba melhor comportamento mecânico que o X.

A -30°C , O Y e o X já se encontram claramente na região de transição vítrea pelo que é expetável que os produtos sejam propensos à formação de fissuras. Em relação ao P27, é visível

que o valor do módulo já tende a pertencer à região de transição vítrea, mas ainda numa fase inicial, pelo que a restrição ao nível molecular é menor que nos restantes materiais em análise.

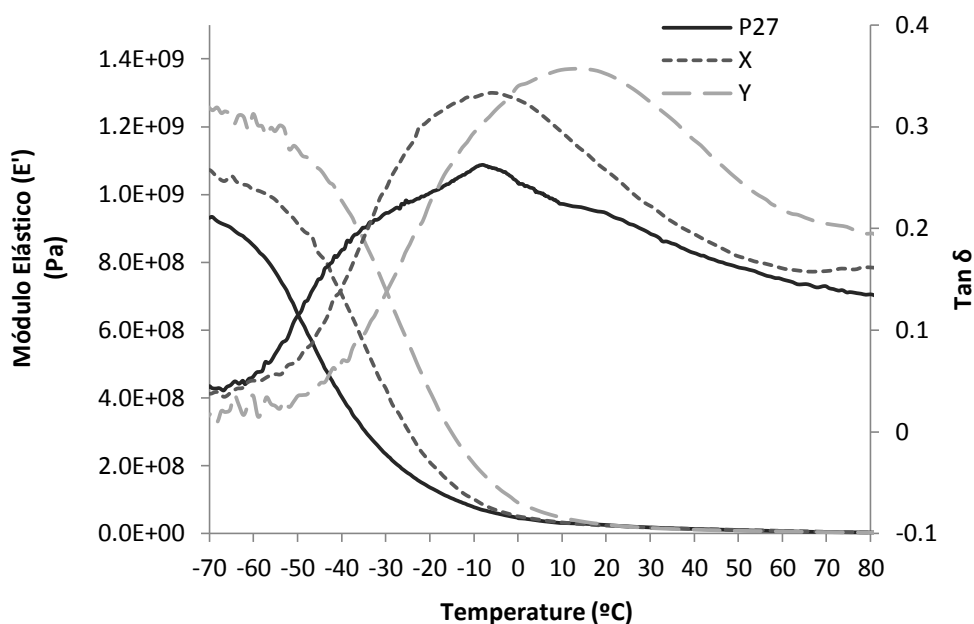


Figura 46. Módulo elástico (E') e $\tan \delta$ das amostras P27, X, e Y.

Os resultados da resistência ao frio das amostras podem ser consultados na Tabela 35. Tal como seria de esperar, é o Y que apresenta piores resultados.

Tabela 35. Resultados da resistência ao frio das amostras P27, X e Y.

			Amostra		
			P27	X	Y
Resistência ao frio	-30°C	L	0	0	3
		T	1	0	3
	-40°C	L	3	3	3
		T	3	3	3

A Tabela 36 ilustra os resultados obtidos para a resistência à flexão. Os resultados das amostras virgens corroboram os gráficos relativos ao ensaio de DMTA. À temperatura ambiente nenhum dos provetes apresenta fissuras e a -10°C, estas só ocorrem nos provetes Y. A -20°C todos os materiais exibem fissuras, mas é o P27 que tem melhores resultados. A -30°C, todas as amostras exibem fendas de grau 5.

Comparativamente aos resultados obtidos com os materiais virgens, a esta temperatura, verifica-se que, apesar da exposição a um menor número de ciclos, as amostras X e Y apresentam fissuras mais profundas. O P27 não apresenta quaisquer fendas.

A perda de peso após a exposição a 120°C durante 100h mostra que o P27 perde 1,28%. O X e Y têm valores relativamente próximos de 3.05% e 2.78%, respetivamente. O P27 é, portanto, o material com melhores propriedades, e o mais resistente ao envelhecimento (menos volátil).

Tabela 36. Resultados da resistência à flexão das amostras P27, X e Y.

			Amostra					
			P27		X		Y	
Resistência à flexão	Amostras originais	T ambiente	L	0	0	0	0	0
		100 000 Ciclos	T	0	0	0	0	0
		-10°C	L	0	0	0	0	4
		30 000 Ciclos	T	0	0	0	0	4
		-20°C	L	3	3	5	1	5
		10 000 Ciclos	T	3	2	5	5	5
		-30°C	L	5	5	5	5	5
		10000 Ciclos	T	5	2	5	5	5
	Amostras após 500h, 100°C	-10°C	L	0	0	2	2	5
		10 000 Ciclos	T	0	0	4	5	5

O facto de o Y apresentar os piores resultados em vários testes, não permite definir a causa exata de falha, até porque o material pode falhar não por uma causa única mas sim pela ação simultânea de várias.

5.5.2. Materiais com fissuras originadas em serviço

Após a realização do teste da acetona, verifica-se que o P29 e o X_crack têm grau de gelificação insuficiente pois há desintegração total do PVC. A Figura 47 ilustra esses resultados.



Figura 47. Provetes X, Y, P27, P29, X_crack e X_ref após imersão em acetona.

O valor da T_g da amostra P29 não apresenta diferenças significativas quando comparado com os materiais da TMG analisados na secção 5.2 - *Avaliação da influência da matérias primas*. As amostras X também não são distinguíveis através da T_g (Figura 48).

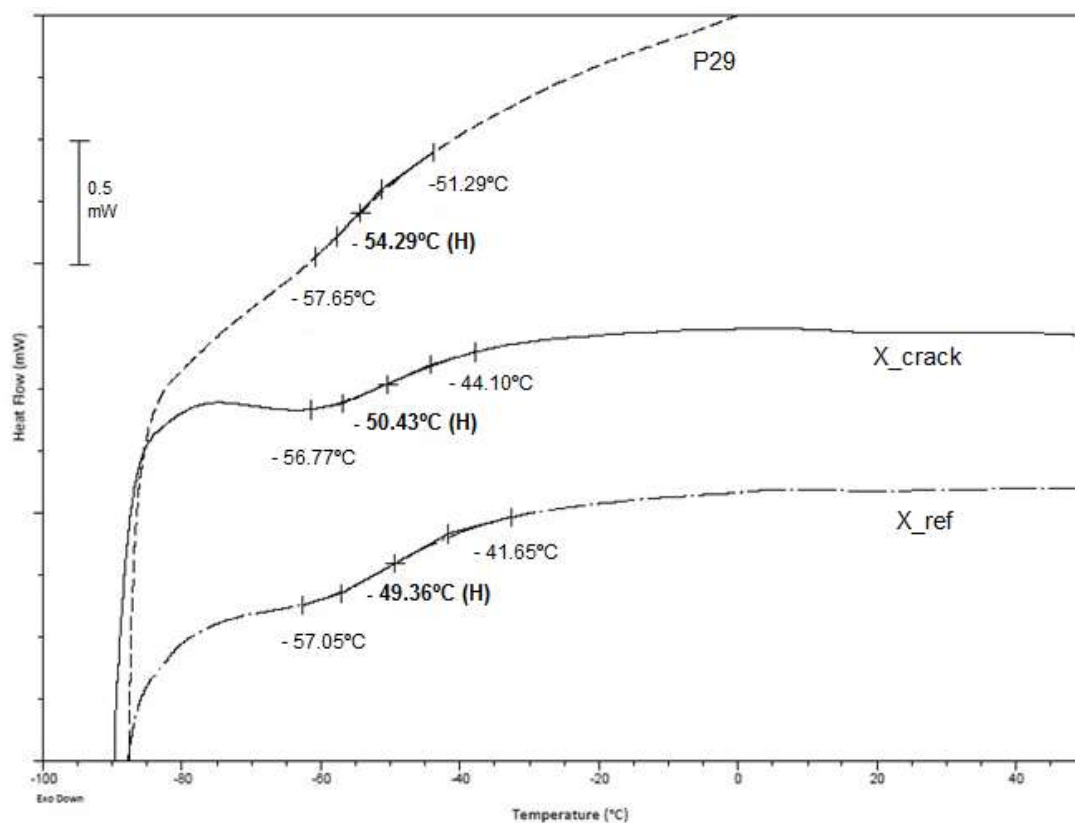


Figura 48. Termograma de DSC dos amostras P29, X_crack, X_ref.

O P29, Figura 49, apresenta uma microestrutura semelhante à do P27 (Figura 45). A amostra X_crack e X_ref não apresentam diferenças (Figura 49).

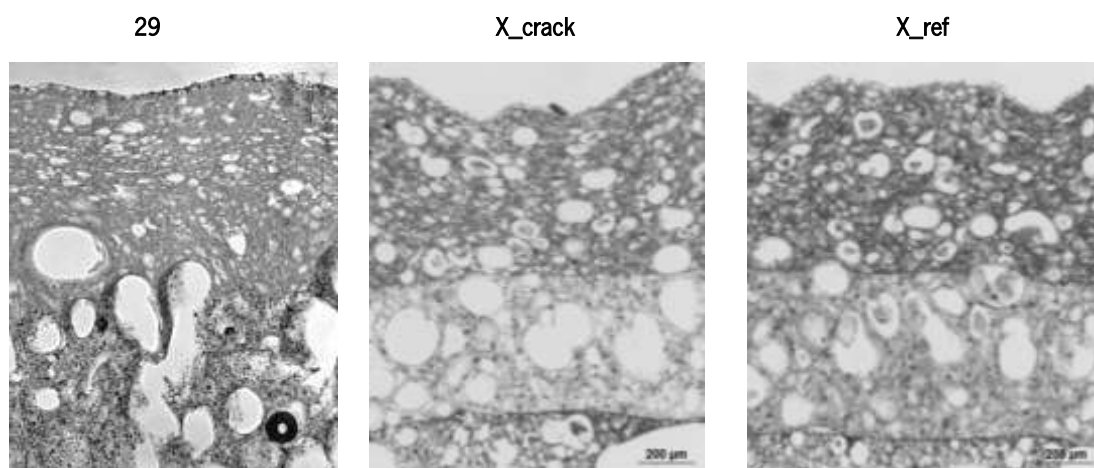


Figura 49. Observação microscópica das amostras P29, E_crack e E_ref.

Os resultados relativos ao DMTA podem ser consultados nas Figura 50 e Figura 51. O módulo plástico pode ser consultado no anexo VI e VII. O P29 apresenta um módulo bastante superior aos restantes materiais presentes no gráfico. Estes mesmos materiais, o P27 e o P39_P, já foram analisados anteriormente e foram aqui incluídos a título comparativo. No que diz respeito à formulação, o P29 difere do P27 apenas na ausência de carga e difere do P39_P no teor de plastificante (mais baixo).

No caso do material do X_crack e X_ref, verifica-se que o módulo elástico do material mal gelificado é inferior ao da amostra bem gelificada. O fator de amortecimento é também menor.

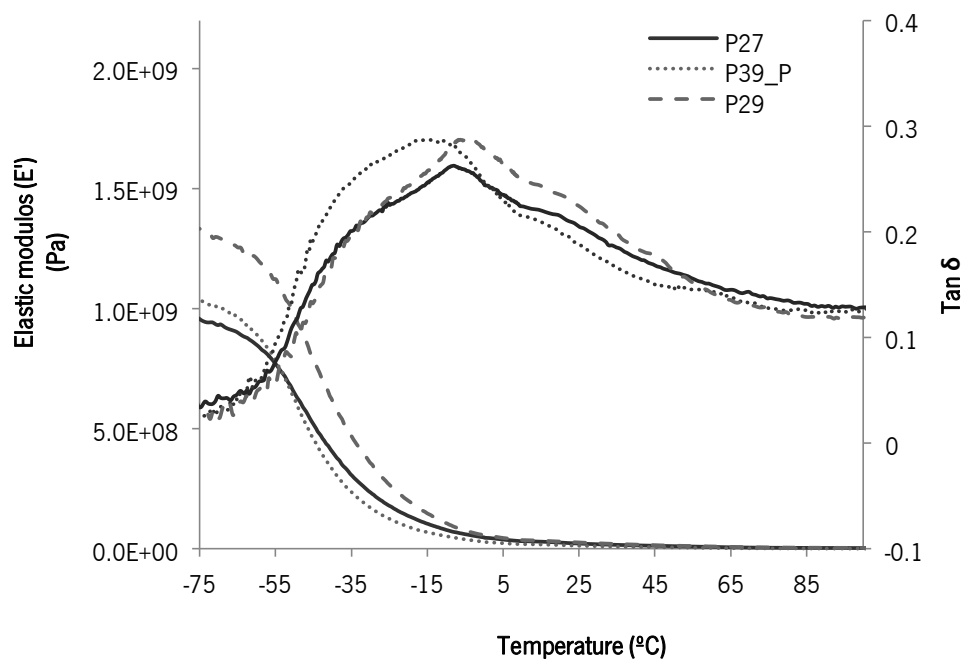


Figura 50. Módulo elástico (E') e $\tan \delta$ das amostras P27, P39_P e P29.

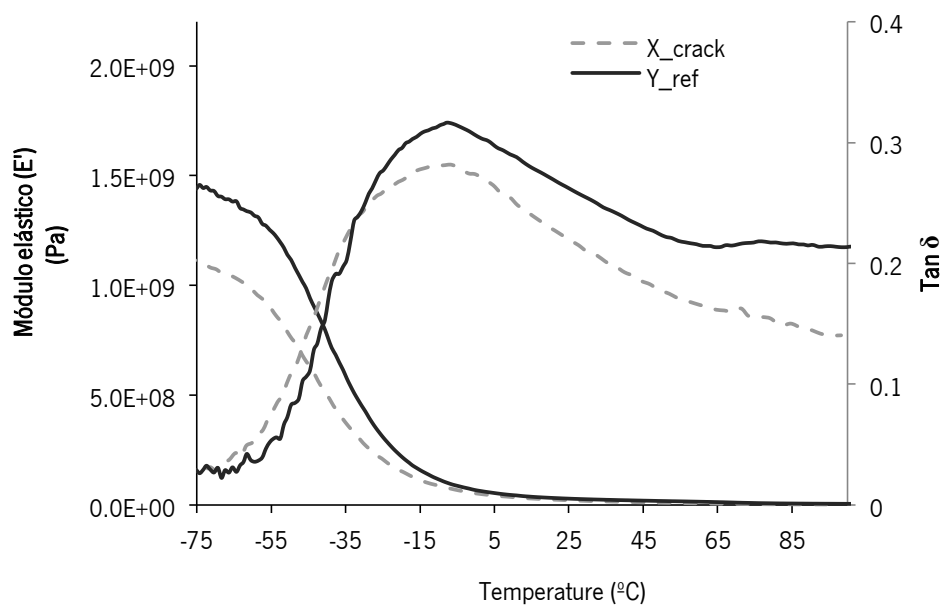


Figura 51. Módulo elástico (E') e $\tan \delta$ das amostras X_Crack e X_ref.

Os resultados mecânicos estão expostos nas Tabela 37 e Tabela 38.

Efetuada a comparação entre o P29 e os materiais já analisados na secção 5.2. – *Avaliação da influência das matérias-primas*, constata-se que, relativamente à resistência ao frio, não há grandes variações, mas no que diz respeito à resistência à flexão, o P29 é o único material que ostenta fissuras à temperatura ambiente. De salientar que o P29 tem uma composição semelhante à do P27, sendo que a única diferença reside na presença de carga neste último. Assim, seria de esperar que o P29 obtivesse melhores resultados, o que não se verifica.

Relativamente às amostras X_crack e X_ref, a limitada existência de material da concorrência, impediu a realização dos ensaios mecânicos numa gama mais completa de condições de teste. Os resultados obtidos não permitem estabelecer diferenças entre ambas.

Tabela 37. Resultados da resistência ao frio das amostras P29, X_crack, X_ref.

		Amostra			
			P29	X_crack	X_ref
Resistência ao frio	-30°C	L	0	0	0
		T	0	—	0
	-40°C	L	3	3	3
		T	3	—	3

Tabela 38. Resultados da resistência à flexão das amostras P29, X_crack e X_ref

		Amostra				
			P29		X_crack	X_ref
Resistência à flexão	Tamb 100 000 Ciclos	L	2	2	—	—
		T	2	2	—	—
	-10°C 10 000 Ciclos	L	2	3	0	0
		T	2	2	0	0
	-20°C 10 000 Ciclos	L	5	5	4	5
		T	5	5	0	—
	-30°C 10 000 Ciclos	L	5	5	—	—
		T	5	5	—	—

De um modo geral, verifica-se que apesar de ter sido dada a informação à equipe da TMG que o material X_ref seria a amostra original da amostra X_crack, a diferença entre os resultados do teste de imersão em acetona e do DMTA, contrariam esta informação.

CAPÍTULO 6 - AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE ENSAIO

A avaliação de diferentes características do material na formação de fissuras implica o recurso a diferentes testes e métodos de caracterização. Assim, o recurso a determinados métodos pode ser indispensável ou dispensável consoante o que se pretende analisar. A Tabela 39 resume as técnicas de caracterização utilizadas durante o trabalho bem como as suas vantagens, desvantagens e *outputs*.

Tabela 39. Avaliação dos métodos de ensaios utilizados

Método/ Teste	Vantagem	Desvantagem	Output	Ponderação
Imersão em acetona	Permite detetar um grau de gelificação muito baixo que se reflete na desintegração do PVC.	Trata-se de um teste qualitativo e não quantitativo, ou seja, não permite determinar o nível exato de gelificação. O facto de não haver desintegração do PVC não significa que o material está em perfeitas condições de utilização.	Deteção rápida e eficaz de materiais com um grau de gelificação muito baixo.	Teste exclusivamente relacionado com o grau de gelificação.
DSC	Permite determinar a Tg do material bem como o grau de gelificação. Trata-se de um método quantitativo na determinação do grau de gelificação. Deteta a presença de heterogeneidade através do registo da Tg do PVC ($\approx 80^{\circ}\text{C}$)	Nem sempre é fácil/possível determinar qual o ponto de inflexão da curva que corresponde à temperatura máxima que o material atingiu durante o processamento e que é essencial na determinação do grau de gelificação. Sempre que se pretende avaliar a homogeneidade/heterogeneidade do material não se pode recorrer exclusivamente a este ensaio.	Temperatura de Transição Vítrea (Tg); Temperatura de massa (Tm); Grau de gelificação (%).	É possível estabelecer relação entre a Tg e a formulação.

		<p>Note-se que este teste recorre a uma amostra muito reduzida e consequentemente não representativa da totalidade do material.</p>		
DMTA	<p>Permite determinar a região de transição vítrea do material, bem como os módulos dinâmicos e o fator de amortecimento. É útil na comparação de rigidez e capacidade dissipativa de cada material durante a solicitação.</p> <p>De um modo geral corrobora os resultados mecânicos pelo que permite prever qual o comportamento do material.</p>	<p>Não permite estabelecer relação com os resultados mecânicos após o envelhecimento.</p> <p>É duvido no que diz respeito a materiais com um grau de gelificação insuficiente.</p>	<p>Módulo elástico (E'); Módulo plástico (E'') tan delta ou fator de amortecimento.</p>	<p>É possível estabelecer relação entre o módulo elástico e tan delta com diferenças de formulação.</p>
Microscopia de campo claro (secção)	<p>Avalia a microestrutura. Deteta vazios e heterogeneidades.</p>	<p>Trata-se de uma avaliação qualitativa e não quantitativa</p>	<p>Foto</p>	<p>Sempre que se tratem de diferenças significativas, é possível estabelecer relação entre a microestrutura e os resultados mecânicos.</p>
Microscopia de campo claro (termomicroscopia de pasta)	<p>Avalia o grau de homogeneidade/heterogeneidade de uma pasta. Permite ter uma imagem real do fenómeno de gelificação.</p>	<p>Trata-se de uma avaliação qualitativa.</p>	<p>Fotos/ Vídeos</p>	<p>_____</p>
Extração por Soxhlet	<p>Permite comparar diferentes zonas de um artigo e verificar se dispersão do plastificante é uniforme.</p>	<p>% de erro associado é considerável.</p>	<p>% de plastificante extraída.</p>	<p>_____</p>

Volatilidade	Permite avaliar a perda de peso de uma material após a exposição a 120°C durante 100h.	—	Perda de peso (%)	É possível estabelecer relação entre a volatilidade do plastificante e Tg, resultados de DMTA, resultados mecânicos.
Envelhecimento térmico	Permite simular o envelhecimento de um material sob determinadas condições de serviço (ação temperaturas elevadas)	Simulação próxima da realidade mas ainda não satisfatória. Ensaio demorado.	Material envelhecido para realização de testes mecânicos	—
Óleos	Permite simular o envelhecimento de um material sob determinadas condições de serviço (ação simultânea de temperaturas elevadas e contacto com cremes, suor e)	—	Material envelhecido para realização de testes mecânicos	—
Resistência ao frio	Determina o comportamento do material ao impacto a baixas temperaturas.	Grande dispersão de resultados (resultado facilmente influenciado pela presença de bolhas de ar e/ou heterogeneidade)	Provetes com diferentes níveis de fratura	—
Resistência à flexão	Determina a resistência do material à flexão a uma determinada temperatura e número de ciclos	—	Provetes com diferentes níveis de fratura	É possível estabelecer relação entre os resultados mecânicos e o grau de gelificação, formulação, materiais envelhecidos e diferenças de gravado.

CAPÍTULO 7 - MÉTODO DESENVOLVIDO PARA A DETERMINAÇÃO DO GRAU DE GELIFICAÇÃO

A determinação do grau de gelificação já havia sido tentada várias vezes, mas sempre sem sucesso. Com o objetivo de colmatar esta falha, e sabendo que o material que despoletou a investigação tem como falha um grau de gelificação baixo (amostra desintegra-se no teste da acetona), procedeu-se à tentativa de encontrar um método eficaz na determinação exata do grau de gelificação

Tendo em consideração o tipo de material em análise, optou-se por realizar as seguintes etapas:

- ✓ Verificar se é possível determinar o grau de gelificação de filmes (camada compacta);
- ✓ Verificar se é possível determinar o grau de gelificação de espumas (camada intermédia).

Neste sentido, produziram-se filmes em laboratório com diferentes temperaturas da estufa (*set point*) e o mesmo tempo de residência, e filmes com a mesma temperatura mas sujeitas a diferentes tempos de exposição, de modo obter um gradiente de graus de gelificação. Na Tabela 40 encontram-se os parâmetros de produção dos materiais a testar no DSC.

Tabela 40. Materiais testados no desenvolvimento do método de DSC.

	Variação da temperatura				Variação do tempo			
	VA_175	VX_190	VB_200	VC_220	V_40	V_45	V_50	V_60
Tempo (s)	60s				40	45	50	60
Temperatura <i>set point</i> (°C)	175	190	200	220	179			
Temperatura massa (°C)	171	182	193	n.d.	n.d.	n.d.	166	171

n.d – Não definido pela inexistência de fitas que abranjam as temperaturas

A realização do ensaio de DSC às amostras anteriormente referidas, permitiu determinar o grau de gelificação destas, bem como a temperatura de massa máxima. As Figura 52 e Figura 53 ilustram os termogramas obtidos. Nestas, é bem visível o aumento do grau de gelificação

com o aumento da temperatura ou com o aumento do tempo de residência. O método foi então validado para filmes. Na Tabela 41 podem ser encontrados os graus de gelificação obtidos.

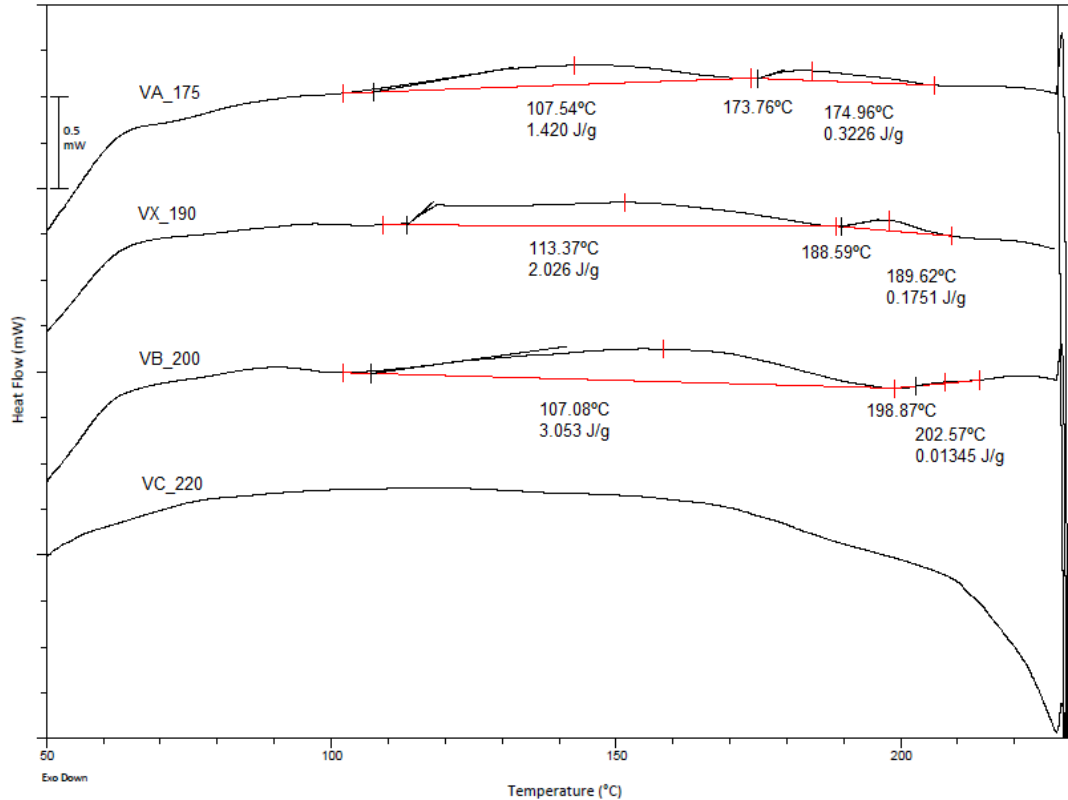


Figura 52. Termograma de DSC das amostras produzidas a diferentes temperaturas.

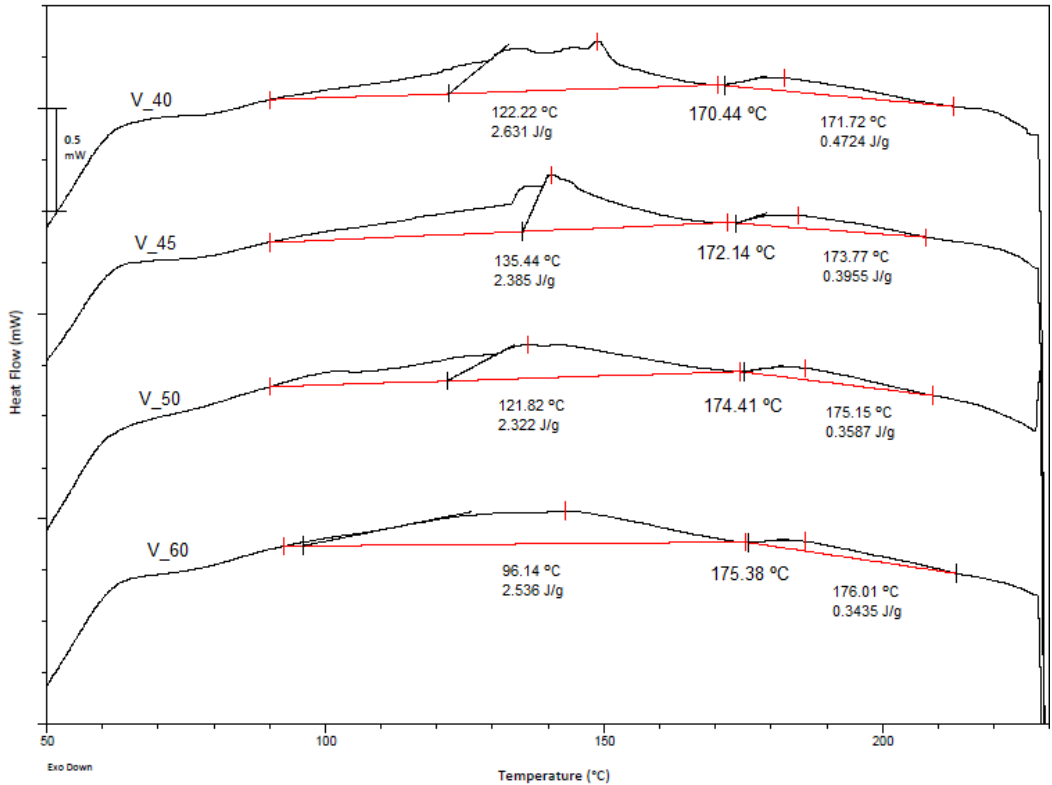


Figura 53. Termograma de DSC das amostras com diferentes tempos de residência.

Tabela 41. Temperatura de massa e grau de gelificação determinados em DSC.

	Variação da temperatura				Variação do tempo			
	VA_175	VX_190	VB_200	VC_220	V_40	V_45	V_50	V_60
T_m (°C)	173.86	188.59	198.87	—	170.44	172.14	174.41	175.38
Grau de gelificação (%)	81.99	98.94	99.56	100	84.78	85.78	86.62	88.07

Uma vez determinado o grau de gelificação de filmes (camada compacta), passou-se à determinação do grau de gelificação de espumas. As condições de produção destas podem ser consultadas da Tabela 42.

Os termogramas relativos às espumas, Figura 54, mostram o ponto de inflexão do gráfico relativo à temperatura de massa máxima. Verifica-se também a tendência para a obtenção de um declive acentuado da curva e formação de um pico (assinalado a vermelho). Tal corresponde à decomposição da azodicarbonamida que é o agente de expansão da espuma em análise. Note-se que, para o mesmo teor de azodicarbonamida, quanto menor for a temperatura de produção da espuma maior será a quantidade de agente de expansão que não se decompõem no processamento e, consequentemente, maior é a quantidade de azodicarbonamida presente no produto final. A intensidade do pico de decomposição mostra isso mesmo. Esta decomposição pode ser uma entrave. Veja-se que se a temperatura de massa que o material atingiu for muito próxima da temperatura da decomposição da azodicarbonamida, esta pode suprimir a temperatura de massa. Este pico também impede a determinação da entalpia após a temperatura de massa e consequentemente não é possível calcular o grau de gelificação.

Tabela 42. Materiais testados no desenvolvimento do método de DSC.

	Variação da temperatura	
	2FAAF_140	2FAAF_210
Tempo (s)	60s	
Temperatura <i>set point</i> (°C)	140	210
Temperatura massa (°C)	n.d.	n.d.

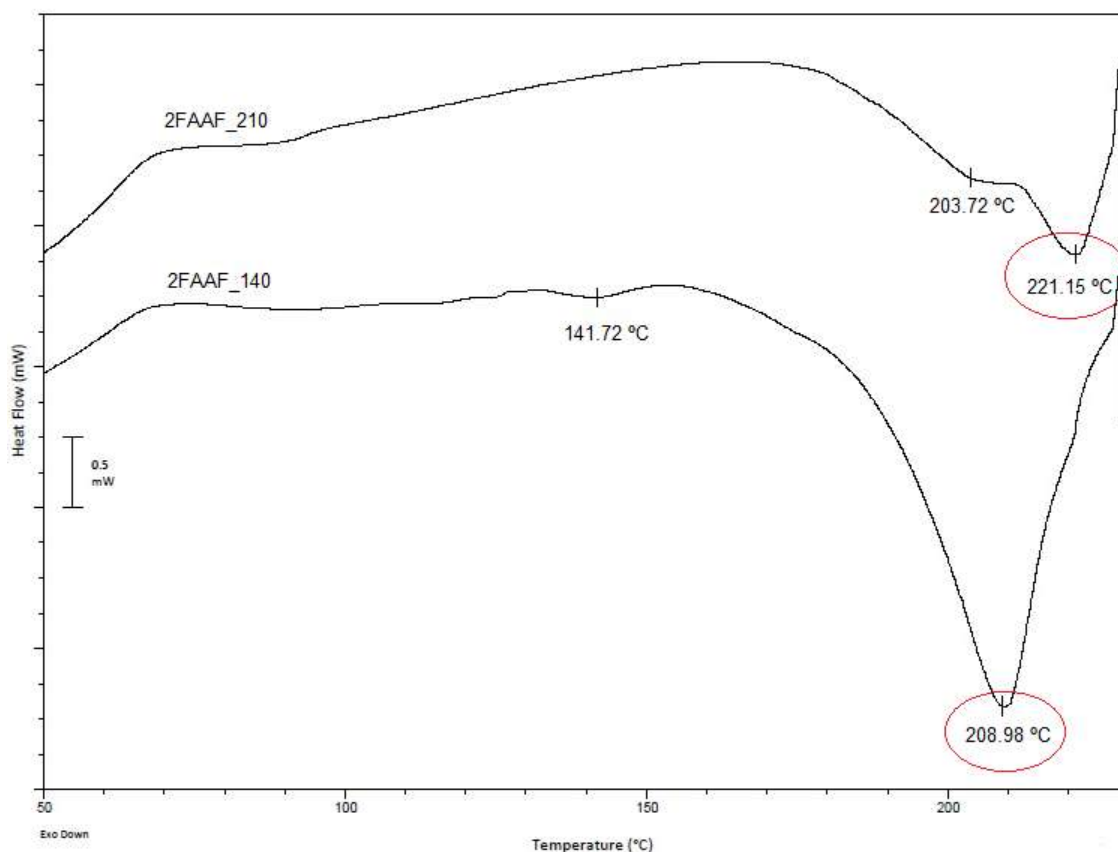


Figura 54. Termograma de DSC das amostras com diferentes tempos de residência

Relativamente ao cálculo do grau de gelificação de artigos completos, a análise complica-se devido à existência de três camadas de material em que cada uma delas é produzida a temperaturas diferentes. Desta forma, espera-se que cada camada apresente um grau de gelificação próprio de acordo com as condições em que foi produzida. Mesmo assim, decidiu-se testar uma amostra constituída pela primeira e segunda camada de artigo, cujos comportamentos individuais são conhecidos. A amostra testada foi produzida nas condições referidas na Tabela 43. Dado que só um dos materiais pode ficar em contacto com a cápsula, procedeu-se à realização de dois testes, de modo a que tanto a camada compacta como a de espuma pudessem ficar em contacto com o fundo da cápsula.

Na Figura 55 encontram-se os termogramas obtidos. Como se pode verificar, não existe qualquer diferença de resultados correspondentes aos dois tipos de procedimentos adotados não sendo possível determinar o grau de gelificação do material.

Tabela 43. Materiais testados no desenvolvimento do método de DSC.

	Compacta	Espuma
Tempo (s)	60	60
Temperatura <i>set point</i> (°C)	200	186
Temperatura massa (°C)	193	182

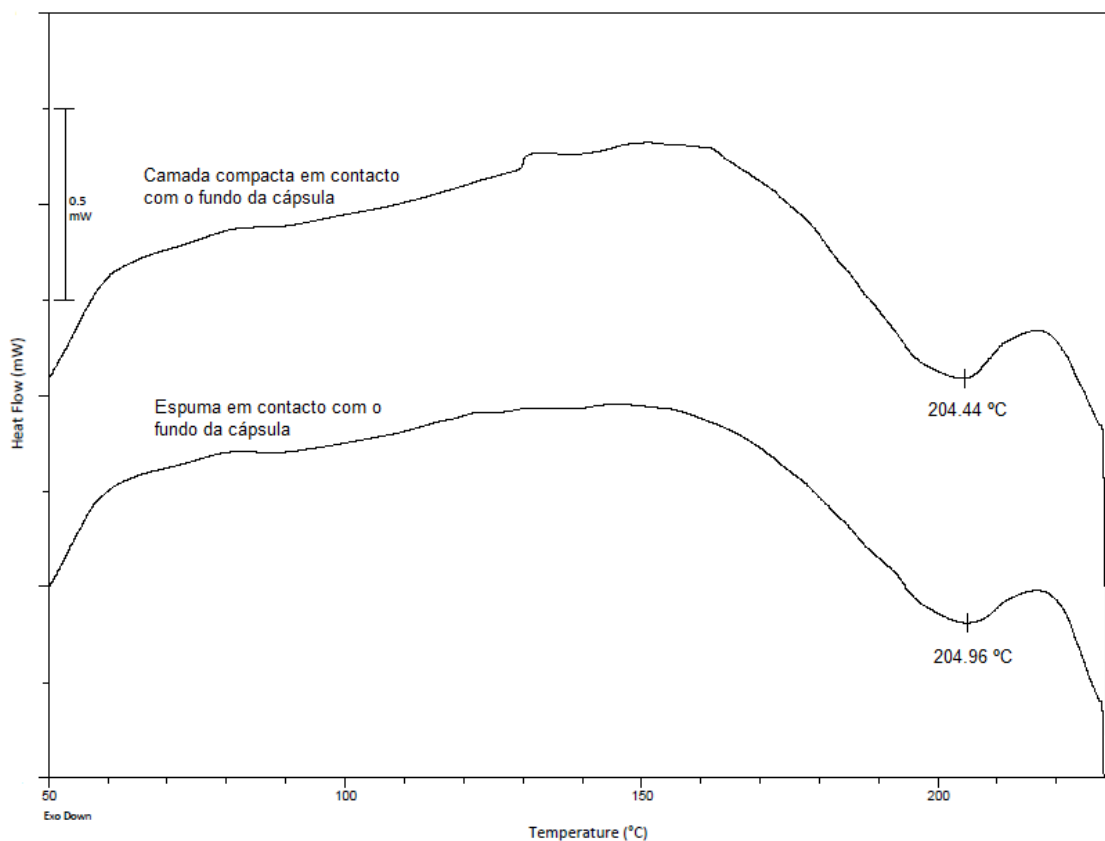


Figura 55. Termograma de DSC das amostras com diferentes tempos de residência

Assim sendo, a determinação do grau de gelificação de produtos finais deve ser realizada individualmente para cada camada. Desta forma, a preparação da amostra passa a ser o principal entrave do procedimento. Atualmente, apenas se consegue determinar o grau de gelificação da camada compacta (primeira camada) após o recobrimento. Mesmo considerando apenas a primeira camada, para produtos finais, a dificuldade é acrescida devido à gravação que aumenta a probabilidade de se recolher também espuma. Por estas razões, apenas se determinou o grau de gelificação das amostras recolhidas após o recobrimento

CAPÍTULO 8 - DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido na TMG Automotive tinha como objetivos a detecção das principais variáveis que exercem influência no mecanismo de falha bem como a seleção/adaptação de um método de ensaio que permitisse avaliar a propensão para a formação de fissuras em condições reais de serviço.

Relativamente à identificação dos fatores que levam à fissuração do material, o objetivo foi cumprido. Foi avaliada a influência das condições de processamento, matérias-primas, design e condições de serviço. Realizou-se ainda a comparação entre produtos internos e da concorrência. A análise destes fatores permitiu obter as seguintes conclusões:

- ✓ Os materiais produzidos não são homogêneos.
- ✓ Não se registam diferenças significativas entre a mistura realizada em laboratório e a mistura realizada em produção, sendo ambas ineficientes;
- ✓ Há uma tendência para que materiais com vazios sejam mais propensos à formação de fissuras.
- ✓ Os vazios não resultam apenas da não aplicação do vácuo; formam-se durante a gelificação e não resultam de nenhum estabilizante.
- ✓ Há variações do grau de gelificação ao longo da de toda a largura, numa determinada posição axial, de uma bobine do mesmo material e, consequentemente, este apresenta diferentes propriedades mecânicas. Assim, o mesmo material pode apresentar resultados diferentes consoante a zona testada.
- ✓ A máquina de recobrimento apresenta um gradiente de temperaturas na secção transversal, sendo a temperatura superior do lado em que se encontram as tubagens de transporte do termofluido.
- ✓ A formulação tem influência na formação de fissuras.
- ✓ A presença de carga/pigmento reduz as propriedades mecânicas do material.
- ✓ O aumento do teor de plastificante melhora o desempenho do material.
- ✓ A exposição do produto a elevadas temperaturas e/ou ação de óleos induz o aparecimento de fissuras.
- ✓ O *design* do gravado tem uma importância significativa no fenómeno, sendo que quanto mais profundo/acentuado for o gravado maior é a propensão para as fissuras.

- ✓ A comparação entre materiais distintos permite determinar qual o melhor e/ou o pior material mas não possibilita definir a causa exata de falha, até porque o material pode falhar não por uma causa única mas sim pela ação simultânea de várias.

No que à seleção/ adaptação do método de ensaio diz respeito, cedo se compreendeu que não seria possível recorrer a um único método de ensaio para prever o comportamento do material. Tal deve-se às várias causas que podem induzir a formação de fissuras. Desta forma, optou-se por fazer uma avaliação dos métodos de ensaio utilizados de modo a compreender, em que contexto, um determinado teste pode ou não ser útil no estudo do problema em questão. Quando usados na situação adequada, todos os métodos de ensaio podem fornecer informações relevantes. A exceção vai para o teste da resistência ao frio, que, de um modo geral, não permite distinguir os materiais relativamente às propriedades mecânicas.

O método de DSC desenvolvido, era há muito um objetivo da TMG. Apesar de este ainda se encontrar em desenvolvimento verificou-se que este permite determinar o grau de gelificação e temperatura de massa máxima que o material atingiu. Para além de se ter revelado num ferramenta extremamente útil no estudo do problema em questão, este pode ser posteriormente usado para análises e otimizações futuras. Neste momento o método apresenta as seguintes características:

- ✓ É válido para determinação do grau de gelificação de filmes e produtos do recobrimento.
- ✓ A aplicação do método para a determinação do grau de gelificação de espumas é limitada pela decomposição do agente de expansão.

SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Uma vez determinadas as causas que conduzem à formação de fissuras é necessário promover ações corretivas. Assim sendo, sugerem-se as seguintes ações:

- ✓ Proceder à secagem do PVC de modo a verificar se a formação de vazios pode estar relacionada com a presença de humidade;
- ✓ Uniformizar a distribuição de temperaturas da máquina de recobrimento;
- ✓ Otimizar as condições de processamento (tempo e temperatura);
- ✓ Otimizar a espessura do material para cada tipo de gravado;

Relativamente ao método para a determinação do grau de gelificação sugere-se:

- ✓ Procurar a técnica mais adequada para proceder ao corte da amostra de modo a garantir que não há mistura do material de teste.

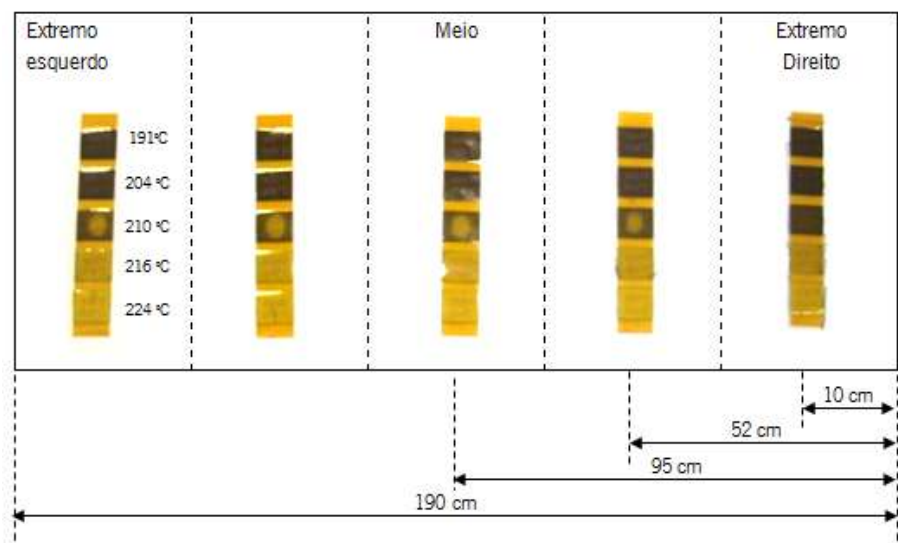
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. **Zoller, Agnes e Marcilla, Antonio.** Rheometric Study of the Gelation and Fusion Processes of Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) Plastisols With Different Commercial Plasticizers. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. 2012, Vol. 18.
- [2]. **Fenollar, O., et al.** Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer. *European Polymer Journal*. 2009, Vol. 45.
- [3]. **Marcilla, A., et al.** Fusion Behavior Of plastisols of PVC studied By ATR-FTIR. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. 1995, Vol. 1.
- [4]. **López, J., Balart, R. e Jiménez, A.** Influence of Crystallinity in the Curing Mechanism Of PVC plastisols. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, Vol. 91.
- [5]. **Jr, Antonio Rodolfo, Nunes, Luciano R. e Ormanji, Wagner.** *Tecnologia do PVC*. [ed.] Vicente Wissenbach. 2ª Edição. s.l. : ProEditores Associados Ltda / Braskem, 2006.
- [6]. **Laurini, Rafael Vilela.** *Avaliação da correlação entre o trabalho essencial de fratura (EWF) e o grau de gelificação de compostos de PVC rígido*. São Carlos : Universidade Federal de São Carlos, 2011. Dissertação de Mestrado.
- [7]. **Juijn, Johannes Anthonij.** *Crystallinity in Atactic Polyvinyl Chloride*. s.l. : Delft University of Technology, 1972.
- [8]. **Titow, W. V.** *PVC Technology*. 4ª Edição. London : Elsevier Applied Science, 1984.
- [9]. **Daniels, Paul H.** A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction. *JournalL of Vinyl & Additive Technology*. 2009.
- [10]. O que usar para limpar um banco de couro. *Grzero*. [Online] [Citação: 20 de 09 de 2013.] <http://www.grzero.com.br/o-que-usar-para-limpar-banco-de-couro/>.
- [11]. **Scheirs, John.** *Composition and Failure Analysis of Polymers - A practical approach*. s.l. : Wiley, 2000. 0 471 62572 8.
- [12]. **Alves, Juliana P. D. e Jr., Antonio Rodolfo.** Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2006, Vol. 16, pp. 165-173.

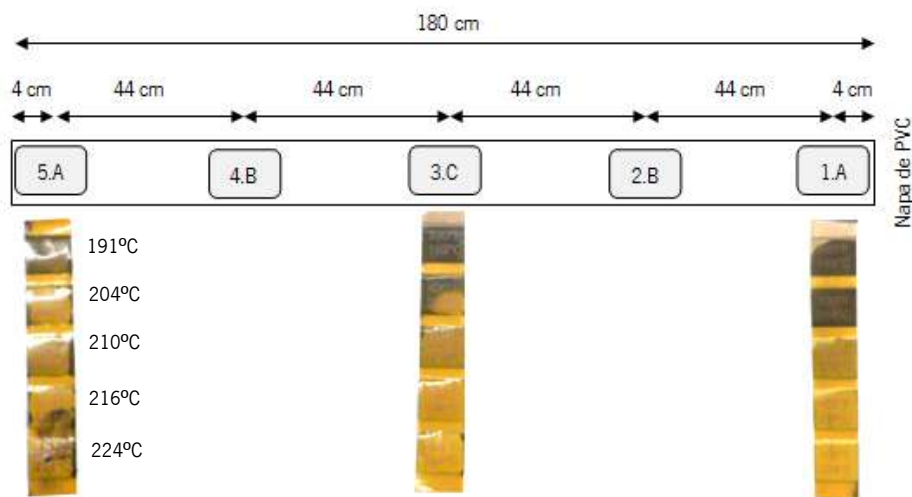
- [13]. **J, Antonio Rodolfo e Mei, Lúcia Helena I.** Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. *Ciência e Tecnologia*. 2007, Vol. 17, pp. 263-275.
- [14]. **Reis, Ana Cristina Malheiro dos.** *Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea*. Porto : Universidade do Porto, 2012. Dissertação de Mestrado.
- [15]. **Bright, D.G.** *The Environmental Stress Cracking of Polymers Used in Geosynthetic Products*. Vancouver, British, Columbia, Canada : s.n., 1993.
- [16]. *Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC*. **Braskem**. 2002.
- [17]. **Barroso, Eva.** *Study and Optimisation of PVC Coated fabrics for Digital Printing Applications*. s.l. : Universidade do Minho, 2009. Tese de Doutoramento.
- [18]. *Plasticizer Molecular Weight and Plasticizer Retention in PVC Geomembranes*. **Stark, D. Timothy, Choi, Hangseok e Diebel, Patrick W.** 2004. 57th canadian geotechnical conference.
- [19]. **D.C., Wright.** *Environmental Stress Cracking of Plastics*. United Kingdom : Rapra Technology LTD, 1996.
- [20]. **Pannico, Marianna.** *Novel Flexible PVC Compounds Characterized by Improved Sustainability and Reduced Plasticizer Migration*. s.l. : Università degli Studi di Napoli Federico II, 2010. Tese de Doutoramento.
- [21]. IUPAC Gold Book - differential scanning calorimetry (DSC). *IUPAC Gold Book*. [Online] [Citação: 11 de 02 de 2013.] <http://goldbook.iupac.org/D01708.html>. 0-9678550-9-8.
- [22]. **Fujiyama, Mitsuyoshi e Kondou, Manabu.** Effect of Gelation on the Flow Processability of Poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, Vol. 90, pp. 1808–1824.
- [23]. **Mencze Joseph D. I, Prime R. Bruce.** *Thermal Analysis of Polymers - Fundamentals and Applications*. s.l. : Wiley, 2008. 978-0-471-76917-0.
- [24]. **Sperling, L. H.** *Physical Polymer Science*. 4.^a. s.l. : Wiley, 2006. p. 876. 978-0471-70606-9.
- [25]. **Brinson, Hal F. e Brinson, L Catherine.** *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*. s.l. : Springer, 2007. 978-0-387-73860-4.

ANEXOS

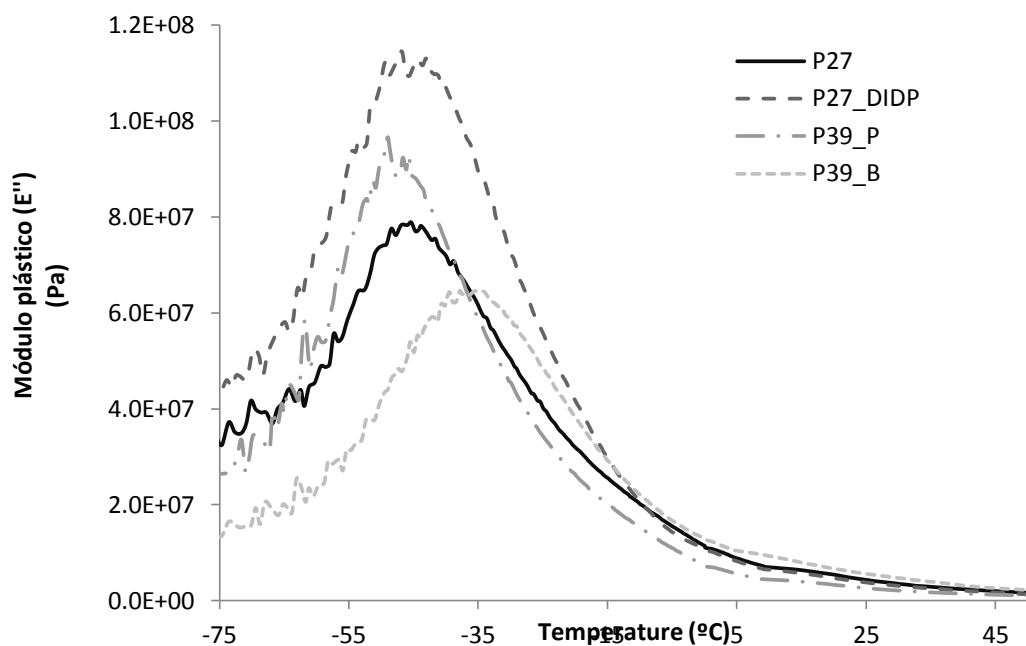
Anexo I – Fitas termofusíveis, aplicadas no papel, após passagem na 1ª estufa



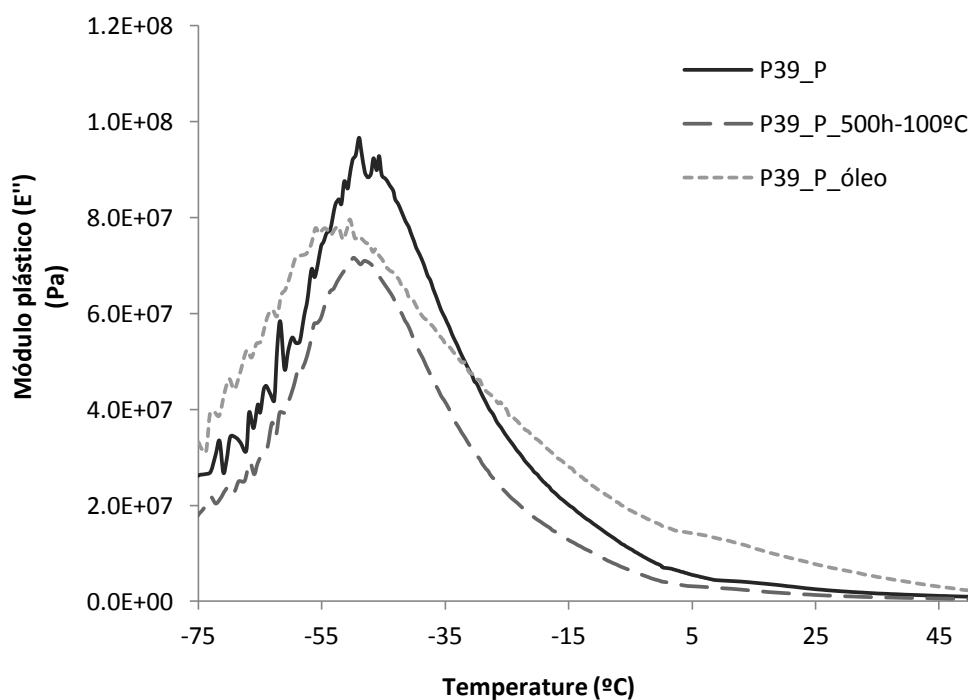
Anexo II – Fitas termofusíveis, aplicadas no polímero, após passagem nas 3 estufas.



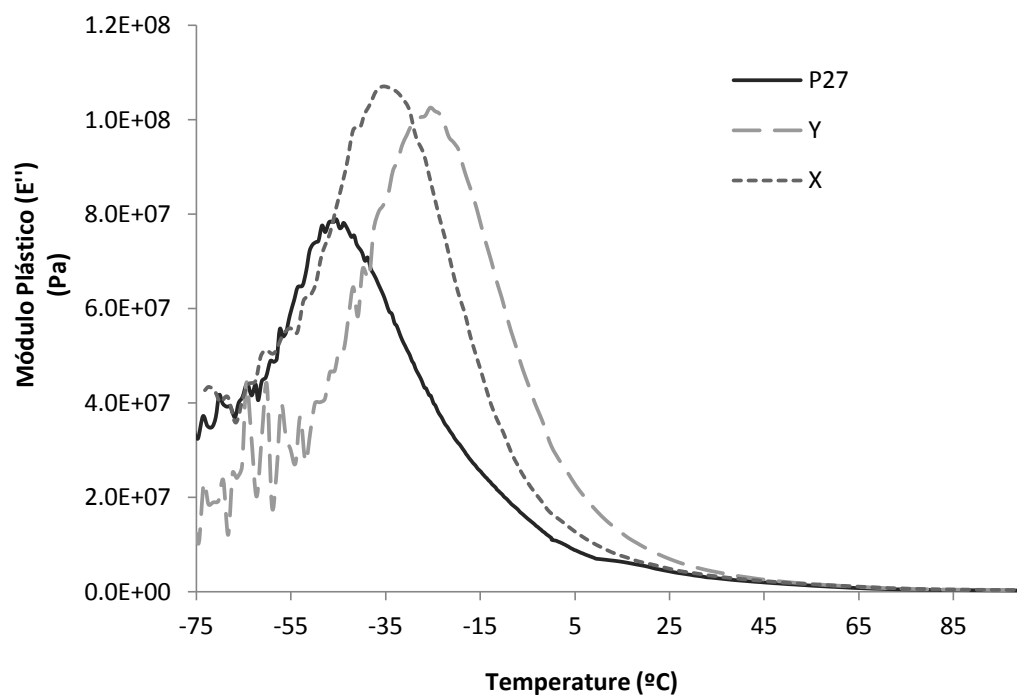
Anexo III - Módulo plástico (E'') das amostras P27, P27_didp, P39_P e P39_B.



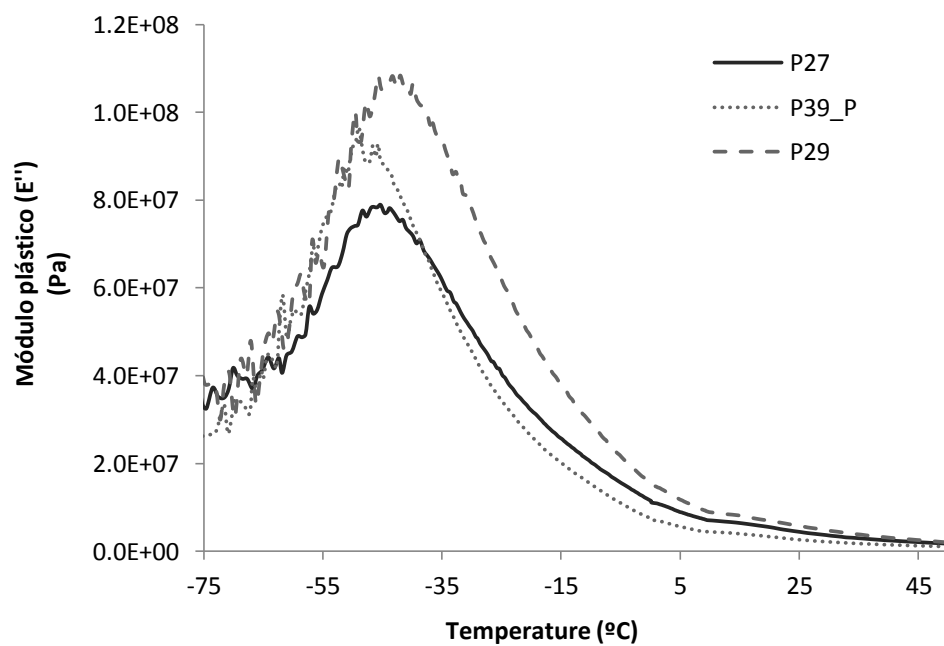
Anexo IV - Módulo plástico (E'') das amostras P39_P, P39_500h-100°C e P39_óleo.



Anexo V - Módulo plástico (E'') das amostras P27, Y, X.



Anexo VI - Módulo plástico (E'') das amostras P27, P39_P e P29.



Anexo VII - Módulo plástico (E'') das amostras X_crack e X_ref

