

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo de caracterização e modificação da estrutura celular em materiais de PVC para aumento da sua resistência mecânica

Inês Mariana Rodrigues Pessoa de
Amorim

M

2018



Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo de caracterização e modificação da estrutura celular em materiais de PVC para aumento da sua resistência mecânica

Dissertação de Mestrado

de

Inês Mariana Rodrigues Pessoa de Amorim

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

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



Orientador na FEUP: Prof. Ricardo Santos

Orientador na TMG Automotive: Eng.^a Irene Lobo



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2018

DOCUMENTO CONFIDENCIAL

Agradecimentos

À Engenheira Elizabete Pinho, diretora do departamento de Investigação, Desenvolvimento e Inovação da *TMG Automotive*, a oportunidade de realizar o estágio nesta empresa.

À Engenheira Irene Lobo, orientadora na empresa, pelos conhecimentos transmitidos e apoio que demonstrou ao longo do projeto.

Ao Doutor Ricardo Santos, orientador na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por todo o apoio prestado para a realização da dissertação.

Ao Engenheiro Gonçalo Silveira pelos conselhos e simpatia que prestou durante a duração do estágio.

A todos os funcionários da *TMG Automotive* que colaboraram para a realização do projeto.

Aos meus pais, Ana Paula Amorim e Francisco Amorim, pelo apoio incondicional, pela paciência e motivação recebida.

A todos um simples obrigada.

O Dr. Ricardo Santos, orientador desta dissertação, é membro integrado do Laboratório Associado LSRE-LCM financiado pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984, Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.



Resumo

O presente estudo foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular Dissertação no departamento de Investigação, Desenvolvimento e Inovação da empresa *TMG Automotive*. O projeto desenvolvido teve como principal objetivo a produção de materiais poliméricos de plastissol de PVC sem recorrer ao agente de expansão utilizado atualmente na empresa, a azodicarbonamida (ADCA), presente na camada de espuma do artigo produzido.

Inicialmente, foi feita uma análise comparativa entre a estrutura celular da camada de espuma que contém a ADCA e entre estruturas de espuma com microesferas expansíveis como agentes de expansão. A caracterização foi realizada através do ensaio de medição de espessura, da observação microscópica, do ensaio compressão e da tração. A produção de peles artificiais foi feita a partir da escolha dos melhores tipos de microesferas, da melhor temperatura de processamento, e de uma possível otimização de dosagem de microsferas, de acordo com a caracterização feita. Foi ainda realizado um estudo sobre o impacto de diferentes tipos de estabilizantes na estrutura celular para um possível melhoramento do comportamento das espumas sob a ação do calor e da humidade.

O objetivo foi cumprido através da produção de espumas sem recorrer à ADCA como agente de expansão.

Palavras Chave: Azodicarbonamida, microesferas, espumas poliméricas de PVC, pele artificial.

Abstract

This project was developed in the frame of the curricular unit Dissertation, in the research and innovation department of the TMG Automotive company. The main goal of this project was to produce polymeric materials made of PVC without azodicarbonamide as a blowing agent in the foam layer of the final product.

First, it was made a comparative characterization between the cellular structure of the foam layer with ADCA as a blowing agent and between the foam layers with expansible microspheres as blowing agents. The characterization carried out several tests like: the measurement of the thickness, the optical microscopy, and the test of compression and traction in the materials. These methods allowed to choose the type of microspheres, the processual temperature and a possible quantity of microspheres to produce polymeric materials. Moreover, it was also made the study of the impact of several types of stabilizers on the cellular structure of the materials to improve the behaviour of the foams.

Finally, the main goal was set successfully with the production of foam without ADCA as a blowing agent.

Declaração

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

(Inês Mariana Rodrigues Pessoa de Amorim)

Índice

Índice	1
Lista de Tabelas.....	6
Notação e Glossário	7
1 Introdução.....	8
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	8
1.2 Apresentação da Empresa	8
1.3 Contributos do Trabalho.....	9
1.4 Organização da Tese	9
2 Contexto e Estado da Arte	11
2.1 Plastissol de PVC	11
2.1.1 Processo de Polimerização	13
2.1.2 Plastificantes	14
2.1.3 Agentes de expansão	15
2.1.4 Agentes de expansão químicos	15
2.1.5 Agentes de expansão físicos.....	17
2.1.6 Processo industrial da produção de pele artificial.....	19
3 Materiais e métodos.....	22
3.1 Materiais e equipamentos	22
3.2 Preparação de pastas para produção de espumas e de peles artificiais de PVC .	24
3.3 Preparação dos filmes para produção de espumas e do produto de pele artificial	26
3.4 Caracterização da estrutura celular das espumas poliméricas.....	27
3.4.1 Determinação das espessuras e das massas volúmicas das espumas.....	27
3.4.2 Análise microscópica	28
3.4.3 Determinação da massa volúmica da massa volúmica aparente e da distribuição do tamanho de poros.....	29
3.4.4 Compressão e recuperação das espumas de PVC.....	30
3.4.5 Tração.....	31

3.4.6	Rasgamento	33
3.4.7	Quantificação da cor após envelhecimento	34
4	Resultados e Discussão.....	35
4.1	Determinação das espessuras e das massas volúmicas das espumas	35
4.2	Análise microscópica ótica	37
4.3	Determinação do tamanho de células.....	40
4.4	Determinação da massa volúmica aparente e da distribuição do tamanho de células41	
4.5	Determinação da compressão e recuperação das espumas	44
4.6	Estudo do envelhecimento térmico	45
4.7	Estudo da influência de diferentes tipos de estabilizantes na produção de espumas	46
4.7.1	Determinação da influência dos estabilizantes na espessura, na compressão-deformação das espumas.....	46
4.7.2	Análise das propriedades mecânicas das espumas	47
4.8	Produção de peles artificiais.....	49
5	Conclusões	54
6	Avaliação do trabalho realizado.....	56
6.1	Objetivos Realizados	56
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	56
6.3	Apreciação Final	56
	Referências	57
Anexo 1	Formulações utilizadas na produção de espumas.....	59
Anexo 2	Formulações utilizadas na produção de espumas com diferentes tipos de estabilizantes.....	60
Anexo 3	Formulações utilizadas na produção de peles artificiais	61
Anexo 4	Espumas antes e após o ensaio de envelhecimento	63
Anexo 5	Gráficos força (N) em função do deslocamento (mm).....	64
Anexo 6	Gráficos força (N) em função do deslocamento (mm) dos ensaios de tração em materiais de PVC.....	66

Anexo 7 **Imagens microscópicas das peles artificiais..... 67**

Lista de Figuras

<i>Figura 1- Estrutura molecular do PVC (Adaptado de [5]).</i>	12
<i>Figuras 2 -Imagem microscópica da resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em emulsão (a) e micro-suspensão (b) (Adaptado de [3]).</i>	13
<i>Figura 3- Interação do plastificante com as moléculas de PVC segundo a teoria de Doolittle (Adaptado de [3]).</i>	14
<i>Figura 4- Interação do plastificante com as moléculas de PVC segundo a teoria de gel (Adaptado de [3]).</i>	15
<i>Figura 5- Mecanismo de decomposição de ADCA (Adaptado de [1]).</i>	16
<i>Figura 6- Agentes de expansão exotérmicos mais utilizados (Adaptado de [1]).</i>	17
<i>Figura 7- Mecanismo de expansão de microesferas expansíveis (1a) e (1b) (Adaptado de [14] e de [15]).</i>	18
<i>Figura 8- Artigo de pele artificial, constituído por 5 camadas: a laca, a compacta de PVC, a espuma, a adesiva e a malha (a) (lado esquerdo), artigo de pele artificial constituído por 3 camadas: a laca, a compacta de PVC e a espuma de PVC.</i>	19
<i>Figura 9- Esquema do processo de recobrimento no processo de produção (Adaptado de [3]).</i>	20
<i>Figura 10- Misturador Loher GmbH.</i>	25
<i>Figura 11- Balança Mettler P1210.</i>	25
<i>Figura 12-Equipamento de recobrimento.</i>	26
<i>Figura 13- Prensa Lhomaldgy.</i>	27
<i>Figura 14- Medidor de espessura.</i>	27
<i>Figura 15- Microscópio ótico Hirox 3D Digital Microscope RH-2000.</i>	28
<i>Figura 16- Cressington 108auto.</i>	29
<i>Figura 17- Máquina SEM Jeol JSM-6010LV.</i>	29
<i>Figura 18- Célula para análise da amostra tanto a baixas como a altas pressões.</i>	29
<i>Figura 19- Poromaster-60.</i>	30
<i>Figura 20-Comparador Federal sem carga aplicada.</i>	31
<i>Figura 21- Comparador Federal com carga aplicada de 8 onças.</i>	31
<i>Figura 22- Cunho utilizado para o corte de provete usado no método TMG 274.</i>	32
<i>Figura 23- Dinamómetro Shimadzu.</i>	32
<i>Figura 24- Cunho para corte de espuma.</i>	33

Figura 25- Espessuras das espumas nas temperaturas de 135°C, 182°C e 193°C (lado esquerdo) e as massas volúmicas (lado direito). 35

Figura 26- Imagens microscópicas das amostras de espumas E_padrao, E_ME_1, E_ME_2, E_ME_3, E_ME_4 a 135°C. 37

Figura 27- Imagens microscópicas das amostras de espumas E_padrao, E_ME_1, E_ME_2, E_ME_3, E_ME_4 a 182°C. 38

Figura 28 - Imagens microscópicas das amostras de espumas E_padrao, E_ME_1, E_ME_2, E_ME_3, E_ME_4 a 193°C. 39

Figura 29- Imagens microscópica das espumas E_Padrao e E_ME_1 processadas a 135°C, 182°C e 193°C. 40

Figura 30- Distribuição do tamanho de células das espumas E_ME_1 e E_Padrao a 135°C. 42

Figura 31- Distribuição do tamanho de células das espumas E_ME_1 e E_Padrao a 182°C. 43

Figura 32- Distribuição do tamanho de células das espumas E_ME_1 e E_Padrao a 193°C. 43

Figura 33- Percentagem de compressão das camadas de espumas (lado esquerdo) e percentagem de recuperação (lado direito). 44

Figura 34- Espessuras (mm) das espumas E_Padrao, E_ME_1, A, B e C. 46

Figura 35- Compressão (%) (lado esquerdo) e recuperação (%) (lado direito) das espumas, E_Padrao, E_ME_1, A, B e C nas temperaturas de fabrico de 135°C, 182°C e 193°C. 47

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1- Aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC.</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 2- Exemplo de formulação de Plastissol (Adaptado de [5]).</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 3- Processos de formação de espumas.</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 4- Apresentação dos componentes utilizados na preparação de pastas de PVC.</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 5- Descrição do tipo de microesferas utilizadas no estudo.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 6- Equipamentos utilizados ao longo do estudo efetuado.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 7- Peles artificiais produzidas.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 8- Diâmetro médio de células expresso em μm de E_Padrão e de E_ME_1 a 135°C, a 182°C e a 193°C.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 9- Massa volúmica aparente (g/cm^3) das espumas E_Padrão e da E_ME_1 às temperaturas de 135°C, 182°C e 193°C.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 10- Volume total de mercúrio intrudido (cm^3/g).</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 11- Resultados obtidos no ensaio de envelhecimento (240h a 100°C).</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 12- Tensão máxima, deformação à rutura e força de rasgo das espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C a 135°C.</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 13- Tensão máxima, deformação à rutura e força de rasgo das espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C a 182°C.</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 14- Tensão máxima, deformação à rutura e força de rasgo das espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C a 193°C.</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 15- Especificações de artigo acabado referentes a cada uma das normas dos métodos utilizados.</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 16- Valores atingidos pelo artigo de massa por unidade de área (g/m^2) e de espessura média (mm).</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 17- Resultados dos métodos efetuados aos provetes cortados em teia dos artigos produzidos.</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 18- Resultados dos métodos efetuados aos provetes cortados em trama dos artigos produzidos.</i>	<i>52</i>

Notação e Glossário

A_0	Área da secção reta do provete	m^2
E	Módulo de Young	MPa
E_0	Espessura inicial	mm
E_1	Espessura após um peso aplicado	mm
E_2	Espessura medida após a remoção de um peso	mm
F	Força aplicada ao provete	N
l_0	Comprimento inicial do provete	mm
l_r	Comprimento do provete após rutura	mm
m	Massa	kg
M_w	Massa molar	g/mol
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
$T_{início}$	Temperatura início de expansão de microesferas	°C
$T_{máx}$	Temperatura máxima de expansão de microesferas	°C

Letras gregas

ϵ	Deformação à rutura	%
ρ	Massa volúmica	kg/m ³
σ	Tensão de rutura	MPa

Lista de Siglas

ADCA	Azodicarbonamida
ECHA	European Chemicals Agency
EVA	Etil acetato de vinilo
FEUP	Faculdade de Engenharia de Universidade do Porto
IUPA	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV	Infravermelho
NP	Norma Portuguesa
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PUR	Poliuretano
PVC	Policloreto de Vinilo
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals</i>
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
SGDI	Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação
SHVC	<i>Substance of Very High Concern</i>
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito da unidade curricular Dissertação, integrante do plano de estudos do Mestrado Integrado em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). Este estudo consistiu no desenvolvimento de espumas com um agente de expansão alternativo ao utilizado atualmente na empresa, a azodicarbonamida (ADCA).

A primeira etapa deste trabalho consistiu numa pesquisa bibliográfica dos temas estudados, mais concretamente sobre materiais de policloreto de vinilo (PVC), aditivos de plastissol de PVC e agentes de expansão (ADCA e microesferas expansíveis). Em seguida, foram caracterizados os diferentes tipos de camadas de espuma à base de plastissol de PVC. Os materiais desenvolvidos foram testados e caracterizados através de ensaios mecânicos, de microscopia ótica e de um ensaio de picnometria. Numa fase posterior foram produzidos pelas artificiais de PVC, nas quais as camadas de espumas foram formuladas com microesferas expansíveis, e foram posteriormente, comparadas com espumas atualmente produzidas pela empresa.

1.2 Apresentação da Empresa

A *TMG Automotive* é uma empresa produtora de tecidos plastificados e outros revestimentos no mercado automóvel. Inicialmente o grupo, fundou-se em 1937 e concentrou-se na indústria têxtil, com a designação de Têxtil Manuel Gonçalves (TMG) em São Cosme do Vale, Vila Nova de Famalicão. Em 1986, a empresa investiu em outras áreas de negócio e dividiu o grupo em unidades verticais, tais como, a TMG Tecidos, a TMG Fios, a TMG Malhas e a TMG Automóvel. Relativamente à *TMG Automotive*, esta exerce a sua atividade há mais de 30 anos, a partir da unidade sediada em Campelos, nos arredores de Guimarães. Um exemplo de valorização da inovação da empresa é a participação no grupo pioneiro na certificação do Sistema de Gestão de Investigação, Desenvolvimento e Inovação (SGIDI) pela NP 4457:2007.

A presença da *TMG Automotive* no mercado automóvel, suportada pela inovação, evolução tecnológica e crescimento sustentado, realça a Filosofia do seu Fundador: "Tecnologia e qualidade de mãos dadas".

Atualmente a *TMG* é vista como o segundo maior fornecedor europeu de materiais para interiores de automóveis. Após 10 anos de trabalho, a *TMG Automotive* está presente nos grupos BMW e Mercedes, entre muito outros, fruto do desenvolvimento de materiais de qualidade e de excelência.

1.3 Contributos do Trabalho

Com a realização do presente projeto na TMG *Automotive*, foi realizada a caracterização das estruturas celulares de PVC para possível desenvolvimento de um produto. O trabalho realizado centrou-se nos agentes de expansão usados (ADCA e microesferas expansíveis), nas espumas poliméricas e na pele artificial de PVC. Como base de trabalho foram selecionados diferentes tipos de microesferas de modo a estudar o comportamento dos mesmos em espumas poliméricas e em artigos completos de PVC. Por fim, a realização deste trabalho foi um contributo para a empresa na compreensão das características e do comportamento das microesferas expansíveis alternativas à ADCA.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se organizada em seis capítulos: introdução, estado da arte, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões e avaliação do trabalho realizado.

No capítulo 1, a introdução, é apresentado o problema base do projeto e respetivo enquadramento nos produtos da TMG *Automotive*. É também apresentado o processo de produção industrial onde são definidos os conceitos base à formação de um artigo flexível de PVC.

No capítulo 2 é apresentado o contexto e estado da arte, no qual se encontram descritas as características, funções e interações entre os elementos presentes no plastissol de PVC e os agentes de expansão.

O capítulo 3 descreve todos os procedimentos experimentais efetuados, desde a preparação das amostras às técnicas de caracterização utilizadas. Neste capítulo é também apresentada a estratégia proposta para a caracterização do problema.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e a respetiva discussão dos mesmos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho realizado.

Por último, no capítulo 6 é feita uma avaliação global de todo o trabalho efetuado, com a descrição dos objetivos propostos e alcançados, outros trabalhos realizados e possíveis sugestões de trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

O projeto desenvolvido na empresa *TMG Automotive*, teve como principal objetivo a produção de espumas à base de plastissol de PVC sem recorrer ao agente de expansão utilizado atualmente na empresa, a ADCA. Além disso, é desejável o aumento da resistência dos materiais de PVC, para prevenir o aparecimento de alguns defeitos, como por exemplo o colapso de espuma.

A necessidade da modificação do agente de expansão tem como objetivo primordial a possível resolução de um problema atual nas indústrias europeias, nomeadamente, na indústria automóvel produtora de pele artificial, uma vez que em 2012, a *European Chemicals Agency (ECHA)* sediada na Suíça propôs a inclusão do agente de expansão, ADCA, na lista candidata do Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (*REACH*) como sendo uma *Substance of Very High Concern (SHVC)*, ao lado de compostos como, por exemplo, o crómio, o cádmio e compostos orgânicos classificados como cancerígenos. [1]

Como existe o risco desta substância ser excluída do mercado é importante o estudo de uma alternativa. Por este motivo, foram averiguados vários tipos de agentes de expansão que poderão substituir o atual. Contudo, o estudo efetuado debruçou-se apenas num tipo de agente de expansão, as microsferas expansíveis.

Neste capítulo, são caracterizados os diversos constituintes dos plastissóis de PVC e as respetivas características e funções. Além disso, são descritos os diversos tipos de agentes de expansão utilizados neste estudo (a ADCA e as microsferas expansíveis). Por fim, é descrito o processo de produção de materiais de PVC em vigor na *TMG Automotive*.

2.1 Plastissol de PVC

O policloreto de vinilo, vulgarmente conhecido por PVC, é um polímero termoplástico que contém na sua estrutura 57% (m/m) de cloro proveniente da eletrólise de uma solução de cloreto de sódio, e 43% (m/m) de eteno, derivado do petróleo, [2]. O PVC, é um material rígido, uma vez que as ligações entre as moléculas apresentam uma forte atração eletrostática do tipo dipolo-dipolo que reduz a flexibilidade das cadeias. (Figura 1)

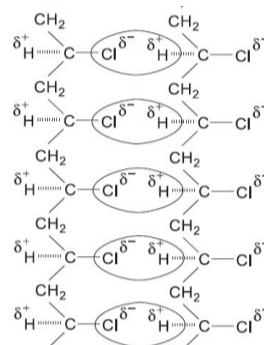


Figura 1- Estrutura molecular do PVC (Adaptado de [5]).

A elevada presença de átomos de cloro confere elevada polaridade à estrutura molecular do PVC, que permite a mistura com uma gama de aditivos muito maior do que a de qualquer outro termoplástico. Esta propriedade permite a preparação de formulações com diferentes características, tais como rigidez, flexibilidade, resistência ao rasgo, cor, brilho e resistência à tração, entre outras (dependendo do tipo de aplicação). Dentro dos aditivos que podem ser incorporados no PVC, podem ser destacados os seguintes: plastificantes, estabilizantes, cargas, estabilizantes, auxiliares do processo, pigmentos, agentes de expansão. Na Tabela 1 encontram-se descritos os aditivos e as respectivas funções. [4]

Tabela 1- Aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC.

Principais aditivos	Efeitos na formulação
Plastificantes	Alteração da dureza e flexibilidade do PVC
Estabilizantes	Inibição das reações de degradação de PVC pela temperatura, luz e agentes oxidantes durante o fabrico bem como ao longo da sua vida útil
Retardantes de chama	Reduzir a propagação da chama do material
Pigmentos	Atribuir a coloração desejada ao produto final
Auxiliares de expansão	Catalisador das reações de expansão de forma a promover a decomposição do agente de expansão a temperaturas mais baixas (<i>kicker</i>).
Cargas	Redução de custos dos materiais de PVC
Espessante	Aumento da viscosidade do plastissol
Redutores de viscosidade	Alteração da viscosidade das pastas
Agente de expansão	Agente de formação de espuma que dá a estrutura celular pretendida ao material

A Tabela 2 apresenta um exemplo de formulação de plastissol de PVC com aplicabilidade na indústria automóvel. A concentração de cada componente é apresentada em partes por cem de resina de PVC. [5]

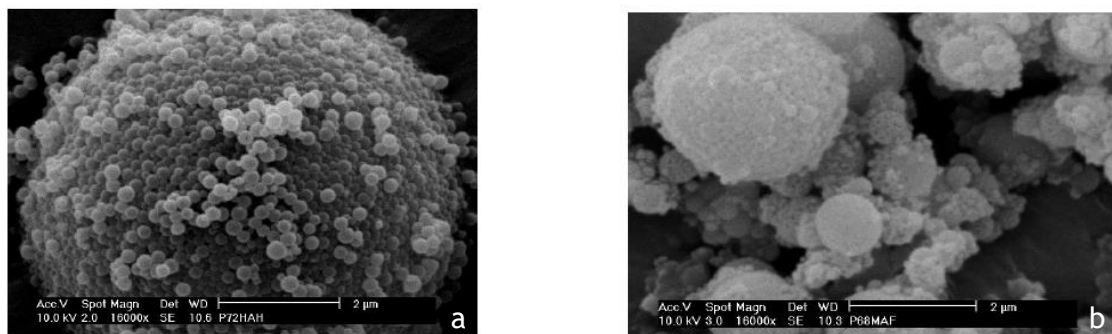
Tabela 2- Exemplo de formulação de Plastissol (Adaptado de [5]).

Componente	Quantidade
PVC de emulsão $M_w= 90\ 000$, viscosidade reduzida	40
PVC de emulsão $M_w= 105\ 000$, viscosidade elevada	60
Ftalato de cadeia linear derivado de álcoois $C_{10}-C_{11}$	65
Azodicarbonamida	1,6
Óxido de zinco	0,75
Carbonato de cálcio	7
Pigmento	X

2.1.1 Processo de Polimerização

O processo de polimerização do monómero de cloreto de vinilo pode ser feito através de seis tipos: via radicais livres, em suspensão, em emulsão, em micro-suspensão, em massa e ainda em solução.

A *TMG Automotive* adquire PVC proveniente do processo de polimerização em emulsão e em micro suspensão em que os tamanhos de partículas vítreas e a reduzida porosidade obtidos possuem tamanhos entre 1 e 10 μm , tal como está representado na Figuras 2, através do microscópio eletrónico de varredura, de ampliação de 16.000x.



Figuras 2 -Imagem microscópica da resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em emulsão (a) e micro-suspensão (b) (Adaptado de [3]).

2.1.2 Plastificantes

Os plastificantes são, segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), “substâncias incorporadas em plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar a sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento.”

Os plastificantes são em grande maioria ésteres ou poliésteres, incluindo outros com base em ácidos adípicos, fosfóricos, sebáceos, trimelíticos ou azeláticos. Segundo a Figura 3, os plastificantes têm um efeito de atenuação das ligações *van der Waals* dipolo-dipolo, bem como o aumento da distância entre as cargas eletrostáticas presentes nas moléculas de PVC, segundo a teoria de gel desenvolvida por *Doolittle*. [3]

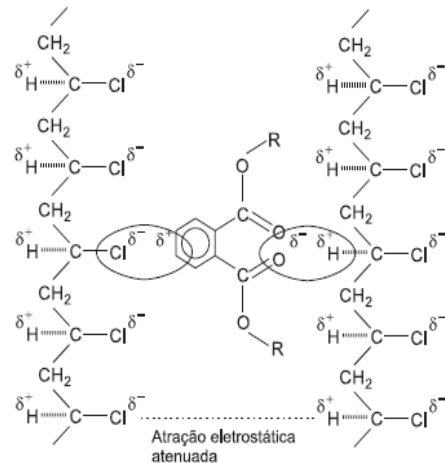


Figura 3- Interação do plastificante com as moléculas de PVC segundo a teoria de *Doolittle* (Adaptado de [3]).

As resinas em emulsão e micro-suspensão apresentam porosidade reduzida, tal como foi mencionado anteriormente, o que faz com que o plastificante não seja absorvido, por isso, a interação entre as moléculas de PVC e as moléculas de plastificante na gama de temperaturas entre os 80°C e os 100°C formam compostos na forma de líquido pastoso [3]. O mecanismo de plastificação dá-se em cinco etapas: a adsorção, a absorção, gelificação, “fusão” e o endurecimento. A Figura 4 mostra o processo de gelificação e de fusão. Inicialmente, 40°C, à medida que a temperatura aumenta as partículas de PVC começam a ser adsorvidas pelo plastificante. A 54°C, ocorre a pré-gelificação, no qual se inicia o processo de solvatação das moléculas do PVC pelo plastificante, por meio da difusão intermolecular deste último no polímero. A 82°C ocorre o processo de gelificação onde o plastificante incorpora as partículas de PVC, isto é, há absorção total do plastificante, no entanto, ainda há distinção entre estes dois compostos, uma vez que ainda existem “fronteiras” entre eles. Além disso, a 138°C está representado a fusão parcial do plastificante, isto é, quando o plastificante começa a solvatar o polímero. Por fim, a 160°C, dá-se a fusão total do plastificante, ou seja, o plastificante encontra-se uniformemente distribuído ao longo da cadeia polimérica. [3]

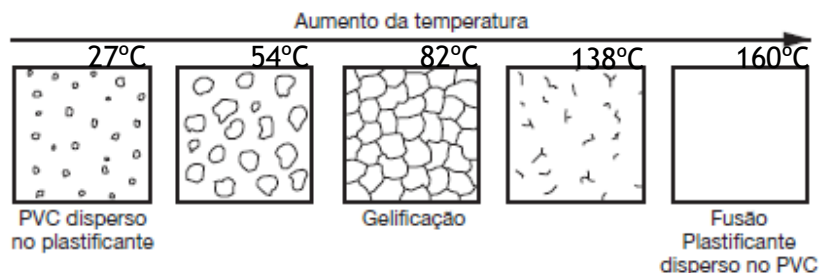


Figura 4- Interação do plastificante com as moléculas de PVC segundo a teoria de gel (Adaptado de [3]).

2.1.3 Agentes de expansão

Os agentes de expansão são substâncias que se decompõem ou vaporizam à temperatura de produção originando gases ou vapor. O agente de expansão é o fator determinante para controlar a densidade, microestrutura celular e morfologia da espuma de PVC. Estas propriedades controláveis vão originar a estrutura celular desejável do material de PVC.

Os diversos tipos de formação de células na estrutura celular dos polímeros podem advir da expansão química ou da expansão física dos agentes de expansão a elevadas temperaturas, durante a fase de processamento dos plastissóis de PVC. [6] Na Tabela 3 estão representadas entre os tipos de processos de formação de espumas.

Tabela 3- Processos de formação de espumas.

Expansão química	Expansão física
Reação química de decomposição na pasta PVC.	Expansão física de microesferas expansíveis de resina
Injeção ou extrusão de um solvente ou gás inerte no interior do termoplástico.	Expansão física de microesferas expansíveis ocas de vidro.
Volatilização de gás ou líquido de baixo ponto de ebulição.	Agitação mecânica do termoplástico.

2.1.4 Agentes de expansão químicos

Os agentes de expansão químicos são compostos orgânicos ou inorgânicos que através de uma reação química se decompõem em gases sem reagir com a matriz do plastissol de PVC, por efeito do aumento da temperatura. Os agentes de expansão mais comuns incluem bicarbonatos, derivados de ácido policarboxílico e o tetrazol [7]. Existem dois tipos de agentes de expansão químicos, os exotérmicos (libertação de calor) e os endotérmicos (absorção de calor).

A azodicarbonamida é o agente de expansão exotérmico mais utilizado, uma vez que representa cerca de 90% dos agentes de expansão químicos utilizados na Europa [5]. Na Figura 5 pode averiguar-se o mecanismo de decomposição deste agente de expansão. Este mecanismo dá-se segundo uma reação complexa em cascata, em que a ADCA pura se decompõe na ordem dos 220°C. [9] Os gases libertados aquando da decomposição perfazem um valor total de 270 mL/g, em que os produtos finais resultantes das reações em cascata são o nitrogénio, que representa 62% do valor total de gás libertado, o monóxido de carbono, que representa cerca de 35%, e o amoníaco e dióxido de carbono que perfazem os restantes 3% [1].

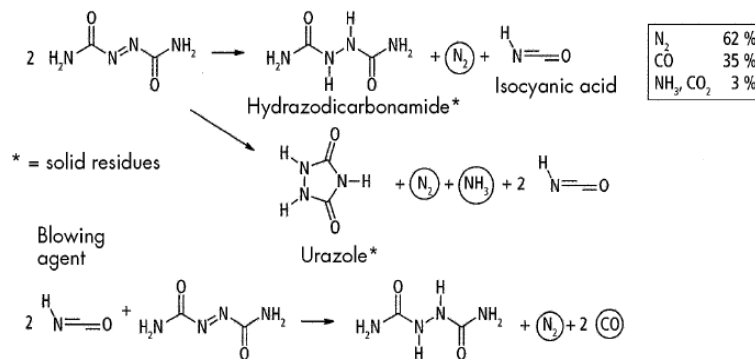


Figura 5- Mecanismo de decomposição de ADCA (Adaptado de [1]).

A temperatura de decomposição do agente de expansão pode ser controlada. A ADCA pode ser ativada por diferentes substâncias químicas, como por exemplo o óxido de zinco (ZnO), a sílica e o óxido de magnésio (MgO). Estes ativadores fazem com que o intervalo de temperaturas de decomposição de azodicarbonamida diminua para o intervalo de temperaturas entre os 150 e os 190 °C, dependendo do ativador utilizado [3].

Na Figura 6 estão representados os agentes químicos exotérmicos mais utilizados em PVC. Os agentes OBSH, TSH e 5PT, comparativamente à ADCA, apresentam anéis aromáticos com efeitos nocivos, uma vez que a exposição prolongada pode conduzir a lesões graves do ponto de vista de saúde pública [1].

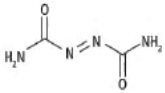
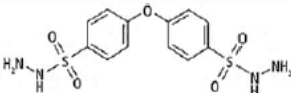
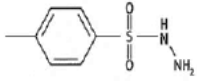
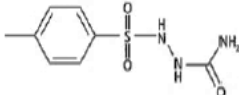
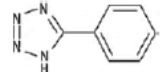
Structural formula	Substance (abbreviation)	Decomposition temperature in °C	Gas yield in ml/g, air, blowing agents	Comments
	Azodicarbonamide (AZO, ADCA), yellow-orange powder	205 – 215 (activated grades: 150 – 190)	270 N ₂ , CO, NH ₃ , CO ₂	Retarding effect BfR ² – no (because of semicarbazide) FDA – yes
	Oxybis(benzenesulphonyl hydrazide) (OBSh), white powder	155-165	160 N ₂ , H ₂ O	Accelerating BfR XXI cat. 4, FDA – yes
	p-Toluenesulphonyl hydrazide (TSH), white powder	120 – 130	120 N ₂ , H ₂ O	Accelerating effect
	Toluenesulphonyl semicarbazide (TSS), white powder	230 – 250	140 N ₂ , H ₂ O	High-temperature blowing agent
	5-Phenyltetrazole (SPT)	215 – 225	220 N ₂	High-temperature blowing agent

Figura 6- Agentes de expansão exotérmicos mais utilizados (Adaptado de [1]).

A reação de decomposição pode ser também endotérmica (absorção de calor), sendo que os agentes expansores endotérmicos mais utilizados são os agentes: bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e o borohidreto de sódio (NaBH₄). [3]

2.1.5 Agentes de expansão físicos

Os agentes de expansão físicos são compostos que com o aumento da temperatura expandem quando de uma mudança de fase. A vaporização de líquidos ou a compressão de gases liquefeitos à temperatura de formação são os casos mais comuns de mudança de fase. [4]

Um exemplo de agentes de expansão físicos são as microesferas expansíveis. Estes compostos são pequenas esferas de dimensões entre 10 e 40 µm, que são constituídos por uma parede polimérica termoplástica que encapsula hidrocarbonetos que se encontram ou no estado líquido ou gasoso. [11]

A expansão das microesferas ocorre quando do aumento de temperatura no sistema onde as microesferas estão inseridas. O efeito desse aumento provoca uma mudança de estado do polímero termoplástico, isto é, este atinge a temperatura de transição vítrea (T_g), ou seja, temperatura à qual se dá a passagem de rígido a amorfo. Esta mudança de estado juntamente com a pressão exercida pelo gás e ou líquido no seu interior provoca a expansão das mesmas. [12]

As propriedades das microesferas expansíveis vão depender da:

- Da composição do polímero termoplástico existente na película da cápsula, que pode variar desde EVA (etil acetato de vinila), PVC (policloreto de vinilo), PP (polipropileno), PE (polietileno), epóxi, silicone, entre outros [13];
- Do tipo de hidrocarboneto inserido na microesfera;
- Da interação entre o polímero termoplástico e o gás ou líquido no interior da cápsula uma vez que, o polímero tem de reter o gás aquando da expansão para não haver passagem do gás para o exterior.
- Da temperatura de transição vítrea do polímero. A transição vítrea corresponde a uma mudança de estado rígido para um estado mais flexível. Quando a temperatura de transição vítrea é atingida a expansão inicia-se. Os agentes apresentam diferentes tipos de T_g , o que significa que as microesferas vão iniciar a sua expansão em temperaturas diferentes;
- Da temperatura máxima de expansão. É importante mencionar que esta temperatura máxima corresponde à temperatura máxima de expansão onde é atingido o diâmetro máximo das microesferas. A temperaturas superiores à $T_{máx}$ há o colapso das microesferas;
- Do tamanho das partículas, na obtenção do produto pretendido, que pode variar entre os 6-40 μm . O tamanho tem influência nas propriedades mecânicas do material quanto mais pequeno for o tamanho das partículas inserido no material PVC mais uniforme será a estrutura final, mas maior será a quantidade de microesferas será necessário nas formulações.

Na Figura 7, é apresentado um esquema representativo da expansão de dois tipos de microesferas existentes no mercado.

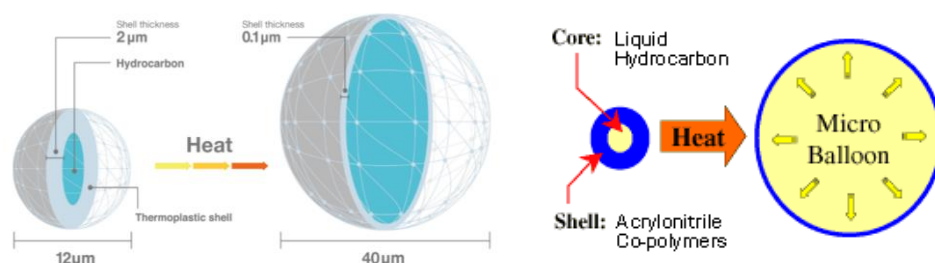


Figura 7- Mecanismo de expansão de microesferas expansíveis (1a) e (1b) (Adaptado de [14] e de [15]).

Na Figura 7 (1a), antes do aumento de temperatura, verifica-se que o tamanho partículas é de aproximadamente 12 μm e a espessura do revestimento é de 2 μm . Quando ocorre um aumento de temperatura, as microesferas podem atingir um valor máximo de diâmetro de aproximadamente 40 μm e uma espessura mínima de aproximadamente 0.1 μm . As partículas correspondentes variam dos 12 aos 40 μm de diâmetro. E, podem atingir valores de diâmetros no fim da sua expansão entre os 40 e os 130 μm . [14]

No caso da Figura 7 (1b), o diâmetro das partículas inicialmente varia entre os 15 e os 40 μm e podem ir até valores de diâmetro dos 40 aos 120 μm no fim da expansão total. [15]

2.1.6 Processo industrial da produção de pele artificial

A TMG *Automotive* produz tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel. Existem dois produtos finais com base no polímero de PVC nos quais as microesferas podem ser incorporadas: peles artificiais com suporte têxtil no avesso e peles artificiais sem suporte têxtil no avesso (Figura 8).

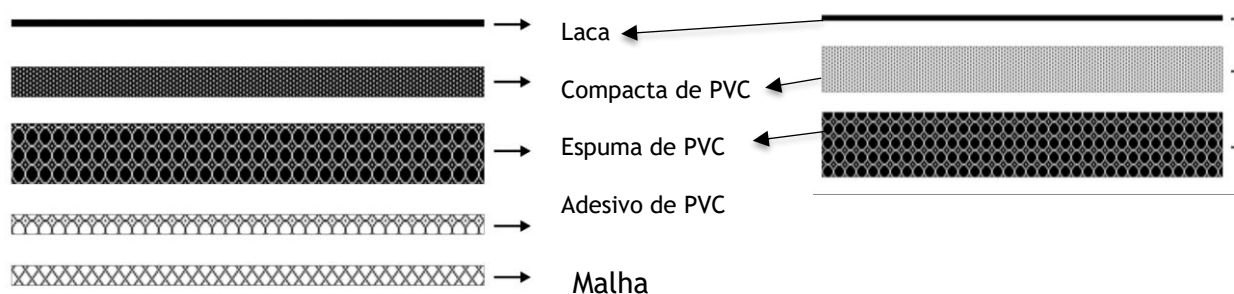


Figura 8- Artigo de pele artificial, constituído por 5 camadas: a laca, a compacta de PVC, a espuma, a adesiva e a malha (a) (lado esquerdo), artigo de pele artificial constituído por 3 camadas: a laca, a compacta de PVC e a espuma de PVC.

Na Figura 8, estão representados dois tipos de pele artificial produzidos na empresa. A pele artificial com malha no avesso (a) é constituída por 5 camadas, nas quais as composições diferem consoante as especificações dos clientes. No entanto, a estrutura e funcionalidade é semelhante. Na Figura 8(a), verifica-se que a primeira camada deste produto é a camada de laca, que tem como função aumentar a resistência ao risco, à abrasão, à radiação UV, entre outros. A segunda camada é denominada de camada compacta de PVC e é a camada que dá ao artigo as propriedades necessárias para que este apresente a flexibilidade e a resistência mecânica desejada. Há ainda uma camada de espuma de PVC que tem como funções a diminuição da densidade do produto e a obtenção da espessura desejada. A penúltima camada

do produto é uma camada de espuma adesiva, camada esta que tem como principal objetivo permitir a adesão do artigo ao substrato têxtil. O suporte têxtil utilizado confere integridade ao produto e pode ser de vários tipos, consoante as características desejadas no produto final. A diferença deste artigo para peles artificiais sem suporte têxtil no avesso é de que este, não apresenta as camadas adesiva e malha, Figura 8(b).

Na *TMG Automotive*, são necessárias quatro etapas para produzir uma pele artificial: preparação das pastas, recobrimento, lacagem e gravação.

A preparação das pastas ocorre na cozinha de pastas. Nesta etapa, todos os componentes do plastissol de *PVC* são misturados num misturador à escala industrial com velocidade regulável, começando pela introdução dos componentes líquidos (plastificantes e estabilizantes), seguido da adição dos componentes em pó, como o *PVC*, o retardante à chama e as cargas e posteriormente da introdução dos empastados de pigmento e de agente de expansão. A mistura da pasta é realizada até que a pasta apresente a homogeneidade pretendida. Após a mistura dos componentes, o plastissol é descarregado para uma cuba e passa por um processo de filtração, para remover as impurezas e as partículas de maior dimensão, e por um processo de vácuo, para remoção do ar incorporado durante a sua mistura. Após a realização de todos os processos mencionados previamente, a pasta encontra-se pronta a ser utilizada para a produção de filmes por recobrimento.

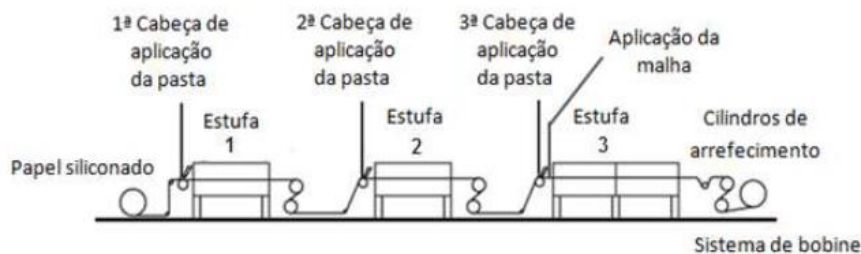


Figura 9- Esquema do processo de recobrimento no processo de produção (Adaptado de [3]).

Numa primeira fase, as pastas entram na primeira cabeça de aplicação e são aplicadas sobre um papel siliconado com o auxílio de uma faca (recobrimento indireto por faca), de forma a produzir um filme com a espessura desejada. Após a produção do 1º filme, este entra na estufa para que o PVC gelifique e funda adequadamente. As condições de temperatura nesta estufa variam de artigo para artigo, abrangendo a gama de temperaturas de 180°C- 225°C. Concluído o processamento do primeiro filme, este é arrefecido e é depositada uma segunda camada (camada de espuma) sobre a camada produzida previamente. O conjunto dá entrada numa segunda estufa, que se encontra a uma temperatura substancialmente inferior à da primeira estufa, e sofre um processo de pré-expansão. Nesta etapa, a temperatura é criteriosamente controlada de forma que o artigo gelifique corretamente sem que o agente de expansão se

decomponha (no caso da ADCA). Concluída a produção do segundo filme, é depositada uma terceira camada no artigo e é laminado o substrato têxtil ao conjunto, entrando de seguida na estufa para que os filmes fundam adequadamente e o agente de expansão se decomponha para formar a estrutura celular das espumas.

Nas duas últimas etapas correspondem às etapas de acabamento do artigo. Para efeitos de aumento da resistência ao risco, sujidade, abrasão, radiação UV, entre outros, é introduzida uma camada de laca (dispersão de PUR de base aquosa ou solvente) na superfície do artigo durante o processo de lacagem.

O processo de gravação permite conferir a textura desejada ao artigo. Esta unidade processual está dividida em quatro partes:

- Pré-aquecimento do artigo por convecção e/ou condução;
- Aquecimento da superfície via painel infravermelho (IV);
- Passagem do artigo pelo cilindro que contém a textura desejada na sua superfície;
- Arrefecimento do artigo.

A qualidade da espuma é um fator crítico nesta fase para que não ocorra a rutura das paredes celulares (por ação da tensão de corte gerada durante o processo) e, conseqüentemente, a delaminação das camadas.

3 Materiais e métodos

3.1 Materiais e equipamentos

Os materiais utilizados neste estudo foram fornecidos pela empresa *TMG Automotive*. Na Tabela 4 encontram-se representados os compostos utilizados na produção de pastas, a respetiva sigla, a sua caracterização, a sua fórmula molecular e ainda irão ser utilizados em espumas ou em pele artificial.

Tabela 4- Apresentação dos componentes utilizados na preparação de pastas de PVC.

Nome	Sigla	Caracterização	Fórmula Molecular	Espuma	Pele artificial
Policloreto de vinilo	PVC 1	PVC de emulsão	$(C_2H_3Cl)_n$	×	×
	PVC 2	PVC de micro-suspensão	$(C_2H_3Cl)_n$	×	×
	PVC 3	PVC de emulsão	$(C_2H_3Cl)_n$		×
Plastificante	P 1	Ftalato de cadeia ramificada	Mistura de cadeias C_{10} - C_{12} (456 g · mol ⁻¹)	×	×
Retardante à chama	R	Trióxido de antimónio	Sb_2O_3	×	×
Ativador de expansão	SKL 1	Mistura contendo um composto à base de zinco	-	×	×
	SKL 2	Composto à base de sódio	-	×	×
Co-estabilizante	CE	Óleo de soja	$C_{18}H_{34}O_2$	×	×
Agente de expansão	ADCA	Azodicarbonamida	$C_2H_4N_4O_2$	×	×
	ME_1	Microesfera do fornecedor A	-	×	×
	ME_2	Microesfera do fornecedor A	-	×	
	ME_3	Microesfera do fornecedor A	-	×	
	ME_4	Microesfera do fornecedor B		×	

A Tabela 5 apresenta os diferentes tipos de microesferas utilizadas ao longo do estudo, e as respectivas características. Isto é, o tamanho de partícula (μm), as temperaturas de início de expansão ($^{\circ}\text{C}$), as temperaturas máximas de expansão ($^{\circ}\text{C}$) e ainda, massa volúmica (kg/m^3) de cada uma delas.

Tabela 5- Descrição do tipo de microesferas utilizadas no estudo.

Fornecedor	Referência	Tamanho de partícula, μm D(0,5)	T _{início} ($^{\circ}\text{C}$)	T _{máx} ($^{\circ}\text{C}$)	Massa volúmica (kg/m^3)
A	ME_1	18-24	123-133	180-195	≤ 14
	ME_2	28-38	133-143	190-205	≤ 9
	ME_3	25-40	158-173	215-235	≤ 14
B	ME_4	23-29	135-150	170-185	≤ 20

Na Tabela 6, encontram-se representados os equipamentos utilizados ao longo do estudo.

Tabela 6- Equipamentos utilizados ao longo do estudo efetuado.

Preparação de pastas	Balança <i>Mettler P1210</i>
	Misturador <i>Loher GmbH</i> do tipo eLA 71 b-4
	Máquina para vácuo
Fabrico de filmes	Máquina de recobrimento <i>Werner Mathis AG</i> do tipo LTF 35574
	Faca para preparação de filmes
	Papel <i>release</i> apropriado para PVC
Corte de espumas	Prensa <i>Lhomaldgy</i>
	Cunho de área de 100 cm^2
	Escantilhão de dimensões $50 \times 200 \text{ mm}$
Caracterização das amostras	Balança <i>Mettler PJ300</i>
	Medidor de espessura com calçador móvel
	Microscópio ótico <i>Olympus Philippines SC50</i>
	Compressor com 8 onças como carga a ser aplicada

Caracterização das amostras	Dinamômetro AGX 10N
	Microscópio ótico <i>Hirox 3D Digital Microscope RH-2000</i>
	Microscópio ótico de varredura SEM <i>Jeol JSM-6010LV</i>
	Porosímetro- <i>Poromaster60</i>
	Espectrofotômetro
	Câmara de luz
	Estufa <i>Memmert UFE 600</i>
	Datacolor 400

3.2 Preparação de pastas para produção de espumas e de peles artificiais de PVC

O agente de expansão mencionado na seção 2-Contexto e estado de arte, é um componente na formulação que influencia as propriedades da estrutura celular dos materiais de PVC. Os agentes de expansão utilizados foram a ADCA e as microesferas expansíveis, tal como foi apresentada na Tabela 4 da seção 3.1-Materiais e equipamentos.

As temperaturas de estudo utilizadas nas estufas *Werner* foram as temperaturas de 135°C, de 182°C e de 193°C.

A seleção das microesferas é realizada em função das condições de temperaturas processuais, de temperaturas de início e as temperaturas máximas de expansão das microesferas presentes (Tabela 5).

As microesferas do tipo ME_1 e as do tipo ME_4 apresentam uma gama de T_{start} inferior à temperatura atingida pela espuma na segunda estufa 135°C e uma gama de $T_{máx}$ superior à temperatura de 182°C e inferior à temperatura de 193°C. Além disso, as microesferas do tipo ME_3 foram selecionadas por apresentarem uma gama de $T_{máx}$ superior a todas as temperaturas utilizadas no estudo.

As espumas produzidas, foram denominadas como E_Padrão, E_ME_1, E_ME_1.1, E_ME_2, E_ME_3 e E_ME_4. A primeira, é a formulação padrão, que apresenta a ADCA como agente de expansão e ainda, o sistema SKL 1. As restantes formulações, E_ME_i (i=4), contêm microesferas como agente de expansão e CE como co-estabilizante. Por último, a espuma E_ME_1.1 apresenta a mesma formulação do que a E_ME_1 (pasta inicial), no entanto, a quantidade de microesferas expansíveis na formulação é superior à inicial na ordem dos 0.5%.

Foi ainda produzido um conjunto de espumas com o mesmo tipo de microesferas, mas com diferentes tipos de estabilizantes presentes na formulação, a espuma E_Padrão (com SKL 1), a espuma E_ME_1 (com um CE), a espuma A (com um SKL 2+ CE), a espuma B (contêm SKL1+ CE) a espuma C (com um SKL 1).

Foram ainda produzidas pastas para fabrico de peles artificiais. Estes apresentam, as seguintes camadas: compacta, espuma, adesiva e um suporte têxtil. Na Tabela 7, encontram-se as referências dos materiais produzidos e os respetivos agentes de expansão. Os materiais M_ME_1 e M_ME_1.2 apresentam o mesmo tipo de microesferas (1) com uma diferença de 0,5% da quantidade de total na formulação em que M_ME_1.2 apresenta uma quantidade superior, o mesmo acontece com os materiais M_ME_2 e M_ME_2.2, no entanto, o tipo de microesferas presentes nestes materiais é o tipo (2).

Tabela 7- Peles artificiais produzidas.

Materiais produzidos					
Referências	M_Padrão	M_ME_1	M_ME_1.2	M_ME_2	M_ME_2.2
Agente de expansão	ADCA	ME_1	ME_1.2	ME_2	ME_2.2

A preparação das pastas iniciou-se com pesagem na balança *Mettler P1210* (Figura 11). Em seguida, as misturas foram homogeneizadas, a uma velocidade de rotação de 1500 rpm durante 5 min, no misturador *Loher GmbH* (Figura 10). Além disso, as pastas passaram por um processo de vácuo durante 30 min para eliminação de células de ar existentes nas mesmas aquando da sua preparação.



Figura 11- Balança Mettler P1210.



Figura 10- Misturador Loher GmbH.

3.3 Preparação dos filmes para produção de espumas e do produto de pele artificial

Os filmes de plastissol de PVC são produzidos no equipamento de recobrimento *Werner Mathis AG* (Figura 12), da empresa *TMG Automotive*. O processo de produção de filmes de plastissol de PVC, começa com a colocação lado a lado da pasta de referência e da pasta modificada, sobre papel siliconado, de dimensões 20 cm x 30 cm. Em seguida, fez-se passar horizontalmente sobre as pastas uma faca que permitiu a formação de filmes de 500 g/m² de gramagem, ajustando com o auxílio de um apalpa-folgas *S Facom 804.AM*.

Antes do filme ser introduzido no interior da estufa da *Werner Mathis AG*, foram colocados sobre os filmes, fitas termofusíveis, de forma a verificar a temperatura que o filme atingiu no interior da máquina de recobrimento. As temperaturas utilizadas na *Werner* foram as temperaturas de 135°C (pré-expansão da espuma) e 182°C e 193°C (expansão total da espuma).

No processo de produção industrial as velocidades de produção dos filmes são apresentadas em m/min. No entanto, em escala laboratorial, para simular a velocidade industrial considerou-se um tempo de residência de 1 minuto. O tabuleiro é, então, introduzido no interior da estufa da *Werner* durante um minuto à temperatura pré-definida. Quando o tabuleiro sai da máquina de recobrimento o filme encontra-se na forma de espuma polimérica de PVC. A espuma é removida do papel de siliconado e está pronta para ser caracterizada.

No caso de produção de tecidos artificiais, estes foram produzidos na estufa da *Werner*, segundo a sequência apresentada na cadeia de produção industrial durante a etapa de recobrimento (secção 2.1.6-Processo industrial da produção de pele artificial). As condições de temperatura para a produção da camada compacta foram 207°C na *Werner* (193°C no filme), e uma gramagem de 350 g/m². Já na pré-expansão da camada de espuma foi utilizada uma temperatura de 140°C na *Werner* (135°C no filme) e uma gramagem de 250 g/m². Por fim, a camada adesiva e a malha foram colocadas sobre o conjunto de compacta e espuma, e foram introduzidas na *Werner* a uma temperatura de 200°C, para obtenção de uma temperatura na massa de 182°C e uma gramagem de 120g/m².



Figura 12-Equipamento de recobrimento.

3.4 Caracterização da estrutura celular das espumas poliméricas

3.4.1 Determinação das espessuras e das massas volúmicas das espumas

A medição das espessuras das espumas no plastissol de PVC seguiu o método TMG 380 baseado na norma ISO 2286-3. Este, foi realizado nas espumas E_Padrão, E_ME_1, E_ME_1.1, E_ME_2, E_ME_3, E_ME_4 processadas a 135°C, a 182°C e a 193°C. Cada espuma foi cortada em três provetes, numa prensa utilizando um cunho circular com área de 100 cm². O total de amostras analisado foi de 18 espumas o que perfaz um total de 54 amostras. Cada uma das amostras foi colocada sobre a parte fixa do comparador sem aplicação de tensão, Figura 14. Fez-se baixar suavemente o calcador móvel sobre o material deixando-o repousar sobre a espuma durante 10 segundos. Observou-se e registou-se a leitura do mostrador, tendo-se repetido o ensaio 3 vezes em cada espuma.

No caso dos materiais de PVC produzidos, as espessuras e as massas volúmicas também foram determinadas segundo método TMG 380 baseado na norma ISO 2286-3. Os materiais de PVC depois de produzidos, foram cortadas em 3 provetes, com a utilização do cunho com área de 100 cm² na prensa (Figura 13) Os materiais utilizados nestes ensaios foram os M_Padrão, M_ME_1, M_ME_1.1, M_ME_2, M_ME_2.1, o que perfaz um total de 5 materiais, como cada material foi cortado em três provetes, o total de amostras analisado foi de 15 amostras. O procedimento de medição foi o mesmo efetuado nas espumas poliméricas.



Figura 13- Prensa Lhomaldgy.

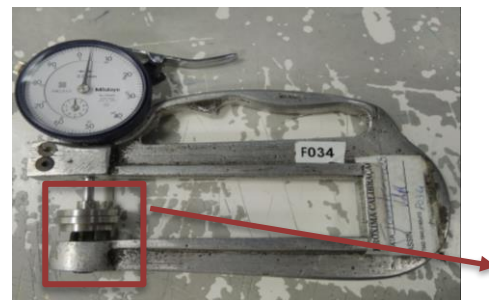


Figura 14- Medidor de espessura.

Calcador móvel

A massa volúmica (ρ) das espumas foi determinada segundo equação 1, em que a massa total do provete por unidade de área do cunho é expressa em g/mm², e em que a espessura da espuma é expressa em mm.

$$\rho = \frac{\text{massa total provete por unidade de área de cunho}}{\text{espessura da espuma ou material}} \quad (1)$$

3.4.2 Análise microscópica

A análise microscópica teve como principal objetivo uma análise comparativa não só das estruturas celulares das espumas poliméricas produzidas, como também dos produtos de PVC produzidos. No caso das espumas o equipamento utilizado foi o microscópio ótico *Hirox 3D Digital Microscope RH-2000* (Figura 15). Neste ensaio, foram analisadas as mesmas espumas analisadas na secção 3.4.1-Determinação da massa volúmica e das espessuras das espumas poliméricas. As espumas foram cortadas com auxílio de um *x-ato* em amostras retangulares de dimensões 2×5mm. Estas foram colocados na base do microscópio ótico, e observadas a uma ampliação de 140x. O software do microscópio ótico permitiu captar imagens das amostras das espumas analisadas, para a análise estrutural comparativa.



Figura 15- Microscópio ótico Hirox 3D Digital Microscope RH-2000.

Foi ainda realizado a microscopia eletrónica de varrimento, nas espumas de E_ME_1 e E_Padrão processadas a 135°C, 182°C e 193°C. Estas, foram cortadas em cadinhos retangulares e colocados na máquina *Cressington 108 auto*, Figura 16, de forma a serem banhadas a ouro. Posteriormente, foram colocadas na máquina SEM *Jeol JSM-6010LV*, Figura 17. Recorrendo ao *software* acoplado à máquina, gravaram-se imagens microscópicas com a ampliação de 50x. As ferramentas de medição do software foram utilizadas para medir alguns dos tamanhos de células presentes nas amostras analisadas

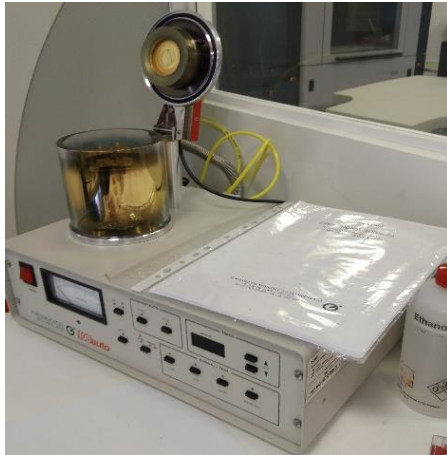


Figura 16- Cressington 108auto.



Figura 17- Máquina SEM Jeol JSM-6010LV.

3.4.3 Determinação da massa volúmica da massa volúmica aparente e da distribuição do tamanho de poros

A picnometria e a porosimetria a mercúrio das espumas poliméricas permitiu determinar as massas volúmicas aparentes e a distribuição do tamanho de células em espumas fabricadas à escala laboratorial. Este método de ensaio foi efetuado nos laboratórios do departamento da FEUP, e o equipamento utilizado foi o porosímetro *Poromaster-60 da QuantaChrome* (Figura 19) porosímetro possui duas câmaras de baixa pressão (3,5 kPa - 350 kPa) que são utilizadas na etapa de determinação da massa volúmica aparente, determinação da distribuição de tamanhos de células superiores a sete micrómetros e como etapa preparativa do ensaio a alta pressão. Possui uma câmara de alta pressão (140 kPa - 420 MPa) que permite determinar a distribuição de tamanhos de células até 0,0035 micrómetros (35 Å).

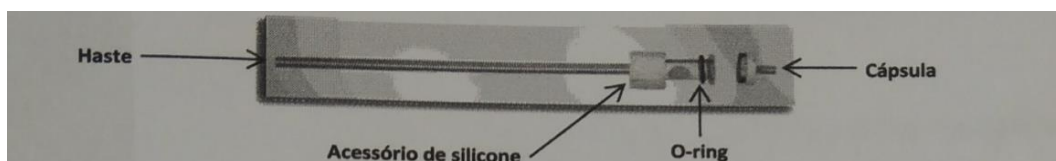


Figura 18- Célula para análise da amostra tanto a baixas como a altas pressões.

As espumas foram cortadas em unidades amostrais de 3 por 7 cm para serem colocadas no interior na célula. Foram analisadas as espumas E_Padrão a 135°C, a 182°C e a 193°C e ainda as espumas E_ME_1 a 135°C, a 182°C e a 193°C, perfazendo um total de 6 amostras. As características destas espumas encontram na seção 3.1- Seleção e preparação das pastas para a produção de espumas e materiais poliméricos de PVC.

A célula (Figura 18) depois de pronta é introduzida na câmara de baixas pressões. O controlo e aquisição de dados foi feito com o software *Poremaster for Windows*. Os dados referentes à massa volúmica aparente das espumas foram obtidos através da opção *density calculator* presente no referido software. Posteriormente, a célula foi retirada da câmara de baixas pressões e introduzida na câmara de altas pressões. Os resultados obtidos são apresentados na forma de tabelas e gráficos, sendo que o gráfico que será utilizado na seção 4- Resultados e discussão será o gráfico de Dv vs *pore size* que corresponde ao diferencial de volume de mercúrio introduzido em função do tamanho de células em μm .



Figura 19- Poromaster-60.

3.4.4 Compressão e recuperação das espumas de PVC

O ensaio utilizado para a determinação da compressão e da recuperação das espumas de PVC foi efetuado na empresa *TMG Automotive*, segundo o método de ensaio *TMG 016*. Neste ensaio as espumas selecionadas foram as: *E_Padrão*, *E_ME_1*, *E_ME_1.1*, *E_ME_2*, *E_ME_3*, *E_ME_4* processadas a 135°C , de 182°C e de 193°C . O total de espumas testadas neste ensaio foi de 36 amostras. Cada uma das amostras foi cortada num provete circular com a forma do cunho de área de secção de 100 cm^2 na prensa.

A Figura 20, apresenta o comparador federal no qual foi testado cada uma das amostras. Cada amostra foi colocada sobre uma base de diâmetro de 10 mm inicialmente sem qualquer carga aplicada. Inicialmente, começou-se por medir a espessura do artigo no comparador federal (*indentation tester*) sem qualquer carga aplicada (E_0), com o batente assente (Figura 20). Em seguida, colocou-se o peso de 8 onças (0,2 kg) na parte superior do comparador (Figura 21) durante 60 segundos e registou-se o valor de espessura ao fim desse minuto (E_1). Passados os 60 segundos, retirou-se o peso de 8 onças e registou-se a espessura ao fim 30 segundos (E_2). Para cada uma das amostras repetiu-se o ensaio mais duas vezes em zonas diferentes de cada um dos provetes.

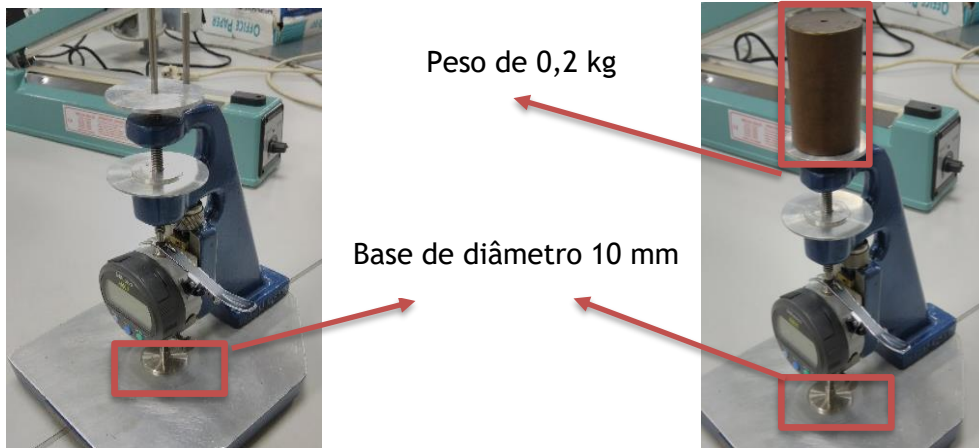


Figura 20-Comparador Federal sem carga aplicada.

Figura 21- Comparador Federal com carga aplicada de 8 onças.

As compressões das espumas foram calculadas através da equação 2, em que (E_0) representa a espessura inicial medida sem qualquer carga aplicada, expressa em mm. E, em que (E_1) , expressa em mm, representa a espessura medida após um peso aplicado às espumas de 8 onças (0,2 kg) durante 60 s.

$$\text{Compressão (\%)} = \frac{(E_0 - E_1)}{E_0} * 100 \quad (2)$$

A percentagem de recuperação após compressão foi obtida segunda a equação 3, em que (E_0) , expressa em mm, representa a espessura inicial medida sem qualquer carga aplicada, e em que (E_2) , expressa em mm, representa a espessura de espuma medida após 30 segundos da remoção do peso de 8 onças.

$$\text{Recuperação após compressão (\%)} = \frac{E_2}{E_0} * 100 \quad (3)$$

3.4.5 Tração

O ensaio de tração foi realizado com o objetivo de determinar as propriedades mecânicas das espumas poliméricas e dos produtos peles artificiais produzidos. No caso das espumas poliméricas o método TMG utilizado foi o método TMG 274 baseado no método ISO 527 part3:1995 2ª adenda 2001-04-05. Este método foi testado nas espumas, E_Padrão, E_ME_1, A, B e C. As amostras de espuma foram cortadas em 3 provetes (15 amostras no total) de comprimento 25 mm com o auxílio do cunho apresentado na Figura 22.



Figura 22- Cunho utilizado para o corte de provete usado no método TMG 274.

O equipamento utilizado para a realização destes métodos foi o dinamômetro *Shimadzu Instron*, Figura 23. As condições de ensaio realizadas neste método foram as seguintes: distância entre maxilas de 100 mm, e velocidade de ensaio de 100 mm/min. Posteriormente, os provetes foram colocados entre maxilas. Ao longo de cada ensaio foram registados os valores de força e alongamento sofridos por cada amostra, até à rutura total.



Figura 23- Dinamómetro Shimadzu.

Relativamente aos produtos produzidos estes também foram realizados no dinamômetro da empresa *TMG Automotive*. No entanto, os produtos não foram expostos às mesmas condições dos ensaios do método utilizado anteriormente, uma vez que os métodos de tração testados em espumas são diferentes dos métodos testados em peles artificiais. Neste caso, o método utilizado foi o método TMG 383 baseado no método ISO 1421:2016, em que os materiais testados foram: M_Padrão, M_ME_1, M_ME_1.2, M_ME_2, M_ME_2.2 à temperatura de 182°C, o que perfaz um total de 5 materiais. Cada material foi cortado em três provetes o que perfaz um total de 15 amostras. Neste método, o corte do material foi efetuado na prensa com escantilhão rectangular de dimensões 50×250 mm, no sentido longitudinal e transversal dos materiais. As condições e operação aplicadas no dinamômetro foram: distância entre maxilas de 100 mm, velocidade de 100 ± 10 mm/min e pré-carga: 2N.

O primeiro método permitiu determinar, os valores de tensão de rutura (MPa) e da deformação à rutura (%) de cada uma das amostras de espumas. E, o segundo método, permitiu obter, o

módulo de *Young*, a tensão de rutura (MPa), a deformação à rutura (%) e alongamento à rutura (N) para cada uma das amostras de materiais poliméricos a ser utilizado. A tensão de rutura foi determinada segundo a equação 4, em que (σ) representa a tensão expressa em MPa, (F) a força aplicada ao provete aquando da sua rutura, expressa em Newtons e (A_0) a área da secção reta do provete expressa em mm².

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4)$$

A deformação foi obtida segundo a equação 5, em que (ϵ) representa a deformação à rutura expressa em %, e (l_r) representa o comprimento dos provetes após rutura, expresso em mm e (l_0) que representa o comprimento inicial do provete, expresso em mm.

$$\epsilon = \frac{l_r - l_0}{l_r} \quad (5)$$

O módulo de *Young* (E) foi obtido segundo a equação 6, em que (σ) representa a tensão do material expressa em MPa e (ϵ) que representa a deformação expressa em %.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (6)$$

3.4.6 Rasgamento

O rasgamento foi utilizado com o objetivo de obter mais uma propriedade mecânica das espumas e dos materiais, a capacidade de o material resistir a uma força de rasgo.

O dinamômetro foi o equipamento utilizado para o teste do ensaio nas espumas e nos materiais. Relativamente, às espumas o método utilizado foi o método baseado na ISO 34-1 nas espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C. Os provetes utilizados neste ensaio apresentam a forma do cunho da Figura 24 de comprimento de 100 mm. E, em cada um dos ensaios as espumas foram cortadas em 3 provetes, o que faz um total de 15 amostras por cada método. As condições de ensaio foram ajustadas para uma distância de maxilas de 25 mm e uma velocidade de 100 mm/min.



Figura 24- Cunho para corte de espuma.

No caso de peles artificiais o método TMG 379 baseado no método NP EN ISO 4674-1:2016, foi o método que permitiu obter a força de rasgo atingida pelos materiais. Os produtos produzidos foram cortados em provetes com escantilhões de dimensões 50×250 mm, no sentido longitudinal e transversal. Posteriormente, o equipamento de tração foi ajustado consoante as seguintes condições do ensaio:

- Distância entre maxilas é de 100 mm,
- Velocidade de 100 ± 10 mm/min.

3.4.7 Quantificação da cor após envelhecimento

O ensaio de envelhecimento térmico foi utilizado com o objetivo de avaliar o comportamento das espumas E_Padrão e E_ME_1, após o envelhecimento. Este método foi realizado segundo o método TMG 147, às condições de ensaio de temperatura de exposição de 100°C e tempo de exposição de 240 h, com dimensões de provete de 10×15 mm. O ensaio consistiu na colocação de material a testar na estufa *Memmert UFE 600*. Os resultados para a confirmação da cor das espumas após envelhecimento foram obtidos através de um espectrofotômetro Datacolor 400.

A quantificação da cor é dada por três coordenadas espaciais, L (indica a luminosidade que vai de uma escala de 0 a 100), a (entre o verde - valores negativos e o vermelho - valores positivos) e b (entre o amarelo - valores positivos e o azul - valores negativos). Após a leitura da cor de cada ponto o programa gera um conjunto de parâmetros que correspondem à variação do ponto lido e do ponto padrão, por isso os parâmetros gerados são ΔL , Δb , Δa , ΔE . Somente Δb é útil para o método em questão, uma vez que, quanto maior for Δb (comparação numérica entre o valor lido e o valor de referência) mais amarelada será a amostra de espuma, ou seja, mais envelhecida será a espuma.

4 Resultados e Discussão

Este estudo teve como principal objetivo o fabrico de espumas com microesferas expansíveis como agente de expansão. Para tal, procedeu-se, inicialmente, à caracterização das espumas poliméricas que foram produzidas às temperaturas de 135°C, 182°C e de 193°C. É importante mencionar que os resultados obtidos nos ensaios efetuados tiveram como base um padrão, ou seja, uma formulação de plastissol com azodicarbonamida, e foi com base nessa referência que foi feita a discussão comparativa dos resultados obtidos.

4.1 Determinação das espessuras e das massas volúmicas das espumas

Segundo a literatura presente na secção 2.1.3-Agentes de expansão, é esperado que 135°C a ADCA não se decomponha e que a microesferas ME_3 não expanda. Contudo, é esperado que as espumas E_ME_1, E_ME_2, E_ME_4 e E_ME_1.1 já tenham iniciado o seu processo de expansão.

Na Figura 25 está apresentado os resultados obtidos relativos às espessuras e massas volúmicas das espumas E_Padrão, E_ME_1, E_ME_1.1, E_ME_2 E_ME_3 E_ME_4 nas temperaturas de estudo.

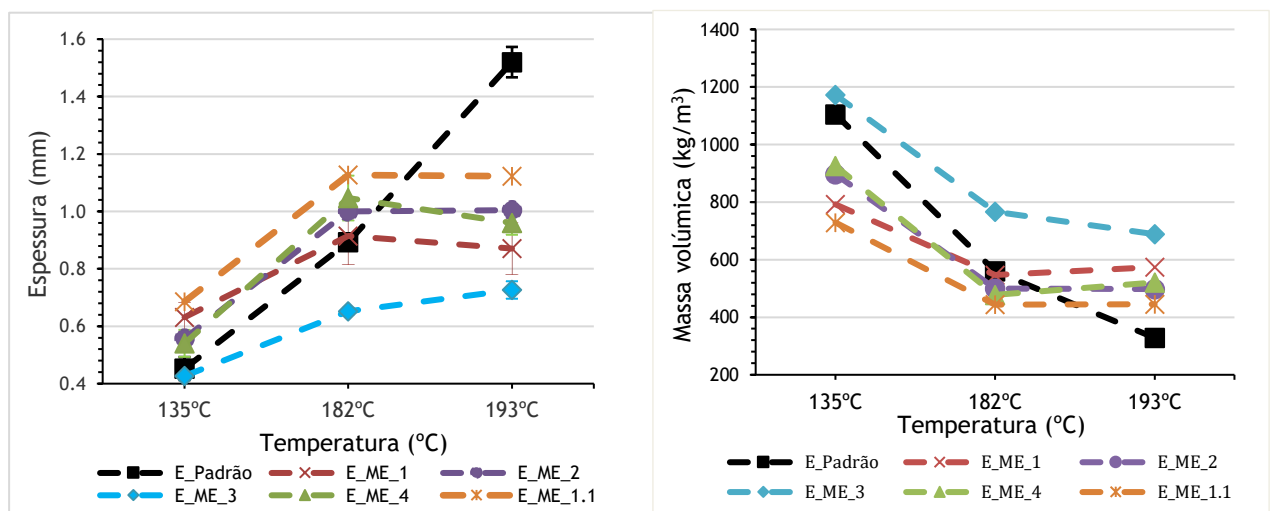


Figura 25- Espessuras das espumas nas temperaturas de 135°C, 182°C e 193°C (lado esquerdo) e as massas volúmicas (lado direito).

Analisando o lado esquerdo da Figura 25, verifica-se que as espessuras de E_ME_1, de E_ME_1.1, de E_ME_2 e de E_ME_4 são superiores às de E_ME_3 e de E_Padrão, a 135°C. Por isso, a esta temperatura, o tipo de microesferas ME_3, poderá se enquadrar melhor no processo de produção de pele artificial, uma vez que ainda não iniciou o processo de expansão, tal como a espuma com ADCA. No caso da temperatura de 182°C, de acordo com a literatura, todas as espumas expandem. Tal informação, consegue ser verificada, uma vez que, as espessuras das

espumas aumentam de 135°C a 182°C. Além disso, a E_ME_3 apresenta um valor inferior de espessura comparativamente com a da espuma padrão. Por isso, somente a E_ME_3 não se enquadra nas condições do processo.

De acordo com a literatura presente na secção 2.1.5-Agentes de expansão físicos, a 193°C, as espumas com microesferas atingem as respectivas temperaturas máximas de expansão. Tal informação pode ser verificada pela análise do lado esquerdo da Figura 25, uma vez que a diferença dos valores de espessura obtidas a 182°C e a 193°C, não é significativa. O tipo E_ME_4 apresenta um valor de espessura inferior ao valor de espessura obtido na temperatura de 182°C, o que revela que a temperatura de expansão máxima foi ultrapassada, ou seja, possível o colapso das microesferas.

De forma a estudar a influência do aumento da quantidade de microesferas na formulação das espumas, aumentou-se a quantidade de microesferas do tipo ME_1 na formulação da espuma E_ME_1.1. No lado esquerdo da Figura 25, verificou-se que o aumento de 1% de microesferas na formulação provoca um aumento da espessura nas três temperaturas de estudo. Este aumento foi somente satisfatório para a temperatura de 193°C, uma vez que, o valor de espessura obtido foi o mais próximo da espessura da espuma padrão.

Analisando o lado direito da Figura 25, permitiu analisar que quanto maior for a massa volúmica menor é a expansão das espumas. A massa volúmica da espuma padrão é de 1105 kg/m³ a 135°C, de 559,7 kg/m³ a 182°C e de 328,4 kg/m³ a 193°C. As espumas com microesferas que apresentam valores com maior proximidade aos valores de massa volúmica das espumas padrão são as E_ME_3 (1172,4 kg/m³), E_ME_2 (500,0 kg/m³) e E_ME_1.1 (446,2 kg/m³) a 135°C. Ou seja, neste caso, a espuma mais indicada a ser utilizada a 135°C é a E_ME_3, tal como foi mencionado anteriormente. No caso da temperatura de 182°C, as espumas que se encontram mais próximas do padrão são as espumas E_ME_1, E_ME_2 e E_ME_4. A 193°C, as espumas que apresentam um valor mais próximo do padrão são as E_ME_1.1, E_ME_2 e E_ME_4, respetivamente.

De uma forma geral, pode concluir-se que as espumas mais indicadas para a utilização na gama de temperaturas de processamento na empresa (entre 135°C e 193°C) são as espumas E_ME_2 e as E_ME_4, uma vez que, que apresentam um melhor compromisso entre um mínimo de expansão a 135°C (espessura inferior e massa volúmica superior) e um máximo de expansão (espessura superior e massa volúmica inferior) na gama de temperaturas 182°C e 193°C. É de salientar que a E_ME_1 coincide com a espuma padrão a 182°C, existindo uma vasta gama de artigos onde esta temperatura é utilizada.

4.2 Análise microscópica ótica

A análise microscópica de E_Padrão, E_ME_1, E_ME_1.1, E_ME_2, E_ME_3, e de E_ME_4 permitiu fazer uma análise comparativa das estruturas celulares das espumas que foram processadas a 135°C, 182°C e 193°C. Na Figura 26, estão representadas as imagens microscópicas das espumas a uma temperatura de 135°C, obtidas com o microscópio ótico *Hirox*.

A Figura 26 apresenta as imagens microscópicas das espumas a 135°C.

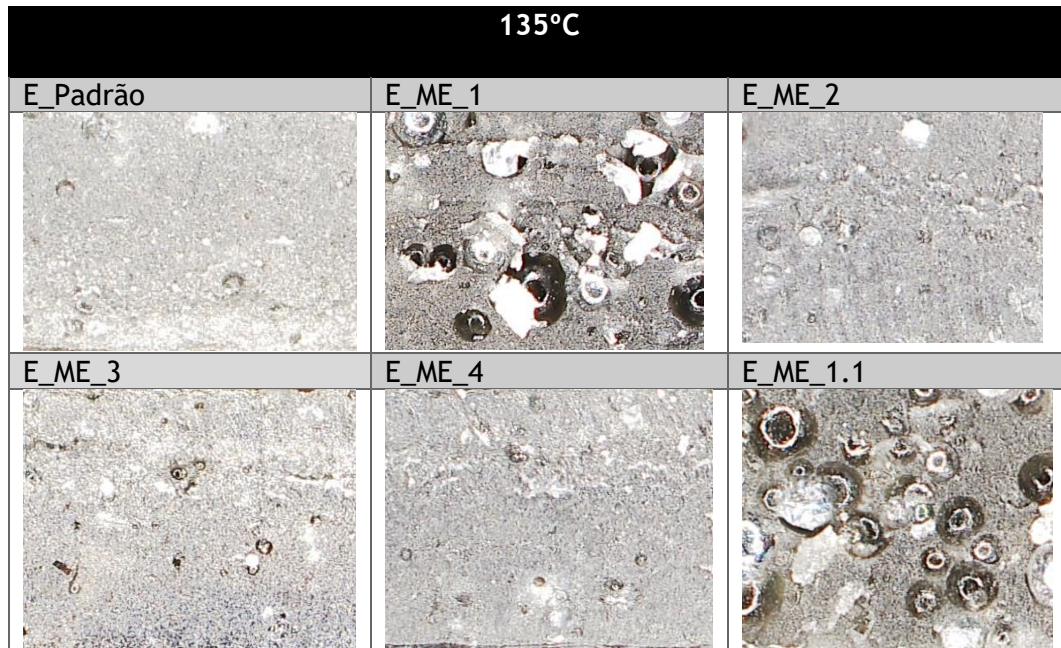


Figura 26- Imagens microscópicas das amostras de espumas E_padrão, E_ME_1, E_ME_2, E_ME_3, E_ME_4 a 135°C.

Analisando a Figura 26, a 135°C a estrutura celular pretendida no processo de produção é a estrutura de E_Padrão. Nesta, observa-se que não há decomposição da ADCA presente na E_padrão. No entanto, as microesferas presentes em E_ME_1 e em E_ME_1.1 expandem, uma vez que o tamanho das microesferas é bastante superior ao tamanho das células das microesferas presentes nas espumas E_ME_2, E_ME_3 e E_ME_4. Relativamente a estas últimas consegue-se visualizar a presença de microesferas, no entanto, não se consegue comprovar se há ou não expansão. Posto isto, comparativamente com E_Padrão, as estruturas celulares visualmente mais próximas do padrão são as E_ME_2, E_ME_3 e E_ME_4, logo a esta temperatura estas poderão ser as mais indicadas a nível processual.

A Figura 27 apresenta as imagens microscópicas da espuma E_Padrão e das espumas com diferentes tipos de microsferas a 182°C.

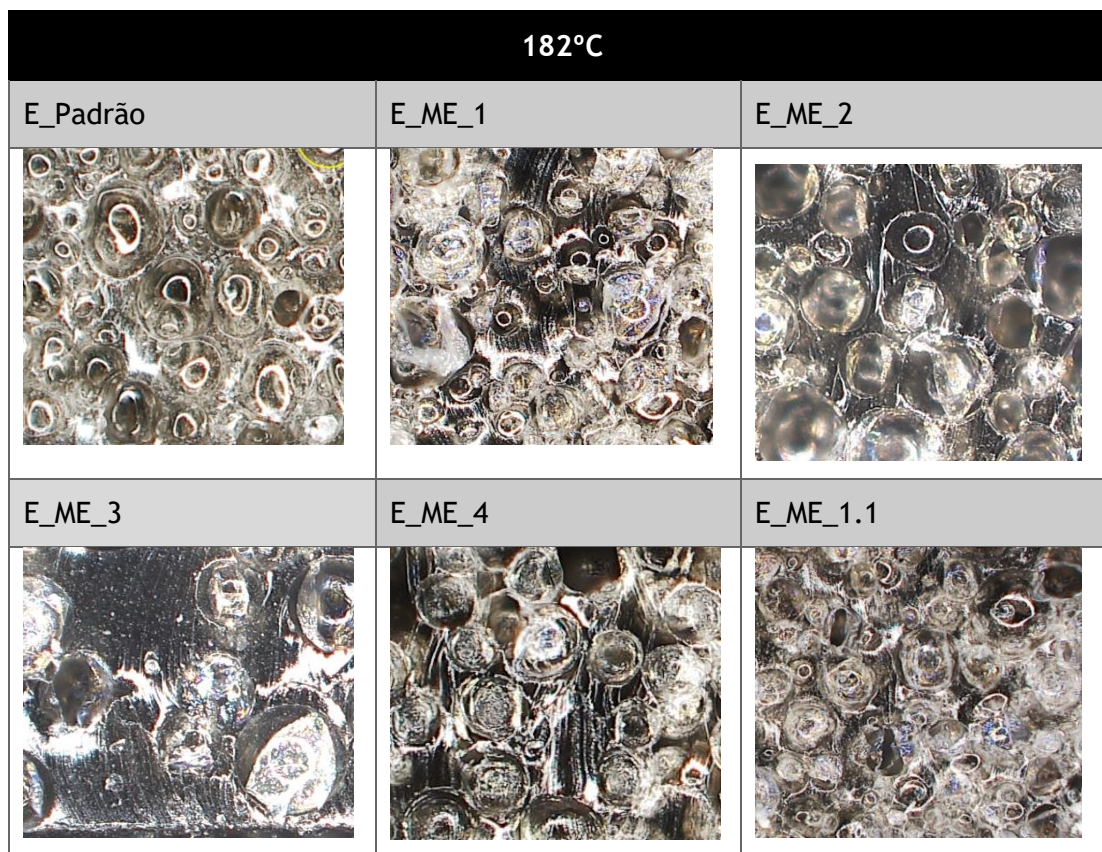


Figura 27- Imagens microscópicas das amostras de espumas E_padrão, E_ME_1, E_ME_2, E_ME_3, E_ME_4 a 182°C.

Na Figura 27, tal como seria de esperar a 182°C, todos os tipos de microsferas expandiram e a espuma que contém a ADCA já iniciou o processo de expansão. Visualmente, as referências, E_ME_1, E_ME_2, e E_ME_4 são as que mais se aproximam da estrutura da espuma padrão, do ponto de vista de distribuição de células e de tamanho de células. Por este motivo, poderão ser as mais adequadas para a utilização em processo industrial, à semelhança dos resultados obtidos na Figura 25. Relativamente à espuma E_ME_1.1 e à espuma E_ME_3, aparentemente, com base numa análise qualitativa, verifica-se que estas poderão ser as menos indicadas a serem utilizadas para a produção de pele artificial.

A Figura 28 apresenta as imagens microscópica das espumas processadas a 193°C.

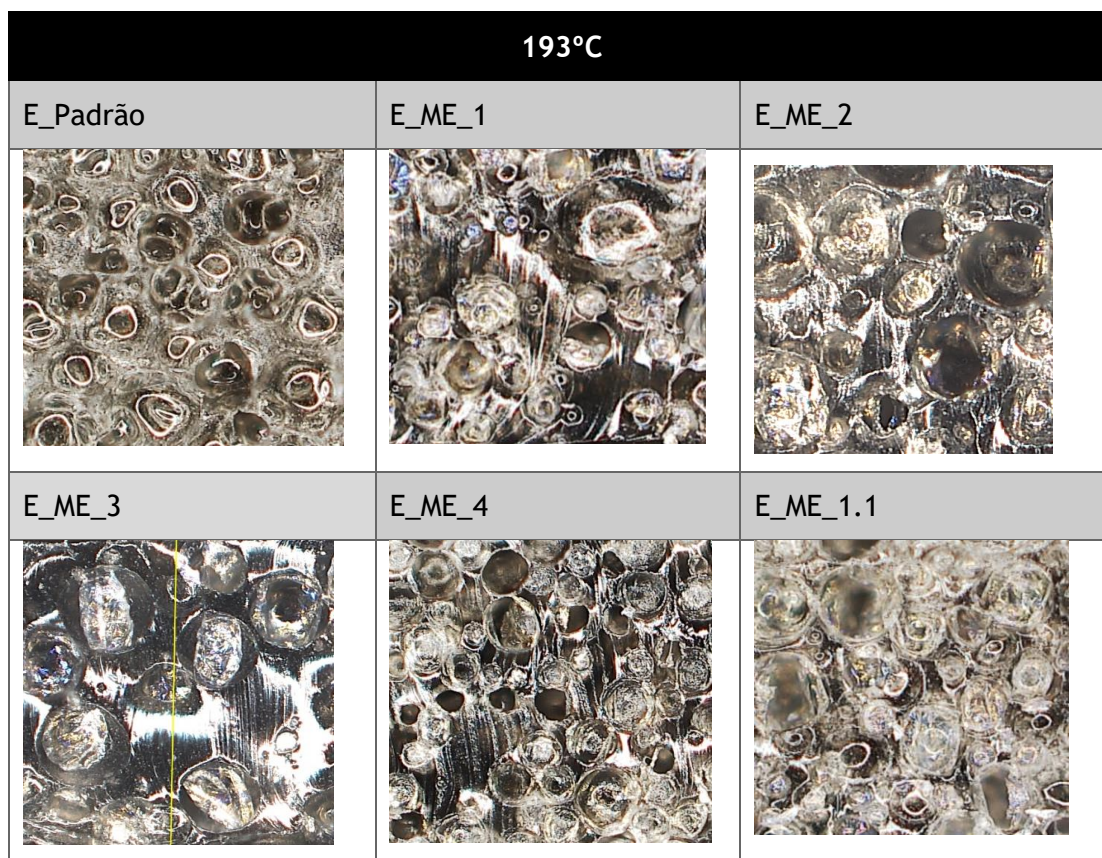


Figura 28 - Imagens microscópicas das amostras de espumas E_padrão, E_ME_1, E_ME_2, E_ME_3, E_ME_4 a 193°C.

Na Figura 28, a 193°C, não se observam diferenças significativas na estrutura com microesferas comparativamente às espumas apresentadas na Figura 27, ou seja, observa-se, mais uma vez, que as estruturas mais semelhantes ao padrão, são as E_ME_1, E_ME_2 e E_ME_4. É de salientar que, segundo a literatura presente na secção 2.1.5-Agentes de expansão físicos, a espuma E_ME_4 já ultrapassou a temperatura máxima de expansão, o que significa que, a 193°C, as microesferas colapsam, podendo ser prejudicial para a estrutura de espuma na produção de artigo, no entanto, através da imagem microscópica de E_ME_4, não é possível visualizar se as microesferas existentes colapsaram.

De uma forma geral, a 182°C e a 193°C, as espumas com microesferas, E_ME_1, E_ME_2 e E_ME_4 são as espumas que apresentam maior uniformidade (melhor distribuição de células), logo poderão ser as mais indicadas aquando da produção de artigo.

4.3 Determinação do tamanho de células

As imagens microscópicas representadas na Figura 26, na Figura 27 e na Figura 28, (secção 4.2-Análise microscópica), não permitiram obter informação acerca dos valores do tamanho de células das camadas de espuma. Foi então, necessário recorrer-se a um microscópio eletrónico de varrimento (SEM). Foi feita uma análise microscópica de duas amostras a E_Padrão e a E_ME_1, este tipo de espuma com microesferas foi efetuada, uma vez que esta espuma é uma candidata para a produção de pele artificial. Na Figura 29, estão representadas as imagens microscópicas a uma ampliação 50x da E_ME_1 e da E_Padrão processadas a 135°C, 182°C e a 193°C.

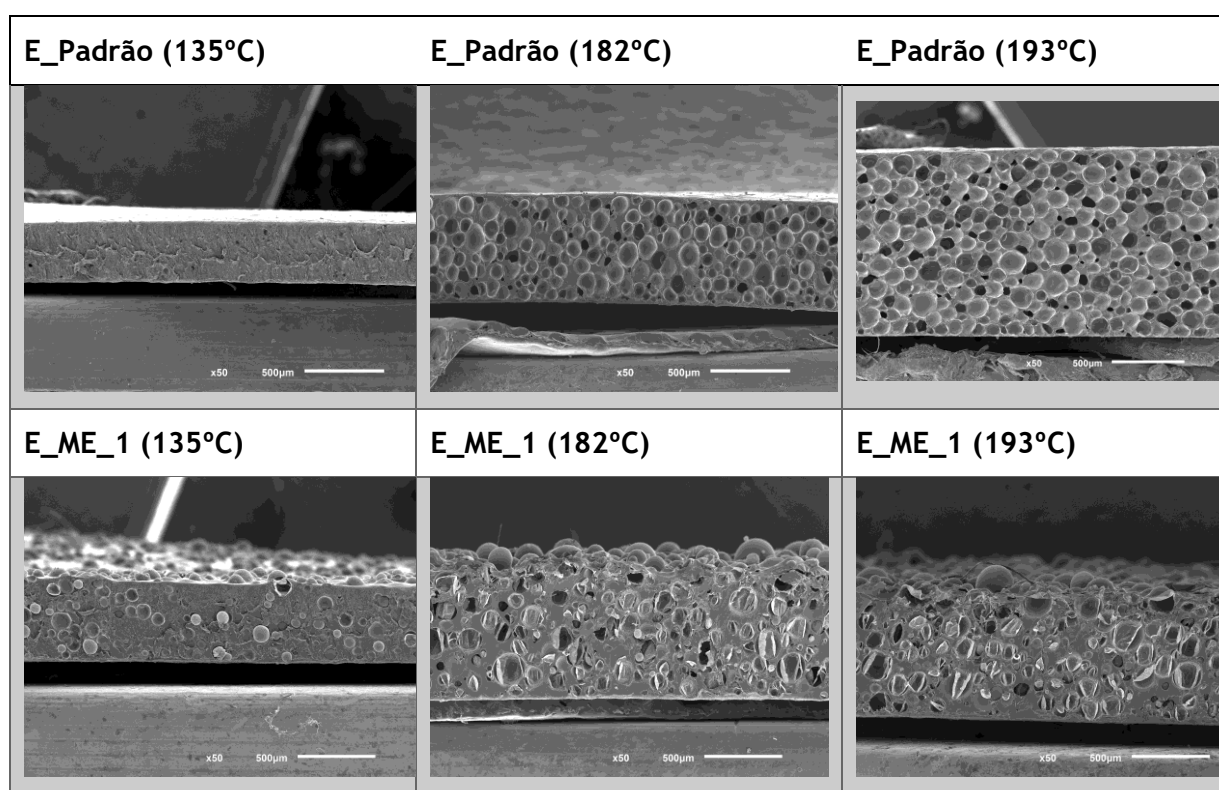


Figura 29- Imagens microscópica das espumas E_Padrão e E_ME_1 processadas a 135°C, 182°C e 193°C.

Analisando a Figura 29, observa-se que a 135°C, a ADCA na E_Padrão, ainda não apresentou qualquer tipo de decomposição (estrutura celular não formada), já na E_ME_1 visualiza-se a presença de células, ou seja, microsferas. A 182°C, houve um aumento da espessura da espuma (formação da estrutura celular), tal como verificado pelo ensaio de medição de espessura e pela análise realizada na secção 4.2-Análise microscópica. Além disso, a esta temperatura, a estrutura celular da E_Padrão já apresenta células que conferem à espuma uma estrutura celular mais uniforme do que a estrutura celular da espuma E_ME_1 com microesferas. A 193°C,

a espuma padrão apresenta uma estrutura celular mais uniforme (melhor distribuição de células), em relação à estrutura padrão a 182°C e em relação à espuma E_ME_1 a 193°C. Esta diferença estrutural poderá trazer desvantagem aquando da produção de peles artificiais, no entanto, não se pode deduzir que poderá afetar as propriedades mecânicas do artigo aquando da sua produção.

Na Tabela 8, está apresentado o diâmetro médio de células das espumas E_ME_1 e E_Padrão processadas a 135°C, 182°C e 193°C.

Tabela 8- Diâmetro médio de células expresso em μm de E_Padrão e de E_ME_1 a 135°C, a 182°C e a 193°C

Diâmetro médio das células em μm	135°C	182°C	193°C
E_Padrão	-	80,62 \pm 15,24	118,00 \pm 41,64
E_ME_1	77,58 \pm 13,37	88,84 \pm 43,63	149,33 \pm 33,43

Analisando a Tabela 8 pode averiguar-se que o diâmetro de células da E_Padrão aumenta de 80,32 μm a 118,00 μm e o diâmetro de células de E_ME_1 varia entre 77,58 μm a 149,33 μm . Este aumento de diâmetro de células é também apoiado não só pela visualização das imagens microscópicas como também através do método de medição de espessuras.

A E_ME_1, a 182°C, apresenta valores na mesma ordem de grandeza de diâmetros médio das células comparativamente com a espuma padrão, o que pode significar que este tipo de microesferas poderá adquirir uma uniformidade semelhante à estrutura padrão aquando da produção de artigo de pele artificial.

4.4 Determinação da massa volúmica aparente e da distribuição do tamanho de células

O ensaio da porosimetria permitiu determinar a distribuição do tamanho de poros das espumas analisadas na secção anterior. Este ensaio permitiu ainda, determinar a massa volúmica aparente (Tabela 9) e o volume total de mercúrio intrudido nas amostras (Tabela 10). Na Tabela 9 e na Tabela 10, estão apresentadas as massas volúmicas aparentes das espumas E_Padrão e da E_ME_1, e o volume total de mercúrio intrudido nas espumas normalizado à massa.

Tabela 9- Massa volúmica aparente (g/cm^3) das espumas E_Padrão e da E_ME_1 às temperaturas de 135°C, 182°C e 193°C.

Massa volúmica aparente (g/cm^3)	135°C	182°C	193°C
E_Padrão	0,836	0,564	0,444
E_ME_1	0,982	0,618	0,636

Tabela 10- Volume total de mercúrio intrudido (cm^3/g).

Volume total de mercúrio intrudido normalizada à massa (cm^3/g)	135°C	182°C	193°C
E_Padrão	0,272	1,724	4,595
E_ME_1	0,623	0,509	0,538

Tal como se pode verificar na Tabela 9, de uma forma geral, o aumento da temperatura provocou uma maior expansão das espumas, o que por sua vez promove uma diminuição da massa volúmica aparente. Estes resultados são reforçados com a informação presente na Tabela 10 uma vez que, o volume total de mercúrio intrudido normalizado à massa aumenta.

A Figura 30, a Figura 31 e a Figura 32, apresentam a distribuição do tamanho de células das amostras analisadas.

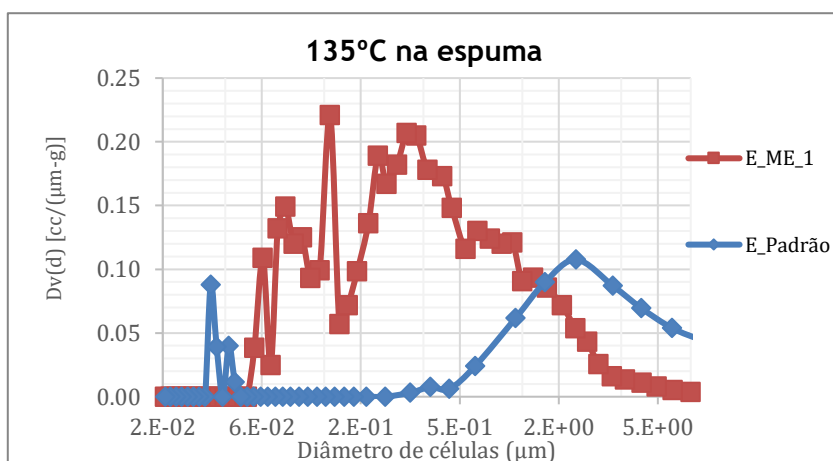


Figura 30- Distribuição do tamanho de células das espumas E_ME_1 e E_Padrão a 135°C.

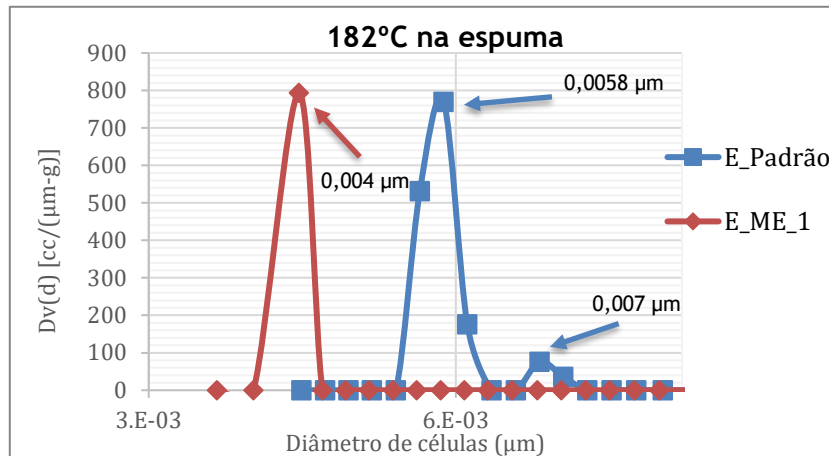


Figura 31- Distribuição do tamanho de células das espumas E_ME_1 e E_Padrão a 182°C.

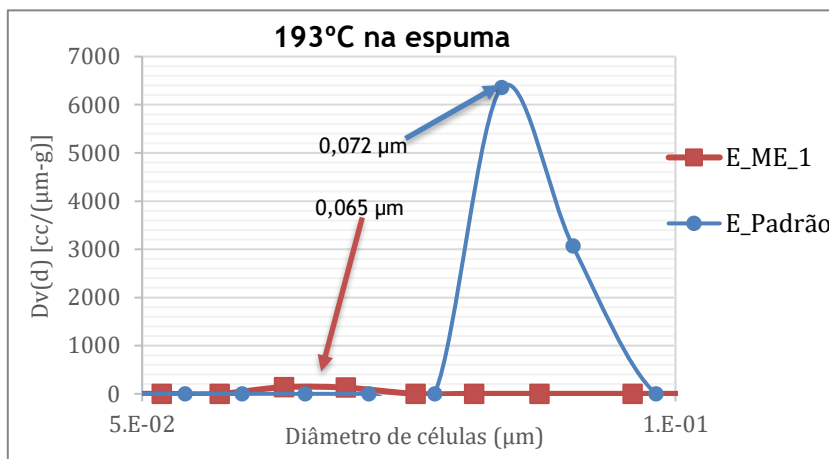


Figura 32- Distribuição do tamanho de células das espumas E_ME_1 e E_Padrão a 193°C.

Pode-se observar na Figura 30, na Figura 31 e na Figura 32 a distribuição de tamanhos de poros das amostras às diferentes temperaturas. De uma forma geral, a amostra E_Padrão apresenta uma distribuição de poros com maiores dimensões do que a amostra E_ME_1, o que vem de encontro aos dados das Tabela 9 e Tabela 10. g/m^2

Os resultados obtidos mostram que quanto maior for a quantidade de mercúrio intrudido na espuma, mais espaços vazios existirão na estrutura e menor será a massa volúmica aparente. Esta tendência está em conformidade com os resultados obtidos nos métodos anteriores, no entanto, esta técnica não é aplicável às espumas estudadas, uma vez que o mercúrio não consegue penetrar em todos os poros das espumas analisadas. Este facto é evidenciado pelos valores de tamanhos de células, que são claramente diferentes dos valores obtidos a partir caracterização de poros feita por técnicas de microscopia.

4.5 Determinação da compressão e recuperação das espumas

O método TMG 016 permitiu determinar a compressão e a recuperação das espumas do estudo (ensaio rápido), com o intuito de avaliar o comportamento mecânico das espumas com microesferas comparativamente com a espuma padrão, de forma a determinar qual o impacto das microesferas nas características mecânicas das espumas.

Os resultados da compressão e da recuperação das espumas encontram-se apresentados na Figura 33.

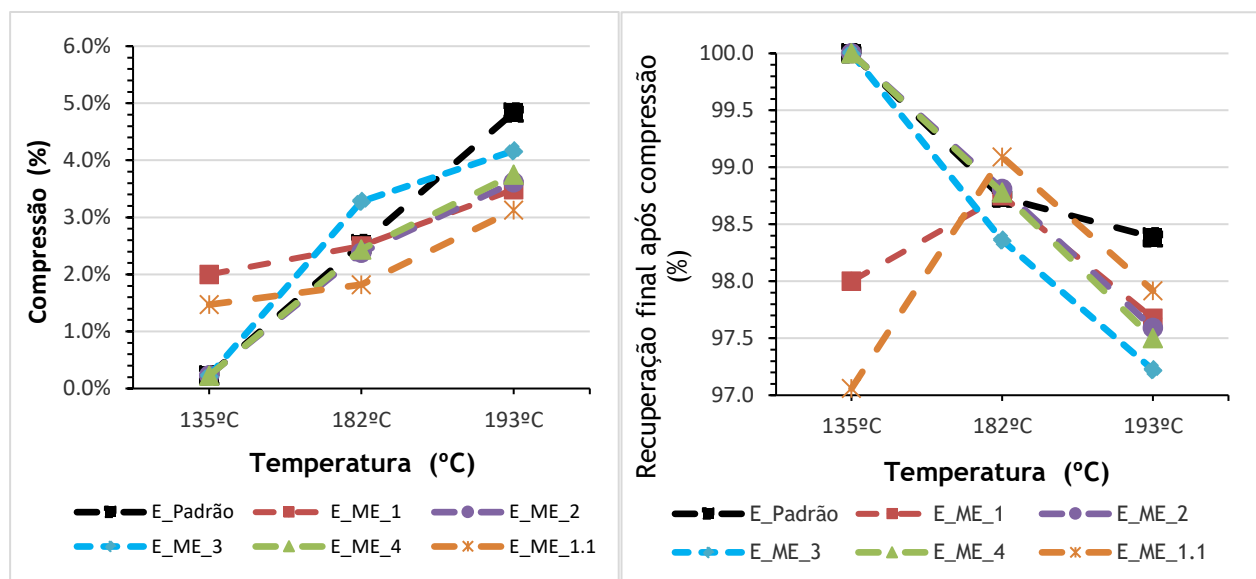


Figura 33- Percentagem de compressão das camadas de espumas (lado esquerdo) e percentagem de recuperação (lado direito).

Ao analisar a Figura 33, verifica-se que em geral com o aumento da temperatura houve um aumento dos valores de compressão e uma diminuição dos valores de recuperação das espumas. A 135°C, as E_ME_2, E_ME_3 e E_ME_4 apresentam valores de compressão e de recuperação aproximadamente iguais a zero e a 100% respetivamente, o que significa que estes filmes ainda não expandiram. Enquanto que, as espumas E_ME_1 e E_ME_1.1 apresentam valores de compressão entre 1,5% e 2% e valores de recuperação entre 98% e 97%, respetivamente, o que significa que estas amostras apresentam uma estrutura celular idêntica à amostra padrão. A 182°C, as espumas mais aproximadas da espuma padrão são as E_ME_1, E_ME_2 e E_ME_4, enquanto que a espuma E_ME_3 apresenta um valor superior de compressão e um valor inferior de recuperação. No que diz respeito à E_ME_1.1, pode concluir-se que o aumento da quantidade de microesferas (relativamente à E_ME_1) promove uma diminuição da capacidade de compressão e um aumento da capacidade da recuperação da espuma. Estas apresentam um

valor de compressão superior e um valor de recuperação inferior ao padrão. Por fim, a 193°C, as espumas com microesferas apresentam valores inferiores de compressão e de recuperação, o que poderá indicar que a presença de microesferas poderá não vir a ser vantajosa para a produção de peles artificiais.

As espumas que recuperam mais a 182°C e a 193°C são as espumas E_ME_1, E_ME_1.1, E_ME_2 e as E_ME_4, logo estas poderão vir a ser as espumas com melhor performance aquando da produção de artigos.

4.6 Estudo do envelhecimento térmico

As espumas seleccionadas para análise de envelhecimento térmico foram a E_Padrão e a E_ME_1. É importante mencionar que a seleção da E_ME_1, foi baseada nos resultados anteriormente obtidos, sendo o tipo 1 de microesferas, uns dos tipos mais satisfatórios para a futura produção do material à escala industrial. A Tabela 11 apresenta os resultados do ensaio de envelhecimento realizado em 240 horas, à temperatura de 100°C, nas amostras de E_Padrão a 182°C, E_Padrão a 193°C, E_ME_1 a 182°C e E_ME_1 a 193°C, respetivamente.

Tabela 11- Resultados obtidos no ensaio de envelhecimento (240h a 100°C).

Amostras	Envelhecimento
	240 h a 100 °C
	Δb
E_Padrão a 182°C	8,59
E_Padrão a 193°C	8,90
E_ME_1 a 182°C	27,82
E_ME_1 a 193°C	25,62

Analisando a Tabela 11, verifica-se que, os valores do nível de amarelecimento (Δb) da amostra E_Padrão a 182°C apresentam o valor de 8,59 e o valor de 8,9 a 193°C. Relativamente à espuma E_ME_1, esta apresenta valores muito superiores à amostra padrão de 27,82 a 182°C e de 25,62 a 193°C, o que revela que a E_ME_1 amareleceu mais que as amostras padrão, logo o estabilizante CE presente na espuma com microesferas apresenta uma menor capacidade de inibição da degradação do material do que o sistema SKL1 usado na espuma padrão. Na Tabela A4.1 (Anexo 4), encontram-se as imagens do ensaio de envelhecimento feito às espumas E_Padrão e E_ME_1 com microesferas.

Por este motivo, será necessário desenvolver um sistema de estabilização mais adequado para as pastas com microesferas, de forma a melhorar as características térmicas face ao estudo de envelhecimento térmico realizado.

4.7 Estudo da influência de diferentes tipos de estabilizantes na produção de espumas

Nesta secção pretende-se estudar o efeito da incorporação de diferentes estabilizantes nas espumas com microesferas. Os resultados obtidos no ensaio de envelhecimento mencionados na secção 4.6-Estudo do envelhecimento térmico, não foram satisfatórios. Por tal motivo surgiu a necessidade da utilização de diferentes tipos de estabilizantes nas espumas. Neste ensaio foram produzidas as seguintes espumas: E_Padrão (contêm SKL1), E_ME_1 (contêm CE), A (contêm CE + SKL 2), B (contêm SKL1+CE) e C (contêm SKL1). Neste estudo foi feita uma análise comparativa não só entre a E_Padrão e as restantes e também entre E_ME_1 com o A, B e C.

4.7.1 Determinação da influência dos estabilizantes na espessura, na compressão-deformação das espumas

Na Figura 34, encontram-se os dados da espessura, expressa em mm das espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C. E, processadas a 135°C, 182°C e a 193°C.

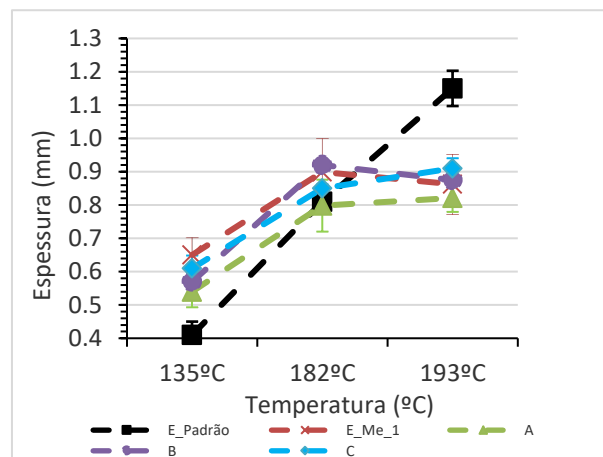


Figura 34- Espessuras (mm) das espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C.

Analisando a Figura 34, verifica-se diferenças nas espessuras das espumas E_ME_1, A, B e C em todas as temperaturas de estudo. A 135°C, as espumas A, B e C apresentam um valor de espessura inferior a E_ME_1, logo expandiram menos. A espuma B apresenta um comportamento semelhante à E_ME_1 a 182°C e a 193°C, ao passo que a espuma A não expandiu tanto a estas temperaturas. No caso da espuma C observa-se que esta expandiu menos que a E_ME_1 a 182°C, mas expandiu ligeiramente mais a 193°C.

Comparando a amostra E_Padrão com as restantes verifica-se que só a 182°C as espessuras dos produtos com microesferas se aproximam desta. Às outras temperaturas, 135°C e a 193°C, mais

uma vez verifica-se que os valores obtidos nas espumas com microesferas afastam-se da E_Padrão.

Na Figura 35 encontra-se os valores de compressão e de recuperação, expressos em percentagem, das espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C processadas a 135°C, 182°C e 193°C.

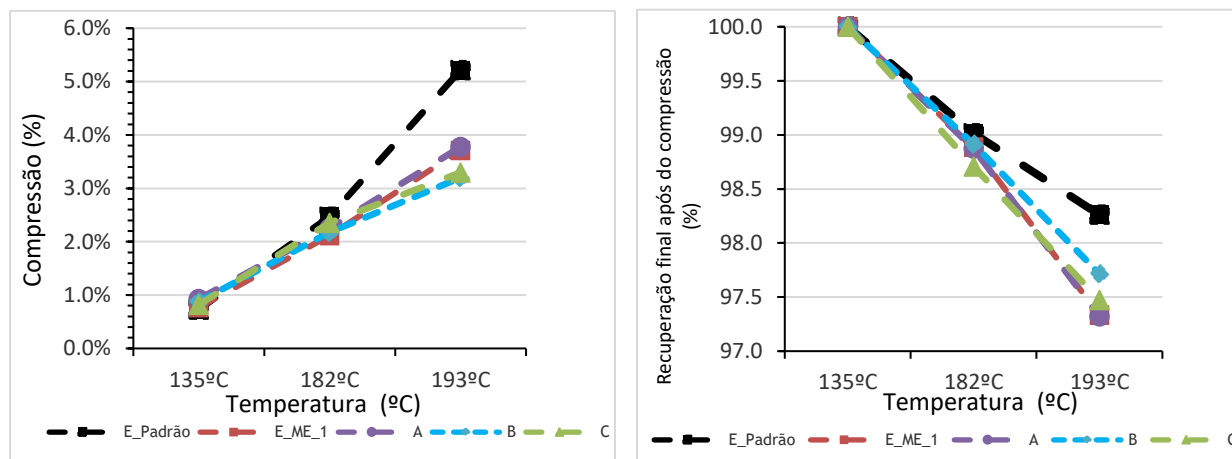


Figura 35- Compressão (%) (lado esquerdo) e recuperação (%) (lado direito) das espumas, E_Padrão, E_ME_1, A, B e C nas temperaturas de fabrico de 135°C, 182°C e 193°C.

No caso da Figura 35, a recuperação das espumas a 135°C e a 182°C tem um comportamento semelhante entre si. No entanto, a 193°C a espuma B é a espuma que apresenta maior recuperação, logo o impacto do estabilizante na estrutura celular foi superior aos restantes estabilizantes utilizados nas espumas E_Padrão, E_ME_1, A e C.

4.7.2 Análise das propriedades mecânicas das espumas

Uma vez que os ensaios anteriores não foram relevantes na determinação da influência dos sistemas de estabilização nas espumas, recorreu-se a ensaios de tração para averiguar o comportamento mecânico das espumas E_ME_1, A, B, C face ao comportamento de E_Padrão.

Na Tabela 12, na Tabela 13 e na Tabela 14 estão presentes os valores absolutos de tensão máxima expressos em MPa, da deformação à rutura, expresso em %, e da força de rasgo, expresso em N, nas espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C a 135°C, 182°C e a 193°C, aquando do ensaio de tração e do ensaio de rasgo realizados. No anexo 5, encontram-se os gráficos da força (N) em função do deslocamento (mm) à temperatura de 135°C, 182°C e 193°C, que permitiram obter os valores de tensão máxima (MPa) e de deformação à rutura (%).

Tabela 12- Tensão máxima, deformação à ruptura e força de rasgo das espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C a 135°C.

135°C	Tensão máxima (MPa)	Deformação à ruptura (%)	Força de rasgo (N)
E_Padrão	1,63 ± 0,0013	37,27 ± 0,50	1,58 ± 0,11
E_ME_1	1,06 ± 0,016	25,49 ± 1,74	2,42 ± 0,17
A	0,96 ± 0,028	27,25 ± 1,24	2,07 ± 0,051
B	0,88± 0,067	13,14 ± 0,53	2,11 ± 0,020
C	1,00 ± 0,049	23,52 ± 0,36	1,85 ± 0,21

Tabela 13- Tensão máxima, deformação à ruptura e força de rasgo das espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C a 182°C.

182°C	Tensão máxima (MPa)	Deformação à ruptura (%)	Força de rasgo (N)
E_Padrão	1,29 ± 0,08	192,9 ± 1,73	7,01 ± 0,44
E_ME_1	1,72 ± 0,10	146,83 ± 3,59	9,76 ± 1,03
A	1,76 ± 0,11	137,79 ± 6,45	8,43 ± 0,17
B	1,64 ± 0,006	138,95 ± 5,22	8,87 ± 0,10
C	1,55 ± 0,014	141,54 ± 6,31	8,73 ± 0,66

Tabela 14- Tensão máxima, deformação à ruptura e força de rasgo das espumas E_Padrão, E_ME_1, A, B e C a 193°C.

193°C	Tensão máxima (MPa)	Deformação à ruptura (%)	Força de rasgo (N)
E_Padrão	2,61± 0,14	221,97 ± 5,52	8,08 ± 0,99
E_ME_1	1,80 ± 0,058	146,35 ± 12,21	9,71 ± 0,52
A	1,80 ± 0,11	136,85 ± 19,42	8,60 ± 0,12
B	1,53 ± 0,022	143,77 ± 2,99	7,97 ± 0,26
C	1,60 ± 0,018	134,50 ± 6,67	9,29 ± 0,76

De uma forma geral, verifica-se que, há um aumento de valores de tensão máxima (MPa), deformação à rutura (%) e de força de rasgo (N), à medida que a temperatura aumenta em todas as espumas estudadas, à exceção do valor da tensão máxima da espuma E_Padrão a 182°C que atinge um valor inferior (1,29 MPa) ao valor atingido a 135°C (1,63 MPa), o que poderá ser um indicativo de erro experimental. Na Tabela 12, a 135°C a espuma com microesferas que apresenta maior tensão máxima à rutura é a E_ME_1 ($1,06 \pm 0,016$ MPa) e também é a que apresenta maior valor de força de rasgo foi a E_ME_1 ($2,42 \pm 0,17$ N). Na Tabela 13, a 182°C a espuma A apresenta um maior valor de tensão máxima ($1,76 \pm 0,11$ MPa) e a E_ME_1 apresenta um valor maior valor de força de rasgo ($9,76 \pm 1,03$ N). Na Tabela 14, a 193°C a espuma E_Padrão apresentou um maior valor de tensão máxima ($2,61 \pm 0,014$ MPa) e a espuma E_ME_1 apresentou um valor superior no que diz respeito à resistência ao rasgo ($9,71 \pm 0,52$ N).

Posto isto, este ensaio permitiu concluir que a espuma E_ME_1 foi a que apresentou um comportamento mais satisfatório a nível mecânico comparativamente às restantes espumas com microesferas. É importante salientar que a alteração do sistema de estabilização realizado nas espumas B e C afetou, a sua resistência mecânica a praticamente todas as temperaturas. No que diz respeito à alteração efetuada na formulação da espuma A não se verificou nenhum impacto significativo desta propriedade. Relativamente à resistência ao rasgo, todos os valores registados nas espumas com microesferas deste estudo foram superiores aos valores obtidos para a espuma padrão, o que dá uma indicação da melhoria desta propriedade.

4.8 Produção de peles artificiais

Com base nos métodos utilizados para a produção de espumas com diferentes tipos de microesferas procedeu-se à produção de artigo em escala laboratorial. Segundo a análise feita nas secções anteriores, foi possível selecionar os dois tipos de microesferas a utilizar para produção de artigo final, assim como a temperatura mais adequada a ser atingida pela camada de espuma na última etapa de recobrimento. Para a produção das peles artificiais (materiais) foram então selecionadas as microesferas ME_1 e ME_2, e a temperatura de 182°C. Os restantes compostos presentes na formulação dos materiais estão presentes no Anexo 3 nas tabelas A3.1, A3.2 e A3.3.

Os artigos depois de serem produzidos necessitam de ser testados de forma a averiguar a conformidade dos respetivos valores face às normas estabelecidas pelos clientes. Os valores de interesse que constam na ficha técnica do produto acabado, com a mesma formulação do M_Padrão, encontram-se na Tabela 15. Ainda nesta tabela, estão representados os métodos adotados na caracterização dos artigos produzidos, as características retiradas de cada um dos métodos e os valores do limite inferior e superior pretendidos pela empresa *TMG Automotive*.

Tabela 15- Especificações de artigo acabado referentes a cada uma das normas dos métodos utilizados.

Método	Características	Limite inferior	Limite superior
TMG 129 baseado na ISO 2286-2:2016	Peso total (g/m ²)	830	890
TMG 159 baseado na ISO NP EN 2286-3:2000	Espessura total (mm)	1,19	1,27
TMG 383 baseado na ISO 1421:2016	Deformação à rutura (Trama) (%)	150	-
	Deformação à rutura (Teia) (%)	50	-
	Carga à rutura (Trama) (N)	270	-
	Carga à rutura (Teia) (N)	440	-
TMG 379 baseado na ISO NP EN 4674-1:2016	Força de rasgado (Trama) (N)	25	-
	Força de rasgado (Teia) (N)	35	-

Com a informação presente na Tabela 15, o objetivo foi averiguar se os resultados dos métodos aplicados nos materiais produzidos, M_Padrão, M_ME_1, M_ME_1.2, M_ME_2, M_ME_2.2, cumprem os valores limites pretendidos pela TMG *Automotive*.

A Tabela 16 apresenta os valores de massa por unidade de área (g/m²) dos provetes analisados e os valores das espessuras (mm) dos materiais: M_Padrão, M_ME_1, M_ME_1.2, M_ME_2 e M_ME_1.2, e ainda o intervalo de valores do limite inferior e do limite superior presentes na Tabela 15.

Tabela 16- Valores atingidos pelo artigo de massa por unidade de área (g/m^2) e de espessura média (mm).

182°C	Massa por unidade de área (g/m^2)	Espessura (mm)
M_Padrão	$842 \pm 1,05$	$1,24 \pm 0,06$
M_ME_1	$876 \pm 0,73$	$1,46 \pm 0,02$
M_ME_1.2	$865 \pm 0,53$	$1,44 \pm 0,05$
M_ME_2	$867 \pm 0,86$	$1,42 \pm 0,03$
M_ME_2.2	$866 \pm 1,06$	$1,47 \pm 0,02$
Intervalo de valores	830-890	1,19-1,27

Com a análise da Tabela 16, verifica-se que os valores do peso médio de todos os materiais produzidos encontram-se dentro do intervalo de valores $830\text{-}890 \text{ g}/\text{m}^2$.

Na coluna referente à espessura média, pode-se verificar, que os valores da espessura do M_Padrão, estão em conformidade com os valores de espessura pretendidos. No caso dos materiais com microesferas estas apresentam valores de espessura superiores aos pretendidos, tanto na teia como na trama.

Na Tabela 17 e na Tabela 18, encontram-se os resultados relativos à realização dos métodos apresentados em cima para cada um dos materiais produzidos (M_Padrão, M_ME_1, M_ME_1.2, M_ME_2, M_ME_2.2), os resultados relativos à tensão máxima (MPa) e os resultados relativos à coluna de deformação à rutura (%). Estes foram obtidos através da Figura A6.1 e da Figura A6.2 presentes no anexo 6.

Relativamente, à coluna da tensão máxima, expressa em MPa, esta foi calculada segundo a equação 4 presente na secção 3.4.5-Tração. No caso da deformação à rutura expressa em %, esta foi determinada segundo a equação 5 também presente nesta secção. Por fim, a força de rasgo, expressa em N, corresponde à força máxima obtida pelo material até ao rasgamento total.

Tabela 17- Resultados dos métodos efetuados aos provetes cortados em teia dos artigos produzidos.

182°C	Módulo de Young	Tensão máxima (MPa)	Deformação à rutura (%)	Força de rasgo (N)
M_Padrão	1,94 ± 0,05	12,30 ± 1,79	72,47 ± 1,63	67,95 ± 2,74
M_ME_1	1,71 ± 0,03	8,56 ± 0,65	84,90 ± 4,35	64,18 ± 4,95
M_ME_1.2	1,75 ± 0,09	9,70 ± 1,50	82,88 ± 4,05	62,90 ± 3,42
M_ME_2	1,78 ± 0,07	9,39 ± 0,48	83,73 ± 6,85	64,16 ± 5,02
M_ME_2.2	1,65 ± 0,06	7,83 ± 1,68	86,48 ± 2,05	62,06 ± 10,19
Limite inferior	-	11,92	50	35

Tabela 18- Resultados dos métodos efetuados aos provetes cortados em trama dos artigos produzidos.

182°C	Módulo de Young	Tensão máxima (MPa)	Deformação à rutura (%)	Força de rasgo (N)
M_Padrão	1,91 ± 0,06	7,33 ± 4,25	159,50 ± 4,75	35,07 ± 2,12
M_ME_1	1,77 ± 0,07	6,95 ± 7,24	168,45 ± 4,60	37,44 ± 2,46
M_ME_1.2	1,86 ± 0,02	7,01 ± 3,56	158,51 ± 3,62	39,67 ± 0,88
M_ME_2	1,85 ± 0,07	7,13 ± 10,15	162,19 ± 1,82	42,08 ± 3,62
M_ME_2.2	1,74 ± 0,08	6,46 ± 5,25	159,15 ± 2,87	43,91 ± 3,13
Limite inferior	-	7,31	150	25

Nota: O valor do limite inferior da tensão máxima foi calculado com base na equação 4, em que A_0 é a área média da secção reta dos provetes testados.

Através dos resultados obtidos na Tabela 17 (provetes cortadas em teia), o material com microesferas mais rígido, (o que apresenta módulo de *Young superior*), é o M_ME_2, o mais resistente à força de tração aplicada (o que apresenta maior valor de tensão máxima) é o M_ME_1.2, o que apresenta maior deformação à rutura é o M_ME_2.2, e uma maior resistência ao rasgo é o M_ME_1. Relativamente à comparação com os limites inferiores da ficha técnica de produto acabado, de uma forma geral os materiais com microesferas apresentam valores de

tensão máxima inferiores aos valores do limite inferior de tensão máxima, no entanto, apresentam valores de deformação à ruptura e à força de rasgo acima do limite inferior.

Através dos resultados obtidos na Tabela 18 (provetes cortados em trama), o material com microesferas mais rígido, (o que apresenta módulo de *Young superior*), é o M_ME_1.2, o mais resistente à força de tração aplicada é o M_ME_2, o que apresenta maior deformação é o M_ME_1, e o que apresenta uma maior resistência ao rasgo é o M_ME_2.2. Além disso, em trama os materiais também apresentam valores de tensão máxima inferiores aos limites estabelecidos e valores de deformação à ruptura e à força de rasgo acima do limite inferior de rejeição.

Relativamente aos resultados obtidos do M_Padrão, estes não só são superiores aos resultados dos materiais com microesferas, como também apresentam valores acima dos limites inferiores de rejeição presentes na ficha técnica.

No entanto, os resultados obtidos nestes ensaios não apresentam uma diferença significativa entre eles. Pelo que se pode concluir que o tipo de agente de expansão na formulação não é um fator determinante da resistência do material, poderá deduzir-se que não é a camada de espuma que determina a resistência do material.

5 Conclusões

Neste capítulo são abordadas as principais conclusões relativas à produção das espumas com microesferas e à produção de peles artificiais. Nestes, foram utilizados microesferas expansíveis em substituição à ADCA.

i) Produção de espumas com microesferas

No âmbito desta Dissertação demonstrou-se ser possível a produção de espumas à base de plastissol de PVC com microesferas como agente de expansão.

Através dos ensaios efetuados foi possível concluir quais os tipos de microesferas mais adequados a serem utilizados em espumas, face aos resultados obtidos nas espumas padrão:

-Consoante o ensaio de medição de espessura efetuado foi possível concluir que o melhor compromisso apresentado entre o mínimo de expansão a uma temperatura processual de 135°C e o máximo de expansão às temperaturas processuais de 182°C a 193°C, foi atingido pelas espumas E_ME_1 e E_ME_2; A espuma E_ME_1 apresentou maior similaridade de espessuras com a espuma padrão a 182°C;

- Segundo a análise microscópica a 182°C e a 193°C, as espumas com microsferas, E_ME_1, E_ME_2 e E_ME_4 apresentam uma uniformidade (distribuição de células) próxima da espuma padrão, o que se poderá dizer que estas poderão ser as mais indicadas aquando da produção de de pele artificial;

-As espumas que recuperam mais a 182°C e a 193°C são as espumas E_ME_1, E_ME_1.1, E_ME_2 e as E_ME_4;

-A E_ME_1, a 182°C, apresenta valores na mesma ordem de grandeza de diâmetros médio das células comparativamente com a espuma padrão, o que pode significar que este tipo de microesferas poderá adquirir uma uniformidade semelhante à estrutura padrão aquando da produção de artigo de pele artificial.

-No ensaio da porosimetria quanto maior for a quantidade de mercúrio intrudido nas espumas analisadas, menor será a massa volúmica aparente e maior será a expansão da camada de espuma. Esta tendência está em conformidade com os resultados obtidos nos métodos anteriores, no entanto, esta técnica não é aplicável às espumas estudadas, uma vez que o mercúrio não consegue penetrar em todos os poros das espumas analisadas. Este facto é evidenciado pelos valores de tamanhos de células, que são claramente diferentes dos valores obtidos a partir caracterização de poros feita por técnicas de microscopia.

-O sistema de estabilização CE utilizado apresenta um mau desempenho com o envelhecimento térmico;

-Os sistemas de estabilização estudados alteraram as propriedades das espumas analisadas, logo poderá não ser aconselhável a alteração de estabilizantes nas formulações de espuma.

ii) Produção de pele artificial com as espumas desenvolvidas

No presente estudo foi possível produzir peles artificiais com duas referências distintas de microesferas a uma temperatura usada em peles artificiais atualmente produzidas (182°C);

A realização dos métodos na caracterização dos artigos produzidos permitiu obter na sua grande maioria resultados de acordo com os limites de valores das fichas técnicas do produto acabado, o que se pode concluir que é possível a produção de artigos com microesferas como agente de expansão.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo de produção de espumas poliméricas de PVC com diferentes agentes de expansão alternativos à ADCA foi atingido. A produção de artigos com um tipo (microesferas) de agentes de expansão alternativos à ADCA foi realizada.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Relativamente aos ensaios realizados não foi possível efetuar o ensaio de envelhecimento térmico nas espumas testadas com diferentes tipos de estabilizantes, por surgirem alguns imprevistos no decorrer do projeto. Seria de maior interesse realizar o ensaio de envelhecimento nas espumas com os diferentes estabilizantes estudados na secção Estudo da influência de diferentes tipos de estabilizantes na produção de espumas. Como também teria todo o interesse a realização de microscopia eletrónica de varrimento nas restantes espumas testadas.

Os resultados obtidos na caracterização de peles artificiais produzidas são promissores o que possibilitará fazer um ajuste da otimização da quantidade de microesferas, das condições de temperatura e da gramagem dos materiais.

6.3 Apreciação Final

A realização da dissertação permitiu adquirir e amplificar conhecimentos à cerca da indústria química automóvel. Além disso, permitiu ainda estar contacto com equipamentos específicos deste tipo de indústria, o que foi uma mais valia para o meu crescimento teórico-prático.

Apesar do objetivo ter sido atingido, houve a consciencialização de que em ambiente industrial não é possível controlar todos os parâmetros ao pormenor pois podem surgir imprevistos. Estas limitações devem ser encaradas como novas oportunidades para melhoria contínua.

Referências

- [1] J. Stehr, “Chemical blowing agents in the rubber industry. Past - present - and future?,” *Int. Polym. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 5, pp. 812-819, 2016.
- [2] G. Wypych, “PVC poly(vinyl chloride),” *Handb. Polym.*, pp. 592-598, 2012.
- [3] A. R. Junior and L. R. Nunes, *Tecnologia do PVC*. 2006.
- [4] P. H. J. Harwood, P. Jo, P. Kennedy, and P. A. Ledwith, *Properties and Applications 5*, no. 24. .
- [5] R. Hansen, *Handbook of polymeric foams and foam technology*, Daniel Klempner and Kurt C. Frisch, eds., Hanser Publishers, Munich, Germany, 1992, 442 pp. price: \$148.00. (Distributed in the U.S. and Canada by Oxford University Press, New York.), vol. 31, no. 5. 1993.
- [6] P. Verrier, *Handbook of Vinyl Formulating*. 1993.
- [7] Tramaco Vertrieb und Verarbeitung von Chemieprodukten GmbH, “Chemical Foaming Agents,” 2014.
- [8] J. Antonio *et al.*, “Polymer foaming with chemical blowing agents: Experiment and modeling To cite this version: HAL Id: hal-01102122 Polymer foaming with Chemical Blowing Agents: Experiment and modeling,” 2018.
- [9] F. Processes, *Blowing Agents & Foaming Processes 2013*, no. May. 2013.
- [10] M. M. Olaya and A. Marcilla, “DSC Study of Transitions Involved in Thermal Treatment of Foamable Mixtures of PE and EVA Copolymer with Azodicarbonamide,” 2005.
- [11] S. Ynthesis and C. Haracterization, *T HERMALLY E XPANDABLE M ICROSPHERES P REPARED VIA S USPENSION P OLYMERIZATION* -. 2010.
- [12] J. Fredlund, *Synthesis of Thermo Expandable Microspheres*. 2011.
- [13] Sekisui; <http://www.sekisui.co.jp/cs/eng/products/type/advancell/em/index.html>; acedido a 25 de fevereiro.
- [14] Expancel; <https://expancel.akzonobel.com/blowing-agents/> ; acedido a 25 de fevereiro.
- [15] Sekisui; http://www.sekisui.co.jp/cs/eng/products/type/advancell/doc/1_183830_5178.html; acedido a 25 de fevereiro.
- [16] J. Fredlund, *Synthesis of Thermo Expandable Microspheres*. 2011.

Anexo 1 Formulações utilizadas na produção de espumas

A Tabela apresenta as formulações das pastas utilizadas na produção das espumas inicialmente estudadas, em que as letras de (a) a (i) representam quantidades em g dos componentes utilizados na empresa. É importante realçar que, a quantidade em gramas dos componentes não pode ser revelada, uma vez que é propriedade da empresa *TMG Automotive*.

Tabela A1.1- Formulações de pastas para fabrico de espumas PVC.

<u>Composto</u>	E_Padrão (%)	E_ME_1 (%)	E_ME_1.1 (%)	E_ME_2 (%)	E_ME_3 (%)	E_ME_4 (%)
PVC 1	a					
PVC 2	b					
P1	c					
SKL1	d	-	-	-	-	-
Co-estabilizante	-	d	d	d	d	d
Retardante à chama	f					
Empastado com ADCA	g	-	-	-	-	-
Empastado com ME_1	-	h	g	-	-	-
Empastado com ME_2	-	-	-	h	-	-
Empastado com ME_3	-	-	-	-	h	-
Empastado com ME_4	-	-	-	-	-	h
Pigmento Preto	i					

Anexo 2 Formulações utilizadas na produção de espumas com diferentes tipos de estabilizantes

Tabela A2.1- Formulações de pastas para fabrico de espumas de PVC.

<u>Composto</u>	E_Padrão (%)	E_ME_1 (%)	A (%)	B (%)	C (%)
PVC 1	a				
PVC 2	b				
P1	c				
SKL1	d	-	-	d	d
SKL2	-	-	e	-	-
Co-estabilizante	-	f	f	f	-
Retardante à chama	g				
Empastado com ADCA	h	-	-	-	-
Empastado com ME_1	-	i			

Anexo 3 Formulações utilizadas na produção de peles artificiais

Tabela A3.1 - Formulação para a produção da camada compacta de material.

<u>Camada compacta</u>	M_Padrão (%)	M_ME_1(%)	M_ME_1.1 (%)	M_ME_2 (%)	M_ME_2.1(%)
PVC 1	a				
PVC 3	b				
P1	c				
Co-estabilizante	d				

Tabela A3.2- Formulação para produção da camada de espuma na produção de material de PVC.

<u>Camada de espuma</u>	M_Padrão (%)	M_ME_1(%)	M_ME_1.1 (%)	M_ME_2 (%)	M_ME_2.1(%)
PVC 1	a				
PVC 2	b				
P1	c				
SKL1	d	-	-	-	-
CO-estabilizante	-	d			
Retardante à chama	e				
Empastado com ADCA	f	-	-	-	-
Empastado com ME_1	-	g	h	-	-
Empastado com ME_2	-	-	-	g	h

Tabela A3.3- Formulações para a produção da camada adesiva para a produção de material de PVC.

Camada de espuma	M_Padrão (%)	M_ME_1(%)	M_ME_1.1 (%)	M_ME_2 (%)	M_ME_2.1(%)
PVC 3	a				
PVC 4	b				
Plastificante 1012	c				
SKL1	d	-	-	-	-
Oléo de soja	-	d			
Retardante à chama	e				
Empastado com ADCA	f	-	-	-	-
Empastado com ME_1	-	g	h	-	-
Empastado com ME_2	-	-	-	g	h

Anexo 4 Espumas antes e após o ensaio de envelhecimento

A Figura A4.1 representa a espumas E_Padrão a 182°C (a) e a 193°C (b) e ainda E_ME_1 a 182°C (c) e a 193°C (d) antes e após ensaio, respectivamente.

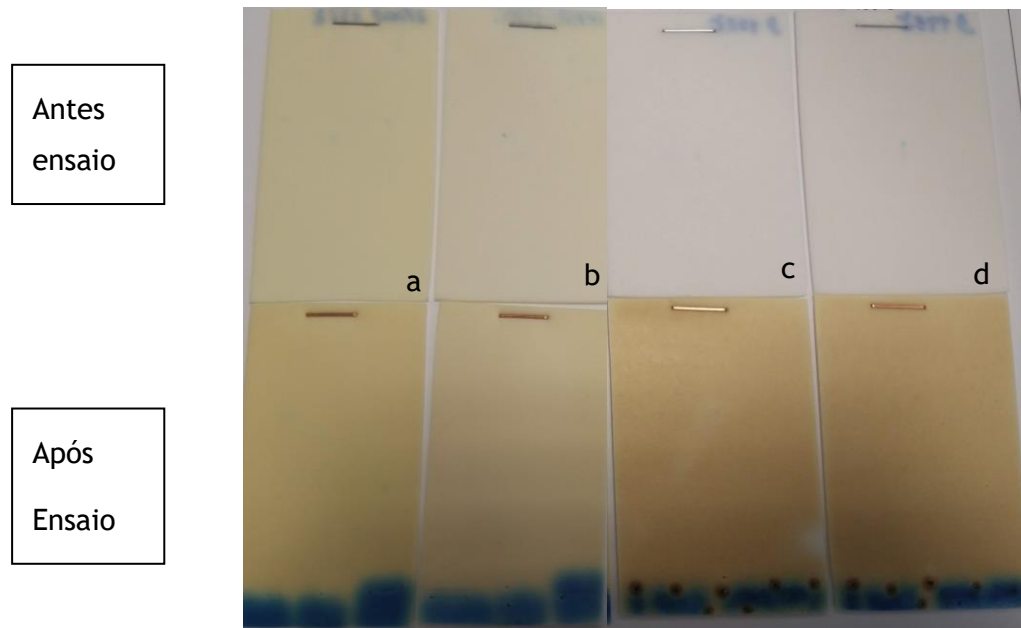


Figura A4.1- Ensaio após envelhecimento.

Anexo 5 Gráficos força (N) em função do deslocamento (mm)

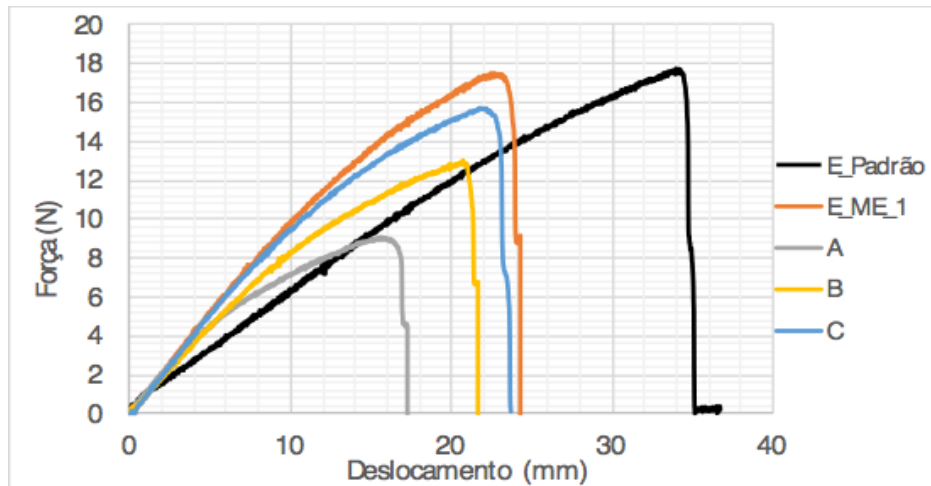


Figura A5.1- Força (N) versus Deslocamento (mm) das espumas A, B, C, E_ME_1 e E_Padrão a 135°C.

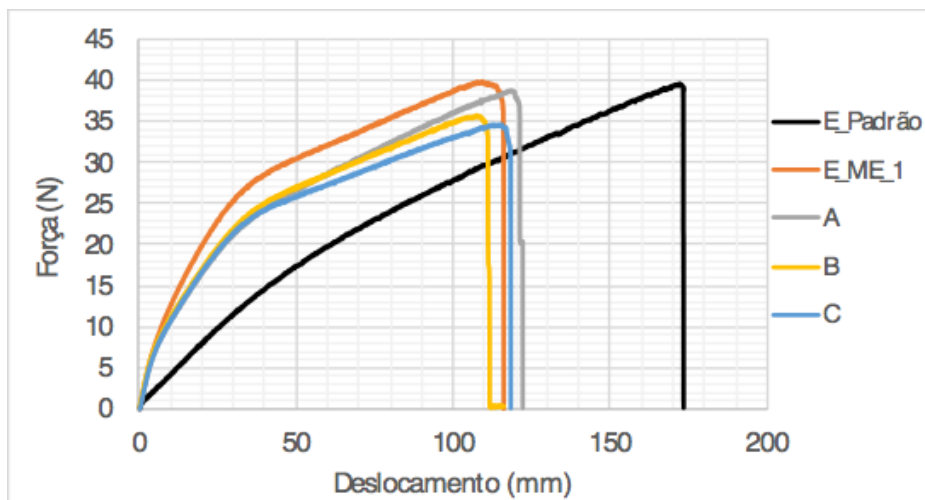


Figura A5.2- Força (N) versus Deslocamento (mm) das espumas A, B, C, E_ME_1 e E_Padrão a 182°C.

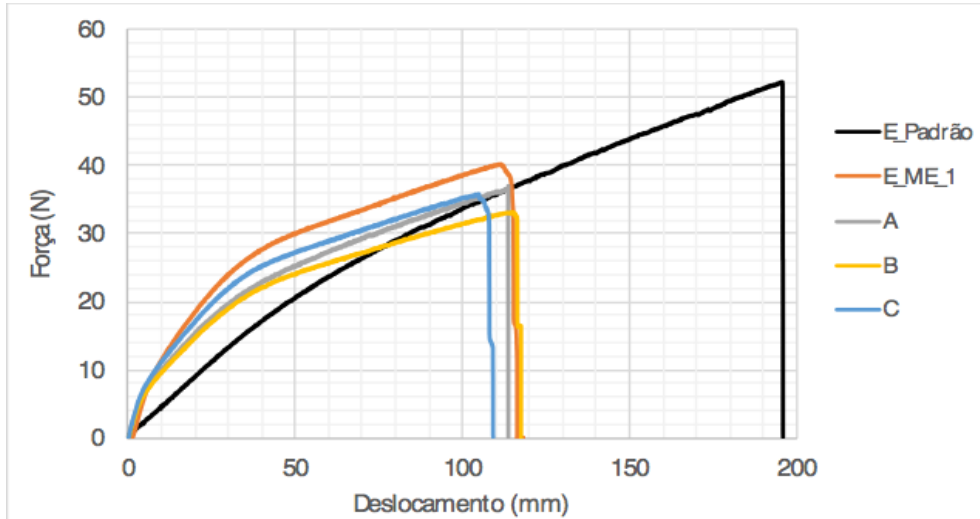


Figura A5.3- Força (N) versus Deslocamento (mm) das espumas A, B, C, E_ME_1 e E_Padrão a 193°C.

Anexo 6 Gráficos força (N) em função do deslocamento (mm) dos ensaios de tração em materiais de PVC

Os valores de força (N) em função do deslocamento (mm) de provetes cortados em teia encontram-se representados na Figura A6.1 e ainda estão representados os valores de força (N) em função do deslocamento (mm) de provetes cortados em trama, Figura A6.2.

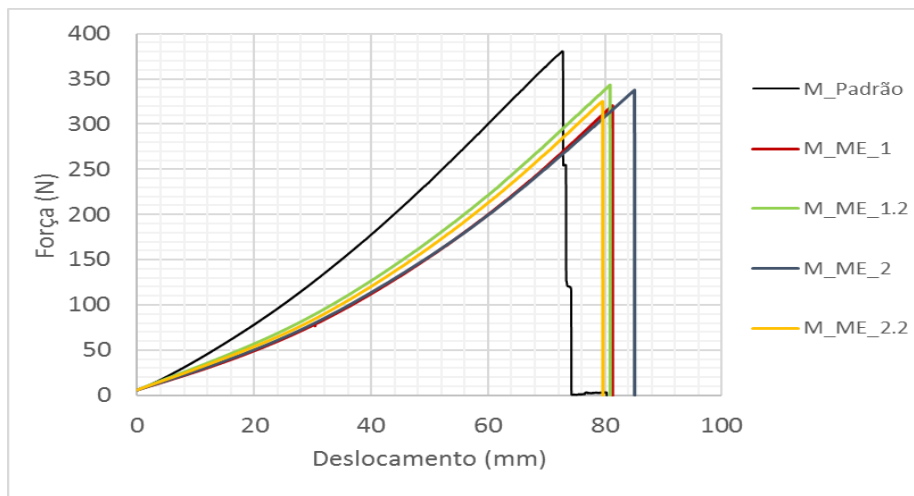


Figura A6.1- Força (N) em função do deslocamento (mm) dos materiais, M_Padrão, M_ME_1, M_ME_1.2, M_ME_2 e M_ME_2.2 cortados em provetes em teia.

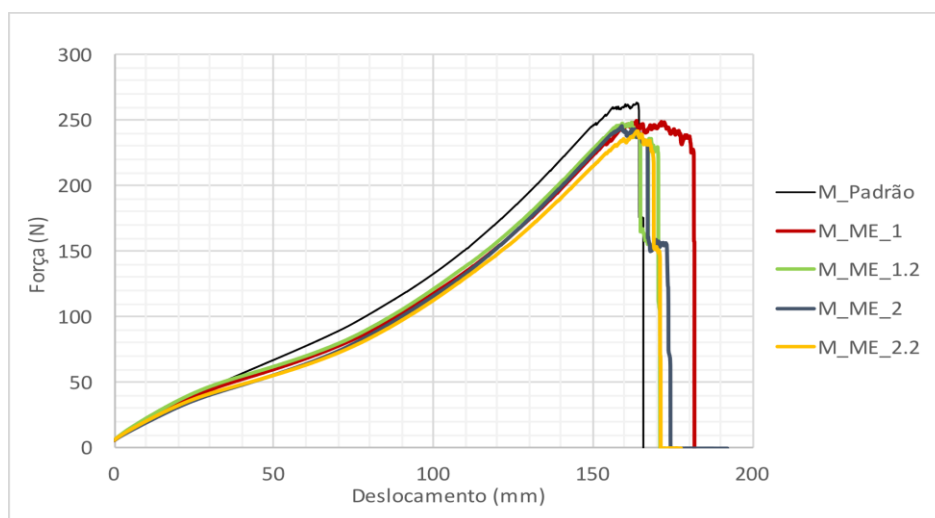


Figura A6.2- Força (N) em função do deslocamento (mm) dos materiais, M_Padrão, M_ME_1, M_ME_1.2, M_ME_2 e M_ME_2.2 cortados em provetes em trama.

Anexo 7 Imagens microscópicas das peles artificiais

As imagens microscópicas das peles artificiais produzidas permitiram observar as estruturas celulares dos produtos produzidos. Estas imagens foram captadas a uma ampliação de 3X, Figura A7.1.

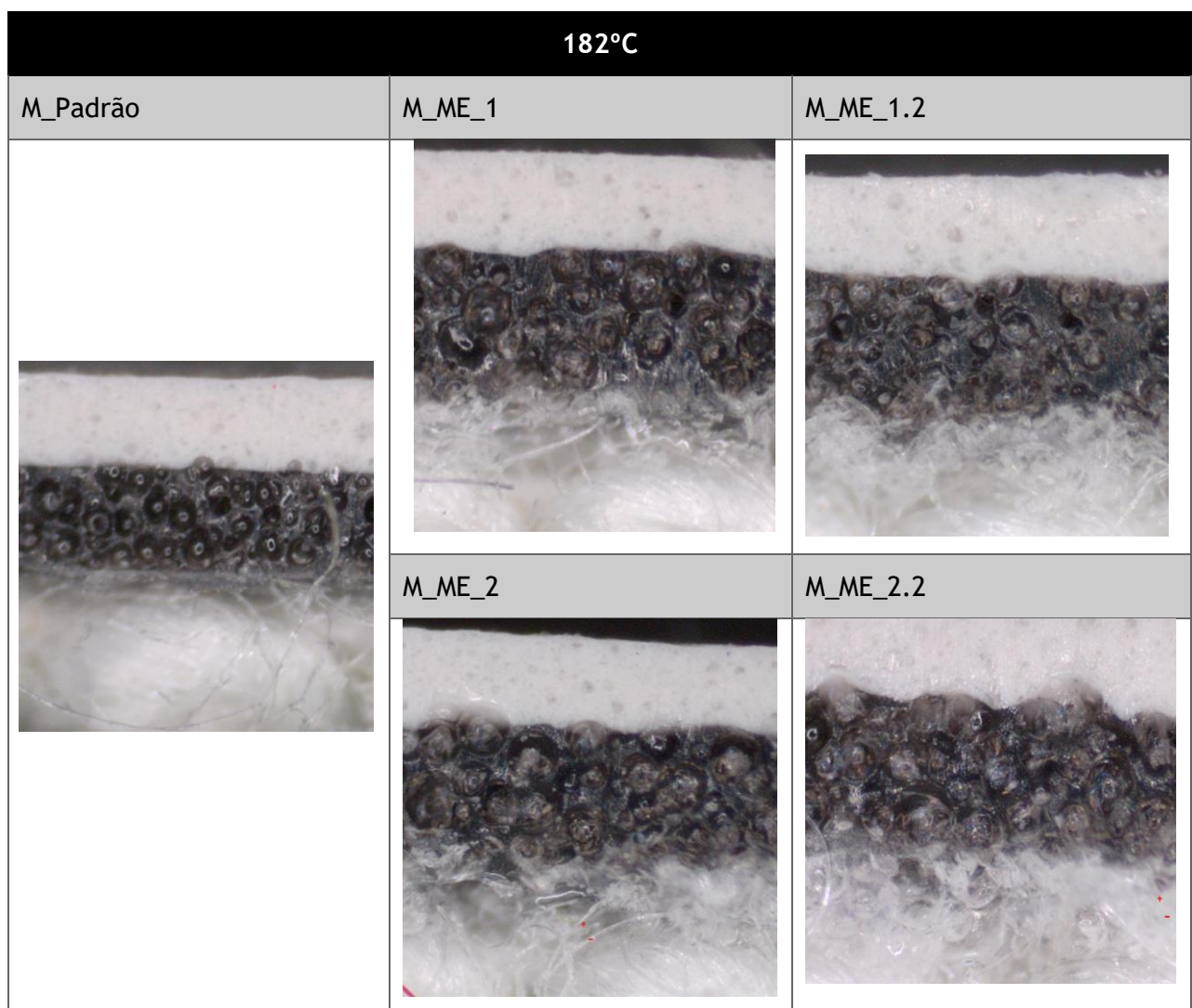


Figura A7.1- Estrutura celular dos produtos produzidos (M_Padrão, M_ME_1, M_ME_1.2, M_ME_2 e M_ME_2.2) por microscopia ótica (ampliação 3x).