

# **CARACTERIZAÇÃO DE UMA COLA TERMOFUSÍVEL DE BASE APAO POR ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA (DMA)**

**MAFALDA ISABEL FERREIRA BARROS**

TESE DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM 11/07/2018

ENGENHARIA QUÍMICA

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Caracterização de uma cola termofusível de base APAO por análise mecânica dinâmica (DMA)*

### Tese de Mestrado

de

Mafalda Isabel Ferreira Barros

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Colquímica Adhesives



Orientador na FEUP: Prof. Manuel Alves

Orientador na Colquímica Adhesives: Eng. Ana Coutinho



Departamento de Engenharia Química

julho de 2018

## Agradecimentos

Primeiramente, quero reconhecer o Professor José Miguel Loureiro e o Professor Adélio Mendes por toda a orientação e instrução dada durante o decorrer do curso, em que ambos foram fundamentais em toda a minha aprendizagem. Quero agora gratificar a equipa do departamento de R & D (Jéssica Reis, Nelson Santos, Sara Almeida, Zélia Martins) juntamente com a minha orientadora Ana Coutinho por todo o apoio e incentivo que me proporcionaram nesta fase final do meu percurso académico. Dos restantes membros da Colquímica Adhesives, quero agradecer à Ângela Paiva, Eduardo Batista, e Nuno Coelho por terem sido fulcrais durante a fase de estágio dentro da empresa, em que me ajudaram em muitos níveis. Quero ainda reconhecer o meu orientador da FEUP, o professor Manuel Alves por toda a paciência e disponibilidade dada ao auxiliar-me nesta etapa final. Por fim, quero gratificar os meus amigos e a minha família, especialmente os meus pais por terem contribuído para que tudo isto fosse possível.

---

## Resumo

Dado o seu crescimento exponencial, as colas termofusíveis sensíveis à pressão têm sido alvo de grande procura a nível industrial, e as suas propriedades mecânicas têm sido estudadas de modo a ser possível exprimir uma correlação das mesmas com as propriedades reológicas do adesivo e com a sua composição.

A empresa Colquímica Adhesives proporcionou o uso da tecnologia DMA (Análise Dinâmica Mecânica) que permite que as amostras preparadas sejam analisadas, retirando-se informações importantes sobre o comportamento do material ao longo do tempo/temperatura. Para este tipo de ensaios, podem-se usar diversos modelos de deformação (compressão, tração, corte, cantiléver único, cantiléver duplo e cantiléver de três pontos) que permitem submeter a amostra de acordo com as condições operatórias estabelecidas. Fez-se ainda uma série de ensaios para caracterização das amostras (adesão, coesão, pegajosidade, penetração, resistência à temperatura, dureza, entre outros) que proporcionaram uma análise detalhada das propriedades mecânicas dos materiais.

O objetivo deste projeto foi investigar e definir estratégias de operação que melhorem a reprodutibilidade dos resultados com recurso à metodologia DMA, determinando a geometria da amostra adequada e o modelo de deformação indicado para as colas em estudo, de matriz amorfa. As poliolefinas amorfas (APAO) foram o tipo de colas caracterizadas neste trabalho, recolhendo-se valores de interesse como o valor da temperatura de transição vítrea do material, segundo e terceiro *crossing overs* e a temperatura de fusão de cada material.

Neste trabalho foi também possível determinar qual o modelo de deformação mais adequado, conseguindo-se definir as condições mais apropriadas para futuros ensaios e investigação da geometria a ser utilizada no caso das colas de matriz APAO.

**Palavras-Chave:** Colas termofusíveis sensíveis à pressão, DMA, Poliolefinas amorfas, tipo de geometria, modelo de deformação

---

## Abstract

Due to its exponential growth, pressure-sensitive hot melt adhesives have been the object of significant industrial demand. Therefore, their mechanical properties have been studied thoroughly to express a correlation of them with the rheological properties of the adhesive and its composition.

The company Colquímica Adhesives provided the use of the DMA (Dynamic Mechanical Analysis) technology that allows to analyse the prepared samples, providing useful information about the behaviour of the material over time / temperature. For this type of test, there are several models of deformation (compression, traction, cut, single cantilever, double cantilever and three-point cantilever) that can deform the sample according to the prescribed operating conditions. A series of tests were carried out to characterize the samples (adhesion, cohesion, stickiness, penetration, temperature resistance, hardness, among others) which provided a detailed analysis of the mechanical properties of the materials.

The objective of this project was to investigate and define operating strategies that improve the reproducibility of the results when using the DMA methodology, by determining the appropriate sample geometry and the deformation model indicated for the glues under study, of amorphous matrix. Amorphous polyolefins (APAO) were the type of glues characterized, by collecting values of interest such as the glass transition temperature of the material, second and third *crossing overs* and the melting temperature of each tested material.

In this work, it was also possible to determine the most adequate deformation model, and to define the appropriate conditions for future tests and investigation of the geometry to be used in the case of APAO matrix glues.

**Keywords:** Hot melt adhesives, DMA, Amorphous polyolefins, geometry type, deformation model

---

## 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.

Porto, 1 de julho de 2018,

Mafalda Barros

---

(Mafalda Isabel Ferreira Barros)

# Índice

Declaração .....	vii
Índice .....	ii
Lista de Figuras e Tabelas.....	iv
Notação e Glossário .....	vi
<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2 Apresentação da Empresa .....	1
1.3 Contributos do Trabalho .....	2
1.4 Organização da Tese .....	2
<b>2 Contexto e Estado da arte .....</b>	<b>3</b>
2.1 Fenómenos de colagem .....	3
2.2 Colas Termofusíveis .....	4
2.3 Colas termofusíveis sensíveis à pressão .....	5
2.3.1 Caracterização de HMPSAs com base APAO .....	6
2.3.2 Impacto das colas APAO no mercado .....	7
2.4 Contextualização do DMA.....	8
<b>3 Análise Dinâmica Mecânica .....</b>	<b>10</b>
3.1 Introdução ao DMA.....	10
3.2 História do DMA .....	10
3.3 Teoria e princípios operacionais.....	11
3.4 Instrumentação.....	13
3.5 Transições térmicas em HMAS.....	15
3.6 Perfil viscoelástico de HMPSAs por DMA .....	17
<b>4 Descrição Técnica.....</b>	<b>19</b>
4.1 Preparação das HMPSAs .....	19
4.2 Análise Mecânica Dinâmica .....	19

4.3	Ponto de Amolecimento - “Anel e Bola” .....	20
4.4	Viscosidade Brookfield .....	21
4.5	Dureza - “Shore” .....	22
4.6	Penetração.....	23
4.7	Pegajosidade - “Probe Tack”.....	24
4.8	Teste do Odor .....	24
4.9	Estabilidade Térmica .....	25
4.10	Densidade .....	26
4.11	Tempo aberto e tempo de presa .....	26
4.12	Resistência ao Calor (SAFT) .....	27
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>29</b>
5.1	Implementação de ensaios na Análise Dinâmica Mecânica .....	29
5.1.1	Preparação dos ensaios experimentais.....	29
5.1.2	Determinação da zona viscoelástica linear (LVR) .....	33
5.1.3	Influência da frequência de oscilação.....	33
5.1.4	Otimização do Procedimento Experimental .....	34
5.1.5	Caraterização dos HMPSAs em estudo.....	37
<b>6</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>46</b>
<b>7</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>47</b>
7.1	Objetivos Realizados .....	47
7.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	47
7.3	Apreciação Final .....	47
<b>Anexo 1</b>	<b>Conteúdo em Anexos.....</b>	<b>50</b>



## Lista de Figuras e Tabelas

<b>Figura 2.1.</b> Fenómenos de adesão e coesão na zona de colagem .....	3
<b>Figura 2.2.</b> Regiões do comportamento viscoelástico .....	9
<b>Figura 3.1.</b> Equipamento DMA 8000 usado nos testes .....	11
<b>Figura 3.2.</b> Resposta de um material viscoelástico a uma tensão sinusoidal, sendo $\sigma$ a tensão aplicada e $\delta$ o desfasamento observado.....	12
<b>Figura 3.3.</b> Esquema do equipamento analítico DMA 8000 .....	13
<b>Figura 3.4.</b> Modelos de deformação mecânica presentes no DMA .....	14
<b>Figura 3.5.</b> Gama de operação típica usada pelo DMA .....	16
<b>Figura 3.6.</b> Perfil viscoelástico típico legendado com uma gama de parâmetros viscoelásticos específicos.....	17
<b>Figura 4.1.</b> Instalação usada para determinação do ponto de amolecimento .....	21
<b>Figura 4.2.</b> Instalação correspondente à determinação da viscosidade da cola .....	21
<b>Figura 4.3.</b> Instalação usada na determinação da dureza da cola .....	22
<b>Figura 4.4.</b> Instalação usada nos ensaios de penetração.....	23
<b>Figura 4.5.</b> Instalação correspondente ao ensaio da pegajosidade.....	24
<b>Figura 4.6.</b> Folha de resultados correspondente ao ensaio da estabilidade térmica .....	25
<b>Figura 4.7.</b> Equipamento usado nas medições da densidade .....	26
<b>Figura 4.8.</b> Instalação correspondente ao ensaio do tempo aberto e de presa.....	26
<b>Figura 4.9.</b> Instalação e material usados nos ensaios do tempo aberto e de presa .....	27
<b>Figura 4.10.</b> Instalação e material usados nos ensaios SAFT .....	28
<b>Figura 5.1.</b> Moldes utilizados no DMA: a), b), c) e d).....	30
<b>Figura 5.2.</b> Suporte associado ao modelo de deformação "cantiléver único" .....	31
<b>Figura 5.3.</b> Suporte associado ao modelo de deformação "cantiléver duplo" .....	32
<b>Figura 5.4.</b> Molde utilizado no modelo cantiléver único .....	32
<b>Figura 5.5.</b> Instalação DMA usada nas experiências (computador, tecnologia DMA e reservatório de azoto) .....	34
<b>Figura 5.6.</b> Procedimento sequencial do software para realização do ensaio de varrimento de temperatura .....	36

**Figura 5.7.** Procedimento sequencial do software para realização do ensaio .....37

**Figura 5.8.** Ensaio de creep realizados para a cola 1 a 80 °C .....38

**Figura 5.9.** Ensaio de creep realizados para a cola 2 a 80 °C .....39

**Figura 5.10.** Gráfico de armazenamento e módulo de perda da cola 1 em função à gama de frequências de 1, 5, 20 e 50 Hz .....39

**Figura 5.11.** Gráfico de armazenamento e módulo de perda da cola 2 em função à gama de frequências de 1, 5, 20 e 50 Hz .....40

**Figura 5.12.** Varrimento da temperatura da cola 1 submetido a um deslocamento de 0,05 mm .....41

**Figura 5.13.** Varrimento da temperatura da cola 1 submetido a um deslocamento de 0,1 mm .....42

**Figura 5.14.** Varrimento da temperatura da cola 2 submetido a um deslocamento de 0,1 mm .....43

**Figura 5.15.** Varrimento da temperatura da cola 1 submetido a um deslocamento de 0,03 mm .....44

**Figura 5.16.** Varrimento da temperatura da cola 2 submetido a um deslocamento de 0,03 mm .....45

**Tabela A.1.** Testes tradicionais efetuados a ambas as colas .....50

**Figura A.1.** Ensaio de creep realizados para a cola 1 a 0 °C.....51

**Figura A.2.** Ensaio de creep realizados para a cola 2 a 0 °C.....52

**Figura A.3.** Ensaio de varrimento da temperatura da cola 1 a uma frequência de 20 Hz.....53

**Figura A.4.** Ensaio de varrimento da temperatura da cola 1 a uma frequência de 50 Hz.....53

**Figura A.5.** Ensaio de varrimento da temperatura da cola 2 a uma frequência de 20 Hz.....54

**Figura A.6.** Ensaio de varrimento da temperatura da cola 2 a uma frequência de 50 Hz.....54

## Notação e Glossário

$A$	Valor de leitura da viscosidade	cP
$E$	Módulo de elasticidade	Pa
$E^*$	Módulo Complexo	Pa
$E'$	Módulo de armazenamento ou elástico	Pa
$E''$	Módulo de perda ou viscoso	Pa
$F$	Fator de conversão	
$M_w$	Peso molecular	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\tan(\delta)$	Fator de perda ou amortecimento	
$t$	Tempo	s
$T_g$	Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}\text{C}$
$T_M$	Temperatura de fusão	$^{\circ}\text{C}$

### Letras gregas

$\delta$	Ângulo de fase	
$\varepsilon$	Deformação	
$\varepsilon_0$	Amplitude da deformação sinusoidal	
$\omega$	Frequência angular	rad/s
$\sigma$	Tensão	Pa
$\sigma_0$	Amplitude da tensão sinusoidal	Pa
$S_0$	Tensão máxima no pico da onda sinusoidal	Pa
$\eta$	Viscosidade	Pa.s

### Lista de Siglas

APAO	Polioléfina Amorfa
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DMA	Análise Mecânica Dinâmica ( <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> )
DSC	Calorímetro de varrimento diferencial
EVA	Co-polímero de Etileno Acetato de Vinilo
UV	Radiação Ultravioleta
HMA	Cola termofusível ( <i>Hot Melt Adhesive</i> )
HMPA	Cola termofusível sensível à pressão ( <i>Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive</i> )
LLDPE	Poliétileno de baixa densidade linear
LVDT	Transformador Diferencial Variável Linear
PSA	Polímeros Super Absorventes
SAFT	Temperatura de Falha Adesiva sob Ação de Cisalhamento ( <i>Shear Adhesion Failure Temperature</i> )
SBC	Copolímeros de estireno
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
SIS	Estireno-Isopropeno-Estireno
SP	Ponto de Amolecimento ( <i>Softening Point</i> )
TMA	Análise Termomecânica

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

No mercado atual é visível que a inovação e a tecnologia estão fortemente ligadas ao setor industrial, nomeadamente no desenvolvimento de novos materiais.

Assim, a área dos polímeros é um ramo que apresenta muita procura, a nível de interesse científico para diversas aplicações no nosso quotidiano, desde roupas, adesivos, tintas, borrachas, e espumas, até aplicações mais avançadas como por exemplo a área automóvel, espacial, naval e defesa.

Dentro da gama genérica de polímeros, iremos considerar as poliolefinas que são geradas a partir de uma polimerização de adição (crescimento em cadeia), produzindo polímeros termoplásticos de alto peso molecular (Al-Ali ALMa'adeed e Krupa, 2016).

As poliolefinas estão altamente orientadas para aplicações de engenharia, sendo indispensáveis para a vida moderna, pelo que o seu crescimento tem sido exponencial devido à sua unicidade. As mesmas possuem uma baixa viscosidade, boa força de coesão, boa estabilidade UV e térmica, baixo odor, e são extremamente compatíveis com matérias-primas quimicamente similares. Este tipo de polímero pode ser amorfo ou altamente cristalino. Quando utilizado para fins adesivos, recorre-se às colas APAO (poliolefinas amorfas) pelo fato das suas propriedades serem vantajosas em formulações de novos adesivos, ao substituírem compostos orgânicos voláteis (COV) que são de elevada preocupação a nível ambiental (Sustic, 1998; Al-Ali ALMa'adeed e Krupa, 2016).

As colas APAO foram o foco deste projeto, onde se realizaram testes tradicionais para cada cola, sendo depois comparados com a tecnologia DMA (análise mecânica dinâmica). Esta tecnologia fornece informações sobre as propriedades mecânicas de uma amostra do material, sendo possível obter a oscilação em função do tempo e temperatura, submetendo-a a uma força oscilante pequena, de forma sinusoidal (Menard e Menard, 2015).

Este tipo de dispositivo encontra-se atualmente na empresa acolhedora deste projeto, permitindo a obtenção de resultados da amostra das colas em estudo para posterior análise de cada uma delas.

## 1.2 Apresentação da Empresa

A Colquímica Adhesives é uma empresa sólida que estimula o desenvolvimento, a produção e a comercialização de colas para diversos setores da atividade industrial.

A entidade tem como base uma série de valores que permitem que atingir padrões de excelência, com uma visão inovadora que leva à constante progressão do desenvolvimento de novas tecnologias.

### 1.3 Contributos do Trabalho

O intuito deste projeto fundamenta-se no uso da tecnologia DMA para a caracterização de colas termofusíveis sensíveis à pressão, recorrendo também à realização de testes tradicionais que visam complementar a análise do comportamento reológico das colas e o seu desempenho para futuras formulações de adesivos.

A proposta delineada pela empresa tem como finalidade a investigação e refinamento das propriedades das colas em estudo, com vista a conseguir estabelecer uma correlação entre as suas propriedades reológicas, mecânicas e a composição das mesmas, ao explorar a metodologia DMA no setor das colas APAO.

Com uma ampla variedade de aplicações, este tipo de material é maioritariamente usado no fabrico de colchões. Este tipo de colas deve possuir propriedades que garantam a alta performance dos materiais fabricados, de forma a garantir a satisfação do cliente (as suas necessidades) em todos os níveis, sendo que no caso dos colchões tem também que se garantir que haja elevado conforto na sua utilização.

### 1.4 Organização da Tese

O remanescente da tese está apresentado por capítulos consoante os temas abordados. O capítulo 2 retrata o contexto e o estado da arte, expondo conhecimentos dos fenómenos de colagem e da caracterização das colas em estudo (colas termofusíveis, colas termofusíveis sensíveis à pressão e colas de base APAO). Expõe-se por último, nesse capítulo, a contextualização do DMA e a sua utilidade para este projeto. O capítulo 3 descreve a tecnologia DMA, relevando a sua história e inovação ao longo do tempo, e os seus princípios operacionais e de instrumentação. Posteriormente, é feita uma análise do tipo de comportamento e das transições térmicas em HMAs (colas termofusíveis) que se obtêm usando o equipamento, e do perfil viscoelástico linear de HMPSAs (colas termofusíveis sensíveis à pressão) que se espera obter por DMA. O capítulo 4 descreve como foi feita a preparação das HMPSAs bem como a realização dos testes tradicionais efetuados para testar as mesmas. As descrições técnicas dos diversos procedimentos experimentais estão expostas por passos, exemplificando corretamente a metodologia adequada a seguir. No capítulo 5 procede-se à discussão dos resultados obtidos usando o DMA. Nesta fase é exposta toda a cronologia da sucessão de eventos que ocorreram, desde o uso do aparelho, preparação de amostras, investigação da geometria mais apropriada para testar as colas APAO, o tipo de modelo de deformação mais indicado, e das dificuldades encontradas para obter resultados com índice de reprodutibilidade superior. O capítulo 6 apresenta as conclusões retiradas deste projeto, onde se expõe o que foi possível caracterizar e demonstrar (geometria e o modelo de deformação mais adequado para cada tipo de cola). Com este estudo, pretende-se que no futuro haja condições adequadas para a execução dos ensaios, e que traduzam uma matriz reprodutível de resultados.

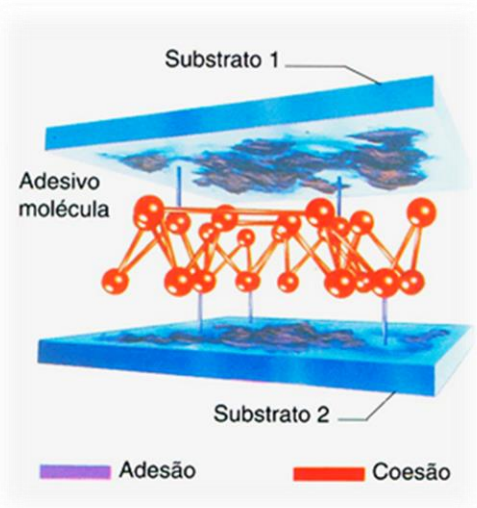
## 2 Contexto e Estado da arte

### 2.1 Fenómenos de colagem

A cola é uma substância que é utilizada no processo de junção de dois materiais, envolvendo dois tipos de fenômenos físico-químicos: a coesão e a adesão, Figura 2.1.

A coesão traduz a resistência interna do adesivo, e consiste na capacidade do filme do adesivo resistir a uma força de descolagem (Silva, 2008).

A adesão traduz resistência mecânica da interface que existe entre o filme adesivo e o substrato, e refere-se às forças responsáveis por promover a união dos substratos ao longo das suas superfícies de contacto (Malateaux de Souza, 2015).



*Figura 2.1. Fenómenos de adesão e coesão na zona de colagem (Blog do Adesivo Industrial, 2015)*

Deste tipo de fenômenos derivam as ligações químicas e forças intermoleculares, que são os elementos de conexão que mantêm o adesivo em contacto com o substrato (adesão) e com o próprio adesivo (coesão).

As ligações químicas primárias referem-se à matriz iônica, covalente ou metálica que são mais sólidas e resistentes do que as ligações secundárias (pontes de hidrogénio, dispersão, orientação e indução) que constituem as forças de Van der Waals (Batalha *et al.*, 2011).

Deste modo, a coesão é determinada por forças internas de um determinado material ou substância, sendo este fenómeno principalmente gerado por ligações químicas entre as moléculas. No caso da adesão, resultam interações moleculares entre o substrato e o adesivo, as quais não são necessariamente ligações químicas, ocorrendo em poucos instantes (Malateaux de Souza, 2015).

A adesão é condicionada por diversos fatores como a temperatura, a pressão aplicada no momento de colagem, a rugosidade do substrato, a estrutura química do adesivo e do substrato, e o tipo de forças intermoleculares atrativas.

No caso da coesão, existem forças intermoleculares que atuam nos materiais constituintes do adesivo. O estado físico do adesivo, o tipo de forças intermoleculares, a estrutura da cadeia, a espessura do filme, e a pegajosidade são fatores que influenciam a performance do próprio adesivo (Silva, 2008).

## 2.2 Colas Termofusíveis

As colas termofusíveis (HMAs) são resinas termoplásticas totalmente sólidas à temperatura ambiente, e que liquefazem quando são aquecidas. Aplicam-se em superfícies de contacto quando fundidas e solidificam após o seu arrefecimento, sendo capazes de estabelecer fortes ligações entre os substratos devido à sua matriz de ligação que atua entre os mesmos. Este tipo de colas não inclui solvente na sua composição (Malysheva e Bodrykh, 2011; Adhesives, 2018)

No seu mecanismo de solidificação, as colas termofusíveis são caracterizadas pelo tempo aberto (intervalo de tempo máximo no qual a superfície conserva eficazmente a aderência desejada, após a cola ter sido aplicada num dado substrato) e pelo tempo de presa (intervalo mínimo de tempo de compressão necessário para que a colagem entre os substratos seja eficiente) (Malysheva e Bodrykh, 2011; Colquímica Adhesives, 2018).

A formulação de colas termofusíveis geralmente baseia-se num polímero, um taquificante (resina) e uma cera ou óleo. É possível produzir diferentes tipos de adesivos com base em componentes poliméricos, como por exemplo copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), poliolefinas amorfas (APAO), copolímeros de estireno (SBC), tais como estireno-isopreno-estireno (SIS), e copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), entre outros (Simmons *et al.*, 1997).

Este tipo de polímeros é inserido em atividades como a embalagem de produtos, rotulagem, construção ou encadernação, apresentando-se hoje em dia em diversas formas e tamanhos. Na empresa Colquímica Adhesives é visível a armazenagem de diversas colas, consoante as propriedades que cada uma apresenta, na forma de pérolas, pastilhas, almofadinhas e almofadas (por ordem crescente de dimensão) (Silva, 2008).

Estas colas apresentam uma ligação rápida no mecanismo de colagem, não requerem secagem (ao contrário das colas à base de água ou à base de solvente), sendo possível a sua utilização contínua com alta eficiência e custo baixo (Silva, 2008).

Na gama das colas termofusíveis incluem-se as colas APAO, que são o foco de estudo neste projeto. O uso destas colas é condicionado em alguns casos, como em aplicações descartáveis de não-tecidos (adsorventes, fraldas descartáveis, toucas, máscaras, aventais) e ainda em técnicas de pulverização (no caso dos sprays). As colas APAOs não possuem uma aplicação viável, devido à sua viscosidade relativamente alta, na ordem de 100 a 200 000 cP (centipoise), quando a viscosidade pretendida para este tipo de aplicação apresenta-se na gama

dos 2000 a 15000 cP, à temperatura de aplicação (Schmidt III e Holmes, 1977; Kanderski *et al.*, 2003; Polibagtcı, 2014).

A viscosidade é um dos parâmetros de maior relevo quando se analisa o desempenho de cada cola, pelo que se torna relevante medir as propriedades reológicas do material.

## 2.3 Colas termofusíveis sensíveis à pressão

As colas do tipo HMPSAs (Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives) são materiais adesivos que se ligam aos aderentes quando é aplicada uma pressão necessária para atingir uma adesão entre os substratos. São designadas por colas de pegajosidade permanente, mesmo à temperatura ambiente (Karjala *et al.*, 2006; Silva, 2008).

Uma das propriedades mais importantes das colas sensíveis à pressão é a pegajosidade, definida pela ASTM como a força necessária para separar um aderente e um adesivo numa interface, imediatamente após eles terem sido unidos sob condições de leve pressão. O tempo de contacto, pressão e temperatura são fatores que influenciam este tipo de medições (Silva, 2008).

As formulações de HMPSAs envolvem uma variedade de polímeros, tais como borrachas naturais, borrachas sintéticas (por exemplo, borracha de estireno-butadieno (SBR e SIS), poliacrilatos, polimetacrilatos e poli-alfa-olefinas). Estas podem ser sistemas à base de solvente, à base de água ou de fusão a quente (Karjala *et al.*, 2006).

No espectro das HMPSAs, incluem-se as colas com base em poliolefinas amorfas (APAO), que proporcionam viscosidades baixas e melhor adesão a baixas temperaturas do que as EVAs (copolímeros de etileno-acetato de vinilo). Apesar do processo de fusão em ambos os casos ser semelhante (são aquecidas a altas temperaturas), as APAO oferecem um tempo aberto relativamente longo e de ajuste lento em comparação com as colas EVA (Hatfield, 2004; Glue Machinery Corporation, 2013a).

As colas HMPSAs são um recurso procurado e vantajoso por não conterem compostos orgânicos voláteis nocivos (COV), e possuírem um revestimento rápido, um alto desempenho de aderência, um baixo custo de transporte e armazenamento, e por não serem inflamáveis sob qualquer ambiente de armazenamento (Glue Machinery Corporation, 2013b). Na sua constituição fazem parte polímeros, resinas taquificantes, plastificantes e aditivos. A adição do polímero é essencial, visto ser o responsável pelas principais propriedades mecânicas da cola (Silva, 2008).

As resinas taquificantes conferem adesão e pegajosidade e podem ser diferenciadas em dois grupos: sintéticas (que podem ser hidrogenadas) ou naturais (podem ser de colofónia, origem petrolífera, etc) (Silva, 2008).

No desenvolvimento de formulações, usam-se plastificantes que reduzem a viscosidade e permitem a aplicação da cola no substrato com maior facilidade, mantendo a pegajosidade



superficial e evitando a cristalização de polímeros e resinas. Os óleos plastificantes em particular, são compostos por misturas de oligómeros derivados do petróleo, e podem ser classificados como aromáticos, parafínicos e nafténicos (Silva, 2008).

A junção de aditivos é necessária quando a degradação das HMPSAs é expectável, sendo possível perder as suas propriedades mecânicas (adesão, coesão, pegajosidade, variações de viscosidade, formação de gel, intensificação da coloração do filme) devido às agressões promovidas pelo oxigénio, ozono, radiação UV, entre outros fatores (Silva, 2008). Pelo fato de combaterem a degradação, aditivos como os antioxidantes são inseridos na formulação de HMPSAs de forma a evitar o deterioramento do material em várias fases do processo (fabricação, aplicação e proteção durante o seu uso) (Silva, 2008).

Da análise anterior, pode-se concluir que apesar da disponibilidade de uma variedade de colas termofusíveis, adesivos sensíveis à pressão, há ainda a necessidade do desenvolvimento de novas composições de colas com propriedades melhoradas (Karjala *et al.*, 2006).

### 2.3.1 Caracterização de HMPSAs com base APAO

Na formulação de colas sensíveis à pressão, tem-se as poliolefinas amorfas, que são caracterizadas como colas APAO, e que apresentam propriedades como a viscosidade de fusão, ponto de amolecimento, penetração, tempo aberto, tempo de presa entre outras (Sustic, 2013).

Este tipo de material é constituído por uma família de homopolímeros essencialmente amorfos e de baixo peso molecular de propileno, ou de copolímeros de propileno (com etileno, buteno ou hexeno) (Dadap Kanderski *et al.*, 2003).

Foi feito um estudo a composições de poliolefinas substancialmente amorfas, usando um catalisador ácido que proporciona composições sensíveis à pressão com adesividade permanente (tack). Com o uso de vários catalisadores, obteve-se propileno de matriz amorfa (que pode conter frações cristalinas). Após a sua solidificação, é inicialmente pegajoso e oferece alguma aderência sensível à pressão, mas com a sua cristalização secundária acaba por perder a sua pegajosidade superficial (Schmidt III e Holmes, 1977).

Ao ocorrer uma cristalização secundária não controlada causada pelo comprimento da cadeia aleatória e distribuição de ramificações, as poliolefinas apresentam tendência a um envelhecimento imprevisível de características (perda de aderência após a solidificação), não sendo útil para formulações sensíveis à pressão. No caso do propileno substancialmente amorfo, este começa a perder a sua aderência na superfície cerca de 6 minutos após a sua solidificação, e após 3 horas o mesmo tornou-se praticamente intacto (Schmidt III e Holmes, 1977).

Uma vez tratado com o catalisador ácido a 250 °C (e a temperaturas superiores), é possível proporcionar ao adesivo sensível à pressão uma baixa viscosidade, uma permanente pegajosidade e uma composição característica de uma cola termofusível sensível à pressão (Schmidt III e Holmes, 1977).

O tratamento com o catalisador ácido (ácido de Lewis forte) alterou significativamente as propriedades do polipropileno amorfo. Este torna-se permanentemente sensível à pressão, menos regular, menos opaco e com uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) inferior. Observou-se ainda uma diminuição na viscosidade de fusão, que nas poliolefinas amorfas o intervalo esperado encontra-se entre 100 a 200 cP enquanto que nos ensaios realizados a viscosidade obtida foi à volta de 30 a 50 cP a 190 °C. Por conseguinte, seria um avanço no estado da técnica proporcionar uma poliolefina amorfa permanentemente pegajosa que pudesse ser utilizada como um adesivo sensível à pressão (Schmidt III e Holmes, 1977).

### 2.3.2 Impacto das colas APAO no mercado

Atualmente as poliolefinas abrangem o maior volume de termoplásticos consumidos mundialmente. Têm revelado interesse devido à sua facilidade de processamento, economia competitiva, facilidade de modificação química, excelente disponibilidade, facilidade de reciclagem e com métodos cada vez mais rigorosos de modo a atingir as propriedades desejadas (Bradshaw, 2011).

As suas aplicações industriais englobam encadernação de livros, embalagem, carpintaria, automotiva, fios, cabos, colchões e não-tecidos (produzidos através de fibras injetáveis não passando por processos têxteis mais comuns como fiação, tecelagem e malharia). Focam-se ainda na área de higiene, nomeadamente a higiene feminina, pensos, fraldas, entre outros (Sustic, 2013).

No setor dos colchões, de acordo com um estudo feito a composição de um colchão normalmente abrange compósitos, esponjas (entre o tecido e não-tecido), fibras, composto de madeira, etc. De modo a assegurar a ligação entre os diferentes tipos de materiais, usa-se a formulação de uma cola contendo óleo. A presença deste líquido oleoso apresenta uma série de desvantagens, que são preocupantes a nível da saúde humana e ambiental. Ao conter solventes orgânicos, o seu uso não é ambientalmente amigável e a sua inalação a longo prazo poderá provocar danos no fígado, sistema renal, e na corrente sanguínea (Benxian e Chenna, 2013).

O fato da sua volatilização não ser completa na maioria dos casos, gera nos colchões um rápido envelhecimento e uma perda de viscosidade após cerca de 2 anos (fenómenos de cristalização), o que não é aceitável dado que não é possível produzir colchões de qualidade com maior durabilidade (Benxian e Chenna, 2013).

Assim, a invenção de um novo adesivo de fusão a quente compreende vários componentes que o constituem, sendo a gama de poliolefinas amorfas o material que tipicamente se encontra em maior fração (40-60%) (Benxian e Chenna, 2013).

Com a formulação destes adesivos contendo poliolefinas amorfas, produzem-se materiais ecológicos e livres de efeitos tóxicos e colaterais no corpo humano, e que apresentam propriedades desejadas neste sector como uma força adesiva forte, com excelente resistência

ao frio e calor e ao envelhecimento quando utilizadas no processo de fabricação de colchões. Estes autores referem a necessidade de se procurarem soluções para problemas atuais, desde questões ambientais e humanas, até à melhoria da performance de materiais (neste caso colchões) com o uso de colas APAO para permitir que esta evolução seja real e contínua. Deste modo, faz todo o sentido investir na inovação das colas APAO, sendo que neste projeto o principal enfoque será no uso da tecnologia DMA com vista a analisar o potencial destas colas e das suas respetivas propriedades.

## 2.4 Contextualização do DMA

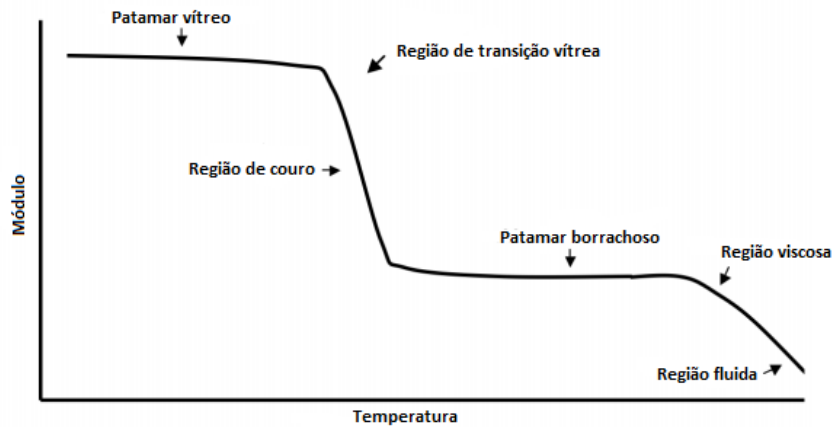
A análise mecânica dinâmica (DMA) é uma técnica de análise térmica utilizada para caracterizar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de polímeros amorfos. É uma ferramenta capaz de descrever as várias transições que ocorrem num polímero, medindo-se a rigidez mecânica (módulo) e a absorção de energia quando se submete o mesmo a uma tensão mecânica oscilante dentro da região viscoelástica linear (K. P. Menard, 2008).

Este método permite obter um varrimento rápido dos módulos do material e da sua viscosidade em função da temperatura, tensão ou frequência. Os valores de interesse obtidos em cada ensaio são o  $\tan(\delta)$  (amortecimento), o  $G'$  (módulo de armazenamento),  $G''$  (módulo de perda) e dados de viscosidade (Menard e Menard, 2015).

As propriedades físicas de cada material mudam drasticamente quando se atinge a  $T_g$ , passando de um estado duro a um estado borrachoso (aumento do movimento molecular). Se o aquecimento no ensaio continuar, o material vai eventualmente atingir o ponto de fusão ( $T_m$ ). Esta passagem indica que o material está fluidificado, denominando-se por região terminal. O peso molecular e cristalinidade do material quando alterados (durante o processo de fusão), muitas vezes poderão gerar mudanças nos parâmetros de  $T_m$ , largura do pico de fusão e da entalpia do material. O comportamento viscoelástico do material pode ser observado na figura 2.2 (PerkinElmer, 2007b).

Ao longo de cada ensaio, a frequência deve ser adequadamente escolhida e na maioria dos casos é mantida constante. A frequência de 1 Hz é normalmente escolhida como um valor que fornece valores de  $T_g$  comparáveis com outros métodos, ao mesmo tempo que permite a recolha de dados a uma taxa satisfatória para ser possível obter resultados experimentais coerentes. Em ambas as abordagens (frequência constante ou variável), esta técnica é muito sensível aos movimentos das cadeias do polímero (PerkinElmer, 2007a).

Durante o varrimento da temperatura, o valor mais alto que se atinge (ponto máximo da curva de amortecimento), refere-se ao valor da  $T_g$  do material.



**Figura 2.2** Regiões do comportamento viscoelástico (PerkinElmer, 2008)

Na figura 2.2 é possível analisar o comportamento do material em cada fase. Inicialmente, observa-se o patamar vítreo que indica que o material se apresenta duro, rígido e quebradiço. Com o aumento da temperatura, a amostra alcança a região de transição vítrea e torna-se menos rígida à medida que os valores do módulo de armazenamento e de amortecimento diminuem. A passagem pela região de couro é difícil, mas flexível, onde segmentam grupos laterais na estrutura do polímero. Quando se atinge o patamar borrachoso, a amostra apresenta características elásticas, exibindo a cadeia um deslizamento gradual e fluído, conforme o aumento da temperatura. De seguida apresenta-se a região viscosa que traduz a zona em que ocorre a principal mobilidade do material. Numa fase terminal, tem-se a região fluida que apresenta um comportamento semelhante ao da água (material encontra-se fluidificado) (Menard, 2008).

## 3 Análise Dinâmica Mecânica

### 3.1 Introdução ao DMA

A análise mecânica dinâmica (DMA) tem uma maior visibilidade no laboratório analítico como uma ferramenta de trabalho e não apenas como uma curiosidade de pesquisa. Esta técnica ainda é tratada com alguma relutância e desconforto, provavelmente devido à sua complexidade e foi importada do campo da reologia, que estuda a deformação e escoamento de materiais (K. P. Menard, 2008).

A técnica de DMA é uma técnica que fornece informações relevantes sobre as principais transições, bem como transições secundárias e terciárias que não são facilmente identificáveis por outros métodos. Além disso, permite a caracterização de propriedades que afetam diretamente o desempenho do material. Este equipamento desempenha uma função relevante no desenvolvimento em diferentes especialidades (engenharia, química, física de polímeros) e para diferentes mercados (K. P. Menard, 2008).

### 3.2 História do DMA

A análise dinâmica mecânica é uma ferramenta que tem evoluído significativamente ao longo do tempo, e na atualidade utiliza-se frequentemente em meio laboratorial para caracterização de polímeros e das suas propriedades (Menard e Menard, 2015).

Começou em 1909 a primeira tentativa feita por Poynting (físico inglês) para fazer ensaios oscilatórios de modo a conseguir medir-se a elasticidade de um material. Iniciaram-se outros trabalhos posteriormente onde se aplicaram deformações oscilatórias para o estudo de metais, tendo Nijenhuis revisto a maioria das técnicas experimentais utilizadas até 1978 (Menard e Menard, 2015).

Os primeiros instrumentos comerciais surgiram no início da década de 1950, incluindo o Reogoniómetro de Weissenberg que permitia efectuar medições usando diferentes geometrias, como o cone e prato. Em 1958, surgiu o viscoelastómetro de Rheovibron, que mostrou ser útil para a obtenção de propriedades mecânicas de filmes e fibras numa ampla gama de temperaturas, de  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Murayama, 1980; Menard e Menard, 2015)

Na década de 1960, alcançou-se um maior espectro de informação, após o estudo de Ferry em 1961 sobre as propriedades viscoelásticas de polímeros, e em 1967 quando McCrum juntamente com os seus colaboradores conseguiram reunir informações relevantes sobre o DMA (K. P. Menard, 2008).

Na década de 1970, já era visível o uso de instrumentos comerciais com maior frequência, e o desenvolvimento da instrumentação de um DMA capaz de medir forças normais, usando uma geometria de torção (Hutley e Ouederni, 2016).

No final da década de 1970, a técnica de DMA sofreu uma evolução relevante, quando Murayani e Read publicaram livros sobre o seu uso para a caracterização de materiais. O resultado proporcionou que várias empresas introduzissem esta tecnologia nas suas atividades. Em 1980, a empresa Polymer Labs utilizou uma geometria axial usando um analisador térmico dinâmico, seguida da Du Pont Perkin-Elmer que desenvolveu um analisador controlado por tensão que se baseia numa tecnologia termomecânica (TMA), que foi projetado para condições de maior sensibilidade, e a baixo custo. A tecnologia TMA opera aplicando uma força estática constante a um material, medindo a deformação do material à medida que a temperatura ou o tempo varia (Menard e Menard, 2015).

Em 2007, a multinacional norte-americana PerkinElmer adquiriu o equipamento “DMA 8000” da empresa Triton Technologies, uma versão com um design e performance que o torna único no mercado. Este tipo de equipamento permite aplicar uma força oscilatória, com uma frequência definida durante o ensaio, medindo mudanças a nível da elasticidade e da dissipação da amostra ao longo do tempo (Menard e Menard, 2015).

A revolução da tecnologia neste setor foi importante para se atingir um maior número de fornecedores em competição, promovendo o uso deste equipamento, o que leva naturalmente a um maior controlo no desenvolvimento de padrões ASTM e de qualidade (Menard e Menard, 2015).

Na realização de ensaios neste projeto, utilizou-se esta versão do mesmo equipamento (DMA 8000) que permitirá caracterizar as colas em estudo.



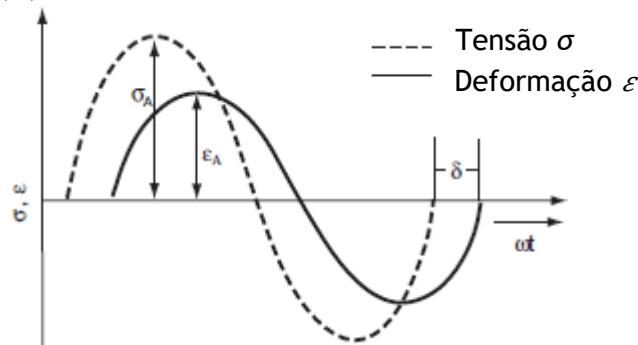
*Figura 3.1. Equipamento DMA 8000 usado nos testes (PerkinElmer, 2007a).*

### 3.3 Teoria e princípios operacionais

A análise mecânica dinâmica é usada na determinação das propriedades de resposta de polímeros sob uma carga oscilatória, caracterizando-se as propriedades viscoelásticas dos polímeros, do estado vítreo ao estado borrachoso. Nestes testes, cada amostra é submetida a uma gama de temperatura e frequência definidas, onde se aplica uma tensão. A carga mecânica aplicada na amostra provoca uma deformação, cujo desfasamento ( $\delta$ ) pode ser observado ao longo do tempo na *Figura 3.2* (Opliger, 2016).

Ao aplicar uma tensão, se o material é puramente elástico a deformação encontra-se em fase com a carga aplicada, o que gera um ângulo de fase nulo ( $\delta=0$ ). As molas são um exemplo deste tipo de comportamento. No caso de um material puramente viscoso (no caso de um líquido newtoniano), ao exercer uma tensão oscilatória, a deformação apresentará um ângulo de fase de  $90^\circ$ . No entanto, a maioria dos materiais apresentam uma matriz polimérica, exibindo um comportamento elástico e viscoso (materiais viscoelásticos). O desfaseamento neste tipo de materiais está entre  $0^\circ$  (em fase) e  $90^\circ$ , sendo estes os extremos que delimitam o intervalo em que o ângulo de fase pode ser observado (Opliger, 2016).

A oscilação sinusoidal e a resposta de um material viscoelástico linear podem ser observadas na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Resposta de um material viscoelástico a uma tensão sinusoidal, sendo  $\sigma$  a tensão aplicada e  $\delta$  o desfaseamento observado (Ehrenstein, 2004).

A razão entre o ângulo de fase e a deformação observada traduz a rigidez do material, que se designa por  $G^*$  (módulo complexo):

$$|G^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad (1)$$

O módulo complexo é composto pelo módulo de armazenamento  $G'$  e pelo módulo de perdas  $G''$ . A sua magnitude depende da frequência, condições de medição e da amostra (Ehrenstein *et al.*, 2004).

O módulo elástico traduz as propriedades elásticas e está associado à rigidez de um material viscoelástico, sendo proporcional à energia armazenada, num ciclo de carga. O módulo de perdas  $G''$  traduz as propriedades viscosas da amostra e define-se como sendo proporcional à energia dissipada durante um ciclo de carga. Este módulo traduz a energia que é dissipada durante um ciclo de oscilação e que não pode ser recuperada. Os valores dos módulos são expressos usualmente em MPa ou N/mm<sup>2</sup> (Ehrenstein *et al.*, 2004).

As fórmulas utilizadas para calcular o módulo complexo (2), módulo de armazenamento (3) e módulo de perdas (4) são apresentadas seguidamente:

$$|G^*| = \sqrt{[G'(w)]^2 + [G''(w)]^2} \quad (2)$$

$$G'(w) = |G^*| \cos \delta \quad (3)$$

$$G''(w) = |G^*| \sin \delta \quad (4)$$

O ângulo de fase  $\delta$  traduz a diferença de fase entre a tensão dinâmica (tensão) e a correspondente deformação dinâmica num material viscoelástico submetido a uma oscilação sinusoidal, sendo expresso em radianos (Ehrenstein *et al.*, 2004).

O fator de perda,  $\tan \delta$ , é definido pela razão entre o módulo de perdas e o pelo módulo de armazenamento. Um valor elevado de  $\tan \delta$  indica que o material tem um ou mais componentes que possuem um comportamento viscoso, enquanto que para valores inferiores indica que o material será mais elástico. O fator de perda é um número adimensional, calculado de acordo com a seguinte expressão (Ehrenstein *et al.*, 2004):

$$\tan \delta = \frac{G''(w)}{G'(w)} \quad (5)$$

### 3.4 Instrumentação

A tecnologia DMA aplica uma tensão sinusoidal a uma amostra de geometria conhecida. Todos os ensaios são oscilatórios, sendo o material submetido a uma tensão controlada, e o mesmo deformar-se-à ao longo do tempo/temperatura. A deformação vai depender da rigidez que o material apresenta (PerkinElmer, 2008).

Esta ferramenta possui um motor de acionamento que impõe a deformação sinusoidal à amostra, um transdutor (LVDT) que efetua a medição do deslocamento (mede a deformação) e um termómetro que mede a temperatura da amostra. A disposição dos elementos que constituem o dispositivo DMA apresenta-se na figura 3.3 (PerkinElmer, 2008; TA Instruments, 2015).

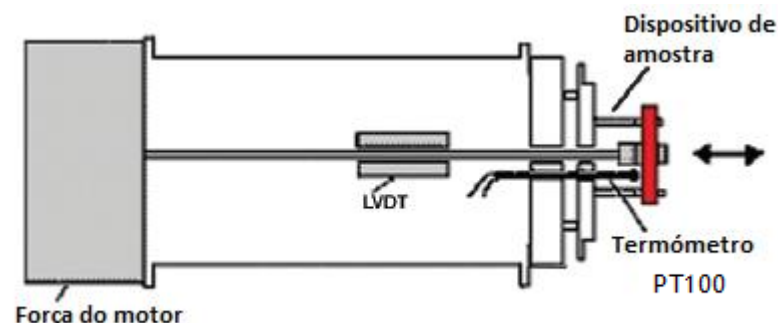


Fig. 3.3 Esquema do equipamento analítico DMA 8000 (PerkinElmer, 2008).

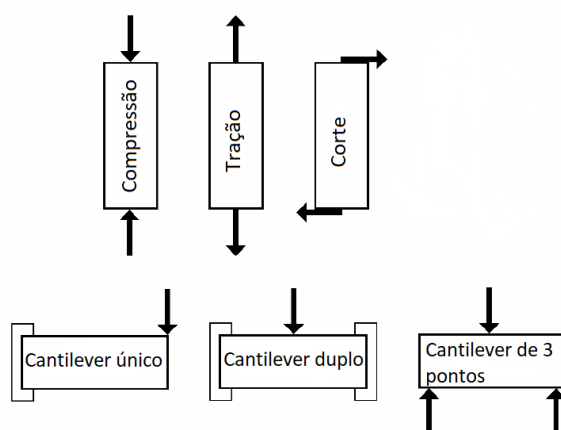


Existe uma gama de operação adequada de certos componentes, que são críticos para garantir o bom desempenho do equipamento. O sucesso do ensaio vai depender dos elementos referidos anteriormente, da geometria utilizada, do sistema de controlo da temperatura, e do sistema de orientação e suporte do eixo de acionamento que transfere a força do motor de acionamento para as peças que seguram a amostra (TA Instruments, 2015).

O analisador mecânico dinâmico DMA 8000 possui uma configuração que não requer qualquer tipo de peça para suportar o eixo de acionamento. Esta tecnologia tem a vantagem de obter um módulo cada vez que uma onda sinusoidal é aplicada, permitindo realizar o varrimento da gama de temperatura ou frequência. Ao realizar um varrimento a 1 Hz (1 ciclo/segundo), pode-se gravar a cada segundo o valor do módulo correspondente (Menard e Menard, 2015).

Para que a mudança de temperatura por ciclo não seja significativa, a taxa de variação da temperatura ao longo do ensaio pode variar entre 5° a 10 °C/min. Deste modo, obtém-se um registo de DMA com os módulos viscoelásticos em função da temperatura (K. P. Menard, 2008).

O ensaio associado ao varrimento da temperatura possui um espetro de ensaios com vários modelos de deformação, cada um deles com uma diferente orientação da tensão aplicada, relativamente à amostra:



**Figura 3.4** Modelos de deformação mecânica presentes no DMA (Price, 2002).

Com base na pesquisa feita, o ensaio da compressão é comum para produtos relacionados com o cuidado pessoal, tais como pasta de dentes, hidrogéis, e espumas que possuem alguma elasticidade. No teste de tração testa-se uma amostra de matriz fina, sendo normalmente útil para analisar vários tipos de filmes e fibras. O modo de deformação por cisalhamento é ideal para géis, adesivos, resinas de alta viscosidade e outros materiais altamente amortecidos. O modelo de flexão (cantiléver único e duplo) é utilizado para materiais como resinas termofixas, elastómeros, materiais termoplásticos amorfos ou levemente preenchidos. Neste trabalho, um dos objetivos será determinar qual a geometria ideal para cada cola, onde estes dois modelos aparentam ser os indicados para materiais de matriz amorfa, como as colas em estudo

(poliolefinas amorfas). Para materiais de caráter rígido e com baixo amortecimento, recorre-se habitualmente à flexão de três pontos, onde esta deformação aplica-se em metais, materiais cerâmicos, polímeros termofixos altamente preenchidos, polímeros termoplásticos altamente preenchidos e em materiais que apresentem estrutura cristalina (TA Instruments, 2017).

### 3.5 Transições térmicas em HMAs

A transição térmica em polímeros pode ser descrita em termos de mudança de volume livre ou por tempos de relaxação. A alteração do volume livre do material deve-se à absorção ou libertação de calor associado a essa mudança, à perda de rigidez, ao aumento do fluxo ou à simples mudança no tempo de relaxação. A viscoelasticidade, o envelhecimento, a penetração por solventes e as propriedades de impacto são fatores que estão relacionados com o volume livre do polímero. À medida que o volume livre do segmento da cadeia aumenta, a sua capacidade para se movimentar em várias direções também aumenta (Menard e Menard, 2015).

Deformando-se o material desde uma temperatura muito baixa (o polímero encontra-se fortemente comprimido) até temperaturas mais altas, as primeiras mudanças serão as transições de estado sólido. A partir do momento em que o material aquece, o volume livre irá aumentar permitindo que ocorram movimentos das cadeias laterais e movimentos de ligações localizados (flexão, alongamento). À medida que o aquecimento continua, os segmentos das regiões amorfas começam a coordenar movimentos significativos na cadeia, acabando por desencadear a transição vítrea do material. Como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) apenas ocorre em materiais amorfos, num material totalmente cristalino não haverá esta transição (Menard e Menard, 2015).

O grau de polimerização afeta a  $T_g$  até se atingir a temperatura de transição vítrea crítica, e acima deste valor a  $T_g$  normalmente torna-se independente do peso molecular. A transição vítrea traduz uma alteração importante para muitos polímeros, dado que as propriedades físicas mudam drasticamente quando o material passa de um estado vítreo a um estado borrachoso. É definida uma gama de temperaturas nas quais o polímero pode ser utilizado, como se exemplifica na figura 3.5.

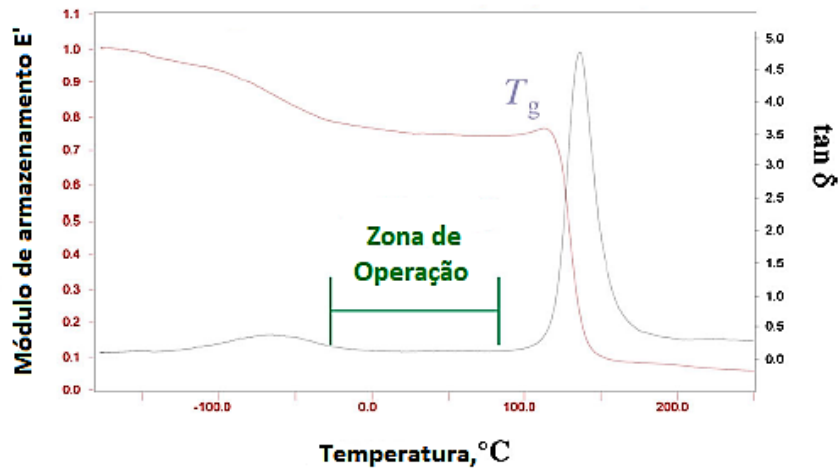


Figura 3.5 Gama de operação típica usada pelo DMA (Menard e Menard, 2015).

O valor da temperatura no extremo superior da gama de temperaturas normalmente aplica-se a materiais em que a força e rigidez estão presentes. Para materiais cristalinos, como o polietileno, o polipropileno e certos tipos de borrachas, a temperatura operacional é mais baixa. Quando se pretende alterar a temperatura operacional do polímero, monitorizam-se mudanças na temperatura ao introduzir solventes por plastificação e aumentando a força das ligações cruzadas por UV ou por envelhecimento térmico (Menard e Menard, 2015).

Dado que o DMA é uma técnica sensível, consegue revelar transições mais localizadas como movimentos da cadeia lateral, que não são identificáveis por outros métodos, como por exemplo o calorímetro de varrimento diferencial (DSC). Este calorímetro apesar de ser usado para a maioria dos polímeros, não fornece a informação necessária da viscosidade do material para materiais amorfos, além de não conseguir detetar regiões de interesse das colas em estudo (Menard e Menard, 2015).

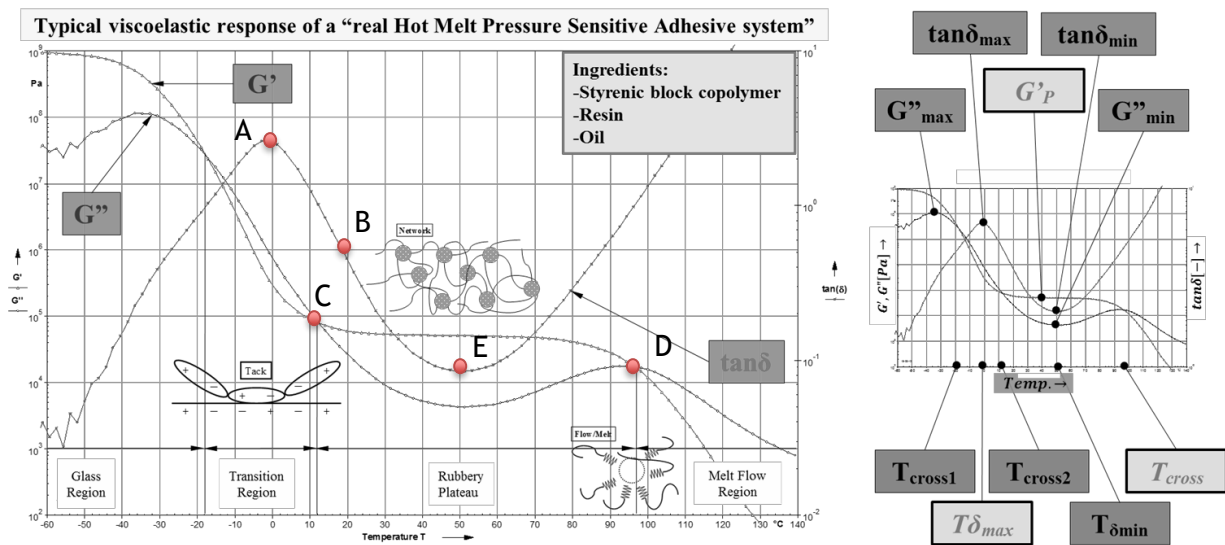
Com o contínuo aquecimento, atinge-se a região terminal ( $T_M$ ) que corresponde à fase em que o volume livre do material aumenta de tal forma que as cadeias podem deslizar livremente umas sobre as outras. Para materiais altamente reticulados, a fusão normalmente não acontece por serem incapazes de fluir. A fusão do material pode implicar mudanças na temperatura de fusão, largura do pico de fusão e na entalpia, devido a alterações do peso molecular e da cristalinidade (Menard e Menard, 2015).

O estudo do polímero fundido e do seu comportamento elástico impulsionou o desenvolvimento de DMAs comerciais, onde a elasticidade é atualmente um foco muito importante no processamento de polímeros (Menard e Menard, 2015).

### 3.6 Perfil viscoelástico de HMPSAs por DMA

A Figura 3.6 exibe a influência da temperatura nos módulos viscoelásticos, o módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perdas ( $G''$ ), e a sua razão ( $G''/G'$ ), que também é referida como o fator de perdas ( $\tan \delta$ ). Este tipo de representação caracteriza um perfil viscoelástico típico de um HMPSA (Roelof, 2016).

Um módulo é um indicador da resistência de um material a ser deformado quando sujeito a uma tensão aplicada. A tensão é definida como a força que causa a deformação dividida pela área sobre a qual a força é aplicada. As componentes elásticas ( $G'$ ) e viscosa ( $G''$ ) do módulo podem ser determinadas pelo DMA (Roelof, 2016).



**Figura 3.6** - Perfil viscoelástico típico legendado com uma gama de parâmetros viscoelásticos específicos (Roelof, 2016).

No exemplo do perfil ilustrado na figura 3.6, a mistura engloba 3 componentes (copolímero em bloco, resina e um óleo), em que são definidas quatro regiões diferentes separadas por três cruzamentos das curvas ( $G'$ ) e ( $G''$ ). Esta distinção é própria do material, visto que cada região contém informação específica relacionada com a performance do material, ao longo do varrimento da temperatura (Roelof, 2016).

A região vítrea apresenta altos valores de  $G'$  e  $G''$ , em que o módulo  $G'$  é muito superior ao módulo  $G''$  resultando num baixo valor de  $\tan \delta$ . A pegajosidade do material é baixa nesta gama, dado o baixo grau de flexibilidade e mobilidade das cadeias (Roelof, 2016).

Na região de transição, ambos os módulos decrescem e define-se o valor máximo relativo de  $\tan \delta$  observável na figura 3.6. Quanto maior for o valor de  $\tan (\delta)$  no ponto máximo do amortecimento, maior será a capacidade de adesão da cola. Uma vez definido o valor máximo do amortecimento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a cola apresentará uma maior resistência à descolagem 20°C acima desse valor. As leituras referentes à altura do patamar borrachoso ( $G'_p$ ) e à temperatura onde ocorre o pico de  $\tan \delta$  ( $T_{\delta max}$ ) são feitas nesta região,

em que se pretende otimizar em relação à temperatura de aplicação o valor do pico de  $\tan \delta$ , recorrendo à variação dos componentes do PSA para que se consiga atingir um ótimo desempenho do adesivo (Roelof, 2016; Colquímica Adhesives, 2018).

Depois de atingir o valor máximo do amortecimento, o valor de  $\tan (\delta)$  diminui, dado que quanto maior for o módulo de armazenamento  $G'$  e menor o módulo de perdas  $G''$ ,  $\tan (\delta)$  decresce e a fluência da cola irá também decrescer. É visível esta passagem no ponto B, que simboliza um ponto de interesse para estudar o comportamento dos módulos viscoelásticos e a fluência da cola após se atingir a temperatura de transição vítrea (Roelof, 2016; Colquímica Adhesives, 2018).

Os módulos apresentam valores médios quando transitam para o espetro borrachoso, e  $\tan \delta$  atinge um mínimo relativo ( $\tan \delta_{min}$ ) designado pela letra E que indica a presença de uma rede polimérica (entrelaçamento) e onde é possível avaliar a capacidade de coesão da cola. Esta região é definida pelo  $T_{cross2}$  e pelo  $T_{cross}$  indicados na figura 3.6, em que se cruzam as linhas referentes aos módulos de armazenamento e perdas (*crossing over*). O intervalo estabelecido pela diferença entre estas duas temperaturas ( $\Delta T = T_{cross2} - T_{cross}$ ), define-se como o patamar borrachoso. É de realçar que a largura do patamar é fulcral para garantir a eficiência e desempenho da cola num espetro de temperaturas, dado que este caracteriza-se pela região ótima de utilização de HMPSAs. Quanto maior for a largura do intervalo de temperaturas, melhor será a eficiência que a cola terá quando exposta a diferentes ambientes. Neste patamar, tipicamente os valores do módulo de armazenamento encontram-se na gama entre  $10^3$  e  $10^6$  Pa. O valor de  $(G'_{\rho})$  juntamente com o valor de  $(\tan \delta_{min})$  fornecem informações úteis relativamente ao equilíbrio adesão/coesão e da qualidade da rede polimérica (modificada) (Roelof, 2016; Colquímica Adhesives, 2018).

Uma vez alcançada a faixa de derretimento, o material apresentará uma perda excessiva de coesão, onde a alta temperatura ( $T_{cross}$ ) pode ser utilizada como um indicador relativo de resistência ao cisalhamento. Atingindo a temperatura de fusão (letra D), esta marca o fim do patamar borrachoso e inicia-se a fase viscosa do material. Convém que se obtenha uma  $T_M$  suficientemente superior à temperatura ambiente, de modo a assegurar a resistência térmica dos HMPSA durante todo o seu processamento e posterior aplicação no mercado. Todos os parâmetros anteriormente mencionados encontram-se exibidos na figura 3.6, onde é visível uma apresentação global do perfil viscoelástico pretendido (Roelof, 2016; Colquímica Adhesives, 2018).

Dos parâmetros viscoelásticos indicados,  $T_{máx}$ ,  $G'_{\rho}$ ,  $T\delta_{min}$  e  $T_{cross}$  são as variáveis que foram identificadas com uma relação próxima relativamente às propriedades adesivas do material (Roelof, 2016).

## 4 Descrição Técnica

### 4.1 Preparação das HMPSAs

Durante a realização deste projeto, focou-se o estudo em duas colas termofusíveis sensíveis à pressão, pretendendo-se analisar as propriedades de cada uma delas e a influência dos respectivos componentes que as constituem.

As colas produzidas no laboratório serão submetidas a diversos testes tradicionais, os quais vão permitir identificar as características de cada cola, e vai-se recorrer à manipulação das mesmas de acordo com os parâmetros que se pretende explorar no processo da análise dinâmica mecânica.

As formulações de cada cola diferem entre si, possuindo cada uma a sua matriz que será alvo de estudo e feita a comparação em ambos os métodos de análise, com vista a distinguir quais as dificuldades a ultrapassar em cada cola e quais são as que possuem um desempenho otimizado e apto para a sua implementação em situações reais.

Recorre-se à síntese das colas no laboratório cumprindo uma metodologia definida, com vista a evitar a degradação das colas, manuseando sempre com prudência os equipamentos e os seus constituintes.

Em primeiro lugar, recorre-se à pesagem de todos os componentes (óleos, resinas, polímeros, estabilizadores), os quais devem ser misturados de acordo com uma sequência delineada pela seguinte ordem:

- 1º Óleos;
- 2º Estabilizadores;
- 3º Resinas, à exceção da resina em maior percentagem.

No processo de mistura dos materiais, utiliza-se uma panela de pequenas dimensões que contém os componentes anteriores, aquecida na hotte usando uma placa de aquecimento. Após 20 minutos, adicionam-se os polímeros à mistura fundida usando uma vareta para promover o processo de homogeneização da cola. A resina de maior percentagem adiciona-se após 45 minutos, dissolvendo-se em breves instantes (cerca de 5 minutos), obtendo assim a versão final da cola.

### 4.2 Análise Mecânica Dinâmica

O equipamento presente na empresa de acolhimento (DMA 8000 da PerkinElmer) permite a caracterização das propriedades de um material em função da temperatura, tempo, frequência, tensão, ou uma combinação destes parâmetros. Os resultados provenientes da análise apresentam uma gama de fatores que exercem influência no aparelho e na amostra tais como: as propriedades do material, a distribuição da colagem, a amplitude, a frequência, a

força, o torque, a temperatura selecionada, a forma da amostra e a geometria da amostra (Ehrenstein *et al.*, 2004).

Os padrões atuais de DMA foram desenvolvidos com o objetivo de auxiliar a repetibilidade e reprodutibilidade das medições da  $T_g$  do material. Nestes moldes, apesar dos materiais em geral serem muito duros e frágeis a baixas temperaturas e tornarem-se moles na região fundida, o desafio deste projeto será encontrar a geometria mais adequada e apta às variações que ocorrem durante o ensaio. É essencial recorrer a vários ensaios, testando várias geometrias até se encontrar as condições satisfatórias neste tipo de tecnologia, de acordo com o modelo de deformação selecionado (Menard, 2008).

### 4.3 Ponto de Amolecimento - “Anel e Bola”

O ponto de amolecimento (SP) de uma cola traduz o início do amolecimento do material a uma determinada temperatura. Este método indica a resistência do material ao calor e é definido conforme a norma ASTM E 28. É um tipo de teste característico para resinas, adesivos termofusíveis e materiais similares onde não há uma temperatura de fusão definida (Colquímica Adhesives, 2018).

As colas APAO que são submetidas a este teste, como a maioria dos polímeros, não tem uma temperatura de fusão definida. À medida que a temperatura aumenta este tipo de material amolece, mantendo uma viscosidade elevada. O SP da cola é um parâmetro importante a caracterizar, visto ter uma grande influência sobre a resistência ao calor e na temperatura de aplicação das colas APAO ou HMPSAs (Sustic, 2013).

No procedimento experimental seguido, uma esfera de aço inox (3,45 g) é colocada no interior do anel que contém uma determinada quantidade de cola anteriormente inserida. O conjunto bola e anel é introduzido num banho de glicerina, onde é aquecido a uma taxa de 5 °C/min, até que a bola atravesse o anel e atinja a superfície do suporte (25,4 mm de profundidade), Figura 4.1. Nesse exato momento, obtém-se a temperatura de amolecimento da cola termofusível, indicada pelo termómetro (Colquímica Adhesives, 2018).

Uma elevada temperatura de amolecimento revela melhor consistência e dureza do material comparativamente com outro material que apresentem um SP menor (UFCG, 2013).

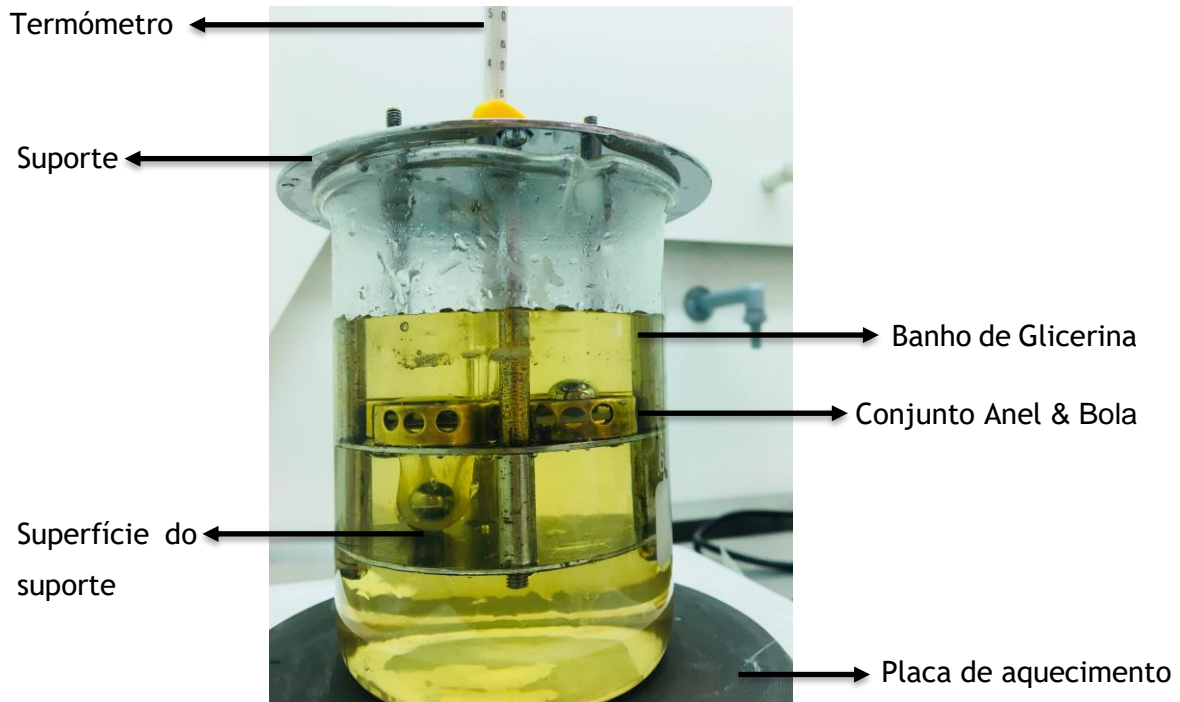


Figura 4.1. Instalação usada para determinação do ponto de amolecimento

#### 4.4 Viscosidade Brookfield

Neste método determina-se a viscosidade aparente de adesivos *hot-melt* com base na norma ASTM D 3236 (Colquímica Adhesives, 2018).

O viscosímetro rotacional de Brookfield permite a leitura da viscosidade em função do torque necessário para rodar a haste imersa na amostra fundida, no compartimento onde a cola foi inserida. As velocidades de rotação da haste podem variar de acordo com a análise que se pretende do material (Colquímica Adhesives, 2018).

Adiciona-se uma quantidade de cola no porta-amostra (10,5 g) que é seguidamente colocado no interior na câmara, a uma temperatura previamente programada (140 °C). Uma vez que a cola se encontre fundida, introduz-se a haste com a geometria adequada para o ensaio (S27) no seio da cola. Dá-se início ao ensaio, fazendo rodar a haste à menor velocidade possível, mantendo a sua rotação durante 5 a 15 minutos. Posteriormente, aumenta-se a velocidade de rotação. No decorrer dos ensaios, é fulcral obter no mínimo três



Figura 4.2 Instalação usada na determinação da viscosidade da cola



leituras consistentes, indicativas de que a estabilização da agulha foi alcançada (Colquímica Adhesives, 2018).

Ao multiplicar o valor correspondente à leitura de estabilização (A) pelo parâmetro de conversão (F) obtém-se o valor da viscosidade em cP (mPa.s) (Colquímica Adhesives, 2018):

$$\text{Viscosidade Brookfield (cP)} = A \times F$$

#### 4.5 Dureza - “Shore”

O teste da dureza é usado nas colas *hot-melt*, elastômeros e plásticos “moles” e denomina-se pela medida da profundidade da penetração de um cilindro de aço terminado em ponta quando forçado a penetrar no material a testar, em condições bem definidas de acordo com a norma ASTM D 2240. O aparelho de medida (durômetro) apresenta uma escala de medição entre 0 e 100 (Colquímica Adhesives, 2018).



**Figura 4.3** Instalação usada na determinação da dureza da cola

Antes de efetuar o ensaio, é necessário fundir o material e proceder à moldagem dos mesmos, deixando-o solidificar à temperatura ambiente. Após vinte e quatro horas, os moldes (de 4 cm de raio) estão em condições para se efetuar o teste (Colquímica Adhesives, 2018).

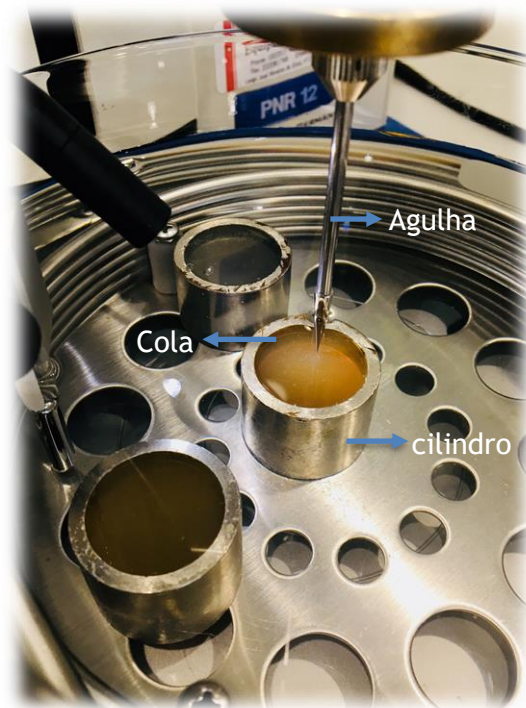
Antes de iniciar cada ensaio, deve-se colocar o ponteiro vermelho num valor inferior ao da medida esperada, rodando o botão central do aparelho de medida. Após verificar a placa de teste e se ter colocado a amostra na mesma, posiciona-se o aparelho de medida de modo a que a ponta do cilindro de aço se situe a uma distância de 10 mm da amostra. Nesta fase, move-se a alavanca cuidadosamente até se atingir um contato firme entre a amostra e o aparelho, registrando o valor da dureza indicada pelo ponteiro vermelho (Colquímica Adhesives, 2018).

Para uma maior coerência de resultados, devem-se analisar diferentes pontos da amostra (distanciadas pelo menos 6 mm), obtendo-se pelo menos 5 medidas da dureza que permitam calcular a média aritmética e o desvio padrão das medições registradas (Colquímica Adhesives, 2018).

## 4.6 Penetração

A medição da profundidade que uma agulha atinge quando cai sobre a superfície da cola define-se como penetração. Este método realiza-se de acordo com a norma ASTM D 1321 aplicando-se em colas *Hot Melt*, ceras e outros produtos sólidos ou sem sólidos. Neste método usa-se uma agulha estandardizada que vai atuar em condições bem definidas (Colquímica Adhesives, 2018).

Coloca-se uma quantidade de cola (25 g) a fundir numa estufa a 170 °C, que posteriormente é vertida para o material de teste (cilindro) até formar um menisco convexo. O conjunto cilindro e cola é deixado a arrefecer à temperatura ambiente e após vinte e quatro horas, o conjunto encontra-se apto para ser testado no reservatório de água destilada. Uma vez colocado no banho termostaticado, deixa-se o conjunto anel e cola dentro do aparelho durante uma hora à temperatura de 25 °C (Colquímica Adhesives, 2018).



*Figura 4.4 Instalação usada nos ensaios de penetração*

Após montar todo o equipamento referente ao penetrómetro, inicia-se o teste colocando a agulha na posição pretendida. Quando a agulha descer e se estiver a aproximar da superfície da cola, pretende-se que desça até que toque apenas na superfície da cola (riscando-a) e com o auxílio da luminosidade de uma lanterna consegue-se averiguar se a superfície foi corretamente atingida. Em caso afirmativo, insere-se a temperatura que é lida no termómetro no equipamento e a penetração inicia-se. (Colquímica Adhesives, 2018).

A duração do teste é de 50 segundos. Deve-se reunir 5 pontos de cada cola (em cada ensaio os pontos de penetração devem ser espalhados pelo anel de modo a conseguir-se analisar como a penetração varia em toda a superfície de cada anel). Por fim, regista-se o valor da média de três leituras efetuadas na cola bem como da temperatura de operação (neste caso 25°C) (Colquímica Adhesives, 2018).

## 4.7 Pegajosidade - “Probe Tack”

O objetivo deste procedimento é determinar o quão pegajosa a cola é, medindo-se para isso a força requerida para descolar uma amostra de cola da superfície de sonda, com aplicação em colas HMPSA de acordo com a norma ASTM D2979 (Colquímica Adhesives, 2018).

Deve-se fundir a cola na estufa a 170 ° C, vertendo posteriormente sete gramas da mesma para os moldes e deixar as amostras arrefecerem à temperatura ambiente. Após um dia, inserem-se 2 gramas de cada amostra sobre o anel amovível (sendo este um anel com um orifício no centro) e coloca-se um peso de 1 kg por cima do mesmo, de modo a fazer a pressão necessária para que toda a área do orifício fique preenchida com a cola. Inicia-se usando o aparelho “Ez Lab Compatible”. Quando o ensaio termina, o software do programa inicia-se automaticamente permitindo fazer os ensaios para cada cola, e obtém-se um gráfico que traduz a força requerida para deslocar a cola da superfície. O valor da força média mais alta é comparável entre as duas colas em estudo (valor da pegajosidade). Devem-se obter cinco valores concordantes entre si, ou seja, cinco ensaios onde a força tenha sido medida numa gama semelhante. A média dos valores mais altos expostos no gráfico traduz o valor de pegajosidade da cola (Colquímica Adhesives, 2018).



*Figura 4.5 Instalação correspondente ao ensaio da pegajosidade*

## 4.8 Teste do Odor

A realização deste método visa o controlo do odor das colas em uso segundo a norma ASTM D 1833. Por não ser quantificável, o odor só poderá ser definido usando escalas comparativas ou empíricas de intensidade de cheiro ou por comparação com várias amostras (Colquímica Adhesives, 2018).

Com esse intuito, são colocadas duas amostras (200 gramas cada) num recipiente de alumínio, e ambas permanecem na estufa a 170 °C durante 30 minutos, aproximadamente. Uma vez fundidas, retiram-se em simultâneo e cada pessoa cheira cada uma das amostras num período máximo de 1 minuto. Neste teste, o painel de ensaio deverá ser constituído pelo menos por 5 pessoas, pretendendo-se caracterizar numa escala definida a intensidade de odor e a sensação que as colas provocam com a sua inalação. Por último, faz-se a média aritmética dos valores de cada amostra e se um dos membros do painel diferir da média em mais que uma unidade, repete-se o painel de ensaio. Neste estudo espera-se que haja um compromisso feito pelas pessoas submetidas ao teste, de forma a não serem parciais ou influenciáveis para que seja possível garantir a coerência dos resultados (Colquímica Adhesives, 2018).

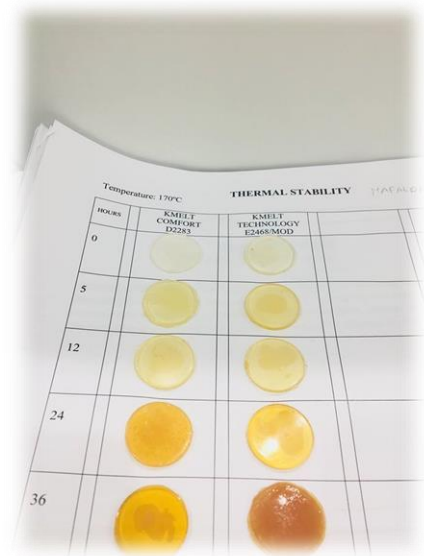
## 4.9 Estabilidade Térmica

Este procedimento tem como foco analisar o comportamento da cola termofusível quando submetida à temperatura habitual de utilização (temperatura de aplicação) e caracterizá-la de acordo com a sua degradação ao longo do tempo (Colquímica Adhesives, 2018).

Coloca-se cerca de 25 g de cada cola numa forma de alumínio, as quais são colocadas na estufa a 170 °C. Quando as duas amostras estiverem fundidas, retira-se a amostra zero vertendo 1,5 g para a forma castanha de menores dimensões. Deixa-se na estufa primeiramente para nivelar a quantidade de cola inserida e posteriormente são retiradas da estufa para solidificarem à temperatura ambiente (Colquímica Adhesives, 2018).

Este procedimento tem uma duração de 96 horas, onde se pretende que em intervalos de 12 em 12 horas seja retirado o ensaio respetivo (forma castanha), de modo a que no fim seja possível comparar as diferentes fases da cola ao longo do tempo/temperatura e verificar se a cola em estudo é aprovada, ou seja sem sinais de degradação durante o programa, ou se é rejeitada se existirem sinais anormais de degradação da cola (formação superficial de pontos negros, perda de fluidez, formação de peles, formação de gel, separação de fases) ao longo do ensaio (Colquímica Adhesives, 2018).

Recolhem-se as amostras das formas castanhas para análise, e dispõem-se os resultados numa folha de trabalho onde se comparam as duas colas e as tonalidades atingidas durante todo o processo (Colquímica Adhesives, 2018).



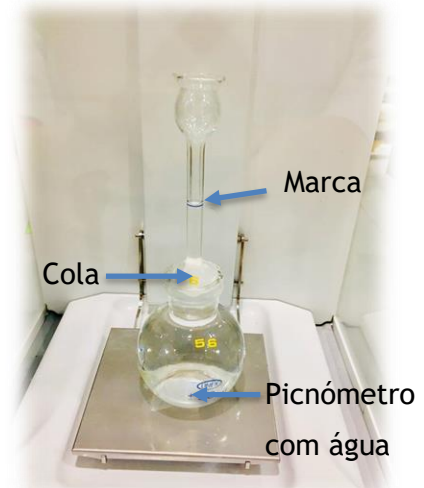
**Figura 4.6** Folha de resultados correspondente ao ensaio da estabilidade térmica.

## 4.10 Densidade

Para este tipo de ensaio é necessária uma balança analítica, um picnómetro de vidro para sólidos, água destilada e condições ambientais adequadas (sala climatizada a 20 °C) para proceder à determinação da densidade. Começa-se por medir o peso de cada conjunto, ou seja: P1(picnómetro com água, até a marca), P2(picnómetro com água, até à marca mais sólido) e P3(picnómetro com o sólido no interior e água até a marca) (Colquímica Adhesives, 2018).

A densidade ( $d$ ) de um sólido define-se como a razão entre o peso de uma porção desse sólido e o peso de igual volume de água destilada a 20 °C. Esta razão é obtida para cada cola, a partir da seguinte expressão, com base nas medições descritas atrás:

$$d = \frac{P2 - P1}{P2 - P3} \quad (6)$$

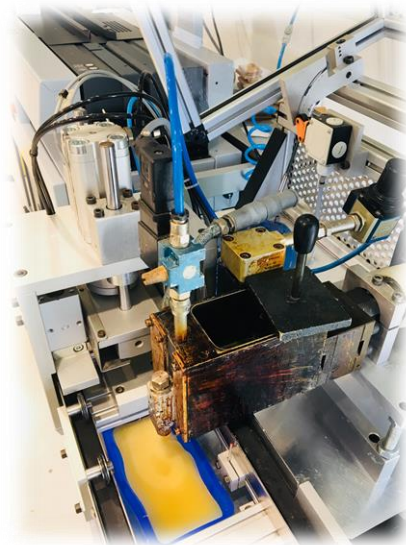


*Figura 4.7 Equipamento usado nas medições da densidade*

## 4.11 Tempo aberto e tempo de presa

A metodologia usada nesta aplicação engloba condições operatórias de 20 °C e 50% de humidade relativa ambiente quando se utiliza o equipamento “Glue Testing Unit Type ZP 93001” para determinar o tempo aberto e o tempo de presa. Numa fase inicial, liga-se o aparelho e coloca-se a cola pretendida no depósito. Deve-se seguidamente programar a temperatura para 170 °C, que vai permitir com que a cola aqueça. Uma vez fundida, esta vai permitir a eliminação de resíduos da cola anterior deixando o depósito limpo e livre para colocar posteriormente a mesma cola para análise (Colquímica Adhesives, 2018).

Neste método utilizam-se provetes de cartão canelado com uma espessura de 4 mm e com dimensões 15cm x 15cm e 15cm x 7cm para cada ensaio, sendo necessário regular a pressão no manómetro injetor de modo a ajustar o filme de cola com 2 mm de espessura. Só se inicia o teste quando for observada a espessura definida anteriormente e esta seja uniforme em 3 ensaios consecutivos (Colquímica Adhesives, 2018).



*Figura 4.8 Instalação correspondente ao ensaio do tempo aberto e de presa*

Assim que a cola se encontre estabilizada e com a espessura definida, começa-se pela determinação do tempo de presa. Este intervalo de tempo é crucial para garantir a eficácia na união dos dois substratos, começando-se por selecionar no equipamento um tempo aberto de 1,0 segundos e um tempo de presa de 1,0 segundos. Seguidamente inicia-se o teste, realizando o ensaio e efetuando a colagem dos cartões. No entanto, deve-se sempre verificar a impregnação dos mesmos e aumentar gradualmente o valor do tempo de presa até se encontrar um valor pelo qual a colagem é satisfatória (onde haja rutura das fibras do cartão) e existam três ensaios reproduzíveis para definir o tempo de presa. Se existirem, determina-se o tempo de presa para a cola em estudo (Colquímica Adhesives, 2018).

Com o valor do tempo de presa estabelecido, pode-se proceder à determinação do tempo aberto aumentando este valor gradualmente até se atingir um intervalo de tempo onde a colagem não seja satisfatória, e onde não ocorra rutura das fibras do cartão. O valor máximo para o qual a colagem ainda seja eficaz, denomina-se por tempo aberto. Para este tempo ser estabelecido, devem-se determinar três ensaios reproduzíveis (Colquímica Adhesives, 2018).



*Figura 4.9 Instalação e material usados nos ensaios do tempo aberto e tempo de presa*

## 4.12 Resistência ao Calor (SAFT)

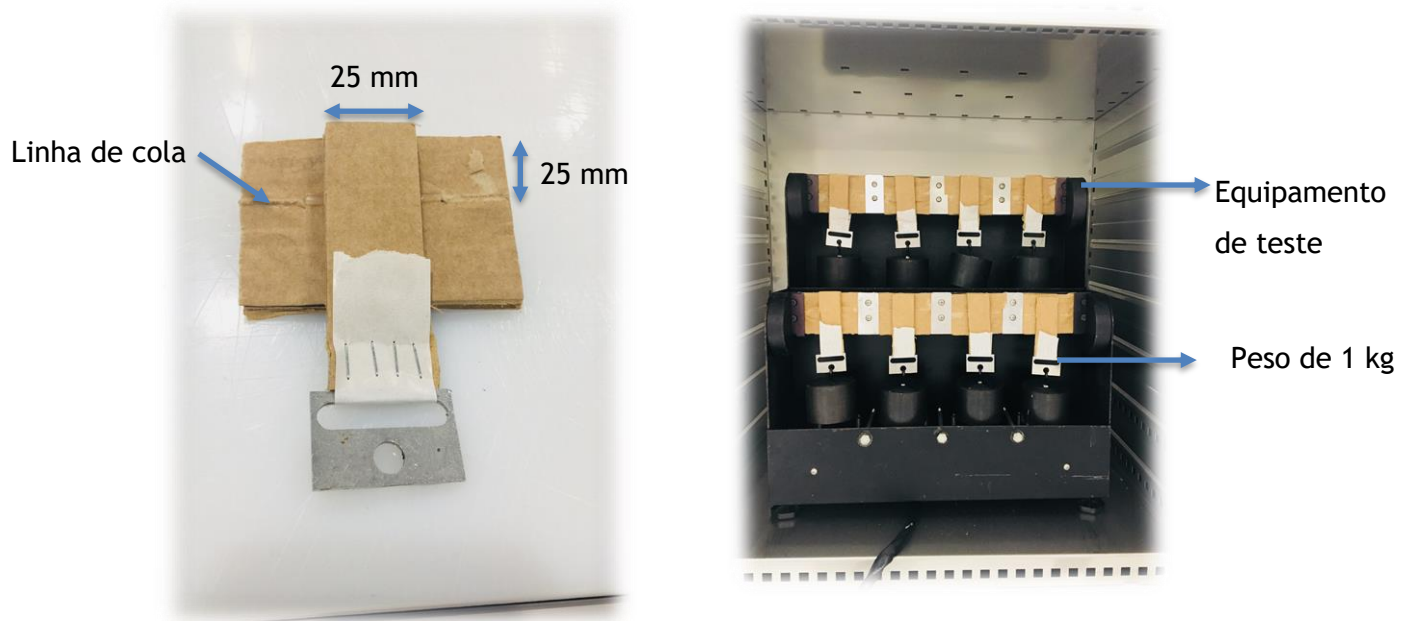
Este método permite testar o material até que se atinja a sua temperatura limite, ou seja, a partir de um dado instante o material sujeito a um aumento da temperatura já não oferece a resistência necessária para suportar a força estática implementada em cada ensaio, de ação constante (Colquímica Adhesives, 2018).

Inicialmente derrete-se a cola de interesse para ser possível preparar os provetes, depositando um filme de cola com largura de 2 mm sobre o cartão canelado de maiores dimensões. Em seguida coloca-se o cartão mais pequeno de modo a que o contacto entre os dois substratos seja de apenas 2,5 cm ao longo da linha da cola (Colquímica Adhesives, 2018).

Após vinte e quatro horas, escolhem-se os melhores provetes para o teste (no mínimo cinco) e adiciona-se a fita cola em cada cartão com o auxílio do agrafador para ser viável a inserção do peso em cada ensaio. Uma vez equipados, colocam-se os provetes no equipamento fixando as massas de 1 kg nos mesmos, Figura 4.10. (Colquímica Adhesives, 2018).

Procede-se à programação da temperatura para 30 °C, com uma taxa de aumento de temperatura de 0,5°C/min, não esquecendo de reiniciar a contagem nos relógios do equipamento e iniciar o programa P4 na estufa. Quando o ciclo de aquecimento for iniciado, ligam-se os relógios, deixando os ensaios a decorrer até que o material ceda e atinja a superfície do equipamento e sejam recolhidos os tempos de cada amostra (Colquímica Adhesives, 2018).

Por fim promove-se o arrefecimento na estufa e retira-se o equipamento da mesma. Posteriormente procede-se ao cálculo da temperatura limite, dada pela seguinte conversão: Temperatura = tempo\*0,5 +30 °C (onde o tempo é a média dos tempos dos ensaios efetuados) (Colquímica Adhesives, 2018).



**Figura 4.10** Instalação e material usados nos ensaios SAFT

## 5 Resultados e Discussão

Neste projeto ao utilizar o equipamento de DMA espera-se alcançar resultados coerentes e reprodutíveis, onde uma vez definida a gama dos parâmetros experimentais seja possível reunir informações relevantes do comportamento da amostra, no decorrer de cada ensaio. Deve-se incluir na exposição dos resultados experimentais todos os detalhes necessários para a identificação completa do material, incluindo a descrição do aparelho, as condições de ensaio (frequência, tipo de carga, amplitude), método de preparação da amostra, dados do programa da temperatura usados para o teste bem como a sua duração, etapas de temperaturas, tabelas de dados, curvas DMA e até a sua geometria (forma e dimensões dos espécimes utilizados) (Ehrenstein *et al.*, 2004).

Experimentalmente, a precisão da medição da temperatura e o controlo térmico do sistema devem ser monitorizados com especial cuidado, de modo a não negligenciar a sua influência nos resultados. No caso de amostras de maiores dimensões, estas requerem taxas de aquecimento mais baixas que amostras menores, para que seja possível obter o varrimento do espécime e as respetivas transições térmicas bem diferenciadas (K. P. Menard, 2008).

Pode-se variar a temperatura a uma taxa definida durante o ensaio, onde o comportamento do material é observado, ou manter a temperatura constante e observar as propriedades da amostra a variarem em função do tempo. Pretende-se nesta fase explorar diferentes dimensões de cada amostra ao efetuar o varrimento da temperatura e conseguir obter o perfil viscoelástico desejado para cada uma das colas. O foco será encontrar a geometria que melhor se adapta às transições de temperatura em que a cola atinja as condições pretendidas e um desempenho vantajoso (Menard, 2008).

### 5.1 Implementação de ensaios na Análise Dinâmica Mecânica

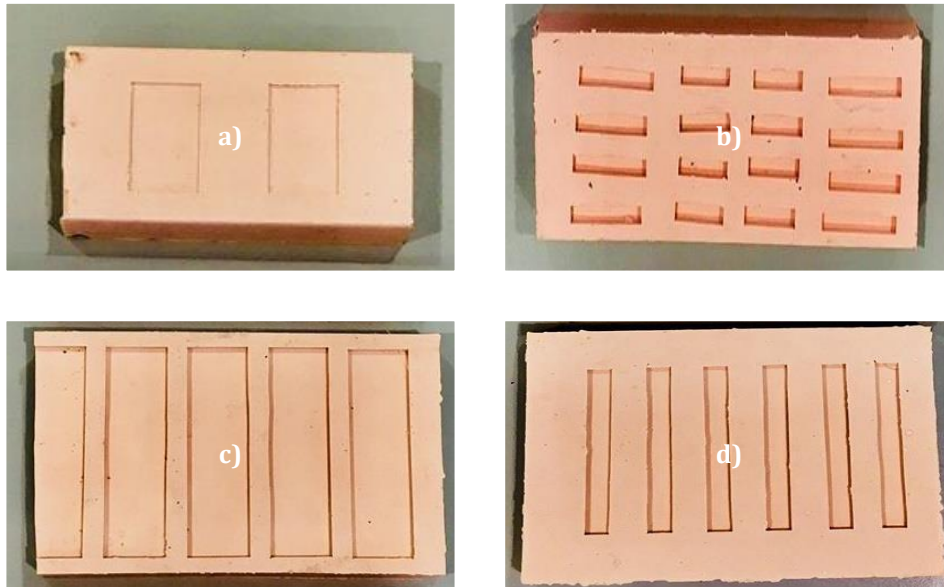
#### 5.1.1 Preparação dos ensaios experimentais

Numa fase inicial, usaram-se diferentes moldes disponíveis na empresa Colquímica Adhesives, de modo a obter diversas geometrias a serem testadas no DMA, Figura 5.1.

Para o tipo de colas em estudo (poliolefinas amorfas), ainda não existe nenhuma geometria definida para caracterizar devidamente esta gama de HMPSAs. Deste modo, e de acordo com a pesquisa feita, os modelos de deformação mais adequados para testar material amorfo são o modelo cantiléver único e cantiléver duplo, em que a amostra possui topologias retangulares.

Consequentemente, procedeu-se à realização de testes usando estes dois modelos recorrendo a uma preparação adequada das amostras, utilizando diferentes metodologias.





*Figura 5.1. Diferentes moldes utilizados no DMA*

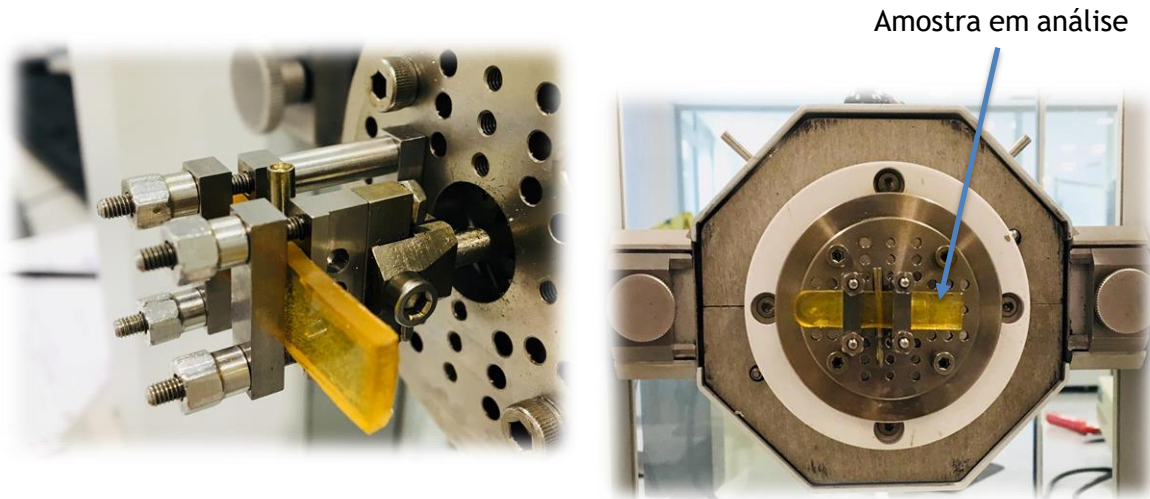
### **Modelo Single Cantiléver**

#### **a) Preparação da amostra**

1. Inicialmente, pesa-se cerca de 25 g de HMPSA.
2. Coloca-se a amostra na estufa a amostra a fundir a uma temperatura estabilizada de 170 °C durante o tempo necessário para que não haja bolhas (normalmente cerca de 30 minutos).
3. Retira-se a cola da estufa e espalha-se no molde selecionado para realizar o ensaio. (espessuras variam de 1 a 5 mm).
4. Deixam-se os moldes a estabilizar pelo menos 12 horas, a uma temperatura controlada ( $22 \pm 2$  °C).
5. Colocam-se os moldes numa câmara de frio ( $- 5 \pm 2$  °C) durante 3 horas.
6. Retiram-se os moldes da câmara refrigeradora e procede-se ao corte da amostra, utilizando uma faca específica, consoante as dimensões que se pretende obter.

#### **b) Preparação do aparelho**

1. Montar a instalação de acordo com a metodologia descrita no manual do utilizador do DMA
2. Proceder à calibração do aparelho
3. Inserir a amostra com a geometria definida no suporte DMA
4. Apertar as porcas até que a cola esteja em contacto com o suporte selecionado para o teste.
5. Iniciar a análise mecânica dinâmica.

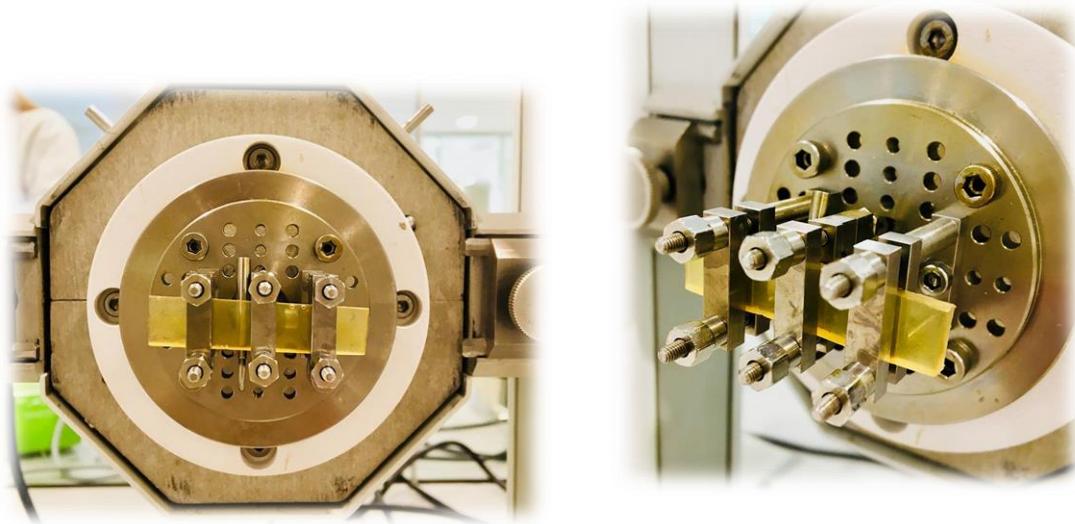


**Figura 5.2.** Suporte associado ao modelo de deformação “cantiléver único”

Para a preparação de amostras para o modelo de cantiléver duplo, utiliza-se o mesmo método do cantiléver único observado em a), em que o único passo que se altera é a dimensão da amostra que terá de ser maior (comprimento de maiores dimensões), dada a geometria do dual cantiléver ser de matriz superior, Figura 5.3.

Para obter precisão nos resultados ao usar estes métodos, as extremidades da amostra devem ser presas rigidamente para evitar qualquer tipo de rotação. Mesmo rotações muito pequenas podem desencadear erros substanciais nos valores medidos dos módulos. No caso do cantiléver duplo, consegue-se atingir uma estrutura rígida que une as superfícies de aperto das duas extremidades fixas. Embora este método seja muito útil para evitar a rotação das extremidades, tem a desvantagem de restringir a amostra à medida que esta é aquecida ou arrefecida, impedindo a expansão e a contração do material. Esta situação provoca tensões térmicas e deformações que causam erros nos módulos medidos (Danley, 2018).

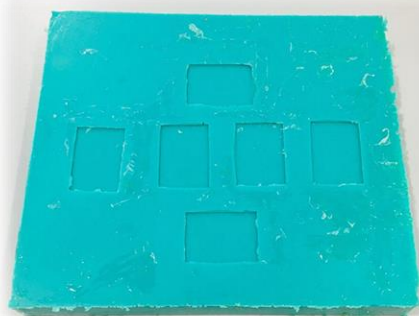
No caso do cantiléver único, as deformações de expansão e contração térmica são reduzidas, dado que a amostra é apenas presa numa extremidade, sendo presa pelo dispositivo móvel na extremidade oposta. O fato de o acessório móvel ser preso à haste de acionamento provoca uma desvantagem, visto que este método vai depender da rigidez da haste e do acessório de fixação para evitar a rotação. No entanto, na maioria dos casos a rotação da extremidade não é impedida, especialmente quando se medem amostras rígidas. Nestas condições, a precisão da rigidez diminui e os valores dos módulos são afetados. Deste modo, este método é apenas adequado para amostras de baixa rigidez, que são menos propícias a desencadear a rotação da extremidade da amostra (Danley, 2018).



*Figura 5.3. Suporte associado ao modelo de deformação “cantiléver duplo”*

Para ambos os métodos, a contaminação das amostras pode ser evitada usando-se material específico de corte. Este corte deve ser feito após a amostra ter sido retirada do frio, porque nestas condições a pegajosidade da cola não dificulta este processo e viabiliza a obtenção da geometria pretendida sem complicações, de uma forma rápida e eficaz. Independentemente do modelo de deformação utilizado, deve-se manusear o hexano (solvente indicado) com luvas para limpar todo o suporte e proporcionar assim uma zona de teste livre de impurezas para seguidamente se introduzir a amostra.

Outros fatores poderão afetar os resultados durante o ensaio, nomeadamente o varrimento da temperatura que se inicia a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no qual a amostra apresenta-se rígida e sólida, e a subida da temperatura vai gradualmente amolecer o material até atingir a temperatura final de  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este amolecimento interfere nas dimensões da amostra, nomeadamente na espessura do material, daí ser necessário apertar bem as porcas no suporte para garantir que não hajam variações que possam influenciar os resultados obtidos.



*Figura 5.4. Molde utilizado no modelo cantiléver único*

Em relação às geometrias utilizadas, variou-se a espessura desde 1 a 5 mm numa fase inicial, em que não se obtiveram resultados inteiramente satisfatórios. Contudo, de acordo com uma pesquisa efetuada, este tipo de geometria é muito utilizado para testar pós, utilizando uma gama de espessuras muitas baixas, da ordem dos 0,5-1 mm. Assim sendo, decidiu-se preparar ensaios com uma espessura intermédia em relação à gama de espessura dos pós, utilizando-se moldes com 0,7 mm de espessura para averiguar no caso das colas APAO se seria uma

espessura adequada para testar, Figura 5.4. Os resultados não foram aceitáveis, resultando em muito ruído nos gráficos obtidos e sem *crossing-overs* e  $T_g$  bem definidos (Abiad *et al.*, 2010).

Assim sendo, decidiu-se posteriormente investigar com maior detalhe a região onde os ensaios são credíveis, ou seja, diferenciar a região não-linear (onde os ensaios não são plausíveis) da região viscoelástica linear (LVR), que é a região adequada para a obtenção de dados confiáveis. Espera-se que seja possível confirmar com esta metodologia se os ensaios estão a ser efetuados na região correta, e possivelmente obter uma gama de resultados plausível.

### 5.1.2 Determinação da zona viscoelástica linear (LVR)

Para a realização dos ensaios ser bem conseguida, é necessário identificar a região viscoelástica linear. Para tal, é necessário investigar a gama de temperaturas onde é credível a execução dos mesmos, tendo-se recorrendo ao modelo cantiléver duplo e cantiléver único por serem aptos para testar materiais de matriz amorfa.

A realização destes ensaios é feita a temperatura constante, e as propriedades viscoelásticas são monitorizadas de acordo com a variação de um dos parâmetros estabelecido nas condições iniciais do ensaio.

A análise foi efetuada em dois extremos de temperatura (a 0° C e 80°C), de modo a conseguir-se explorar a variação dos valores de  $G'$  e  $G''$  em função da temperatura e da frequência de oscilação. São efetuados 5 ensaios a temperatura constante em cada um dos casos, variando-se o deslocamento em cada ponto de modo a construir o gráfico da variação dos módulos viscoelásticos e possibilitar a respetiva análise. Se  $G'$  e  $G''$  forem constantes, está-se na região viscoelástica linear do perfil da cola. Pretende-se que esta região seja o mais ampla possível, dado que traduz um intervalo ótimo de utilização de HMPSAs.

Nesta fase, prepararam-se apenas ensaios com o molde d) ilustrado na Figura 5.1, visto que ao ser submetido aos modelos de deformação (cantiléver único e duplo) foi o molde que proporcionou melhores resultados.

### 5.1.3 Influência da frequência de oscilação

Dado que a  $T_g$  possui uma componente cinética, esta é altamente influenciável pela frequência definida em cada ensaio. Assim, decidiu-se investigar qual será a frequência adequada para a realização dos mesmos, executando 4 ensaios com diferentes frequências para cada uma das colas em estudo a 1,5, 20 e 50 Hz. Apesar da frequência na maioria dos casos ser definida a 1 Hz, neste estudo decidiu-se estudar o comportamento do material quando sujeito a diferentes frequências, de forma a estipular qual a frequência que traduz resultados mais coerentes (TA Instruments, 2017).

À medida que a frequência do teste aumenta, os relaxamentos moleculares da cadeia podem apenas ocorrer a temperaturas mais altas, e como consequência prevê-se que a  $T_g$

deverá aumentar com o aumento da frequência. Além da intensidade do pico da  $T_g$ , o declive da curva do módulo de armazenamento na região de transição será também afetado. A finalidade de recorrer a este tipo de ensaios baseia-se na importância de entender a dependência da temperatura e da frequência.

#### 5.1.4 Otimização do Procedimento Experimental

##### 5.1.4.1 Ensaio de Varrimento de Temperatura

O varrimento de temperatura inicia-se quando a amostra se encontra no suporte com o equipamento do DMA totalmente fechado. Uma vez estabelecidas estas condições, pode-se iniciar a análise mecânica dinâmica ao preencher todos os passos e informações necessárias no software do equipamento, Figura 5.5.



*Figura 5.5. Instalação DMA usada nas experiências (computador, tecnologia DMA e reservatório de azoto)*

Este ensaio é realizado num espectro de temperaturas desde  $-20^{\circ}\text{C}$  até  $120^{\circ}\text{C}$  de modo a que seja possível caracterizar o comportamento do material em todas as transições. A frequência foi tipicamente definida e mantida a 1 Hz, com uma taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  que se revelou ser uma taxa apropriada para realizar o varrimento.

É necessário garantir que seja possível visualizar os parâmetros que transmitam a informação pretendida no DMA para este tipo de colas, e posteriormente proceder à sua análise. O primeiro ponto de interesse designa-se por temperatura de transição vítrea, seguidamente do segundo e terceiro *crossover* (interseção do módulo de armazenamento com o módulo de perda), que são dois pontos que delimitam a região de interesse, o patamar borrachoso e de utilização das HMPAs. O terceiro ponto de interesse corresponde à temperatura de fusão ( $T_M$ ), que marca o início da fase viscosa do material, e que no caso das colas em estudo é inferior à temperatura final do ensaio ( $120^{\circ}\text{C}$ ).

Para atingirmos a temperatura inicial do ensaio (-20 °C) recorre-se ao gás azoto, proveniente de um reservatório de azoto líquido, o qual é usado pelo equipamento DMA, como se ilustra na Figura 5.5.

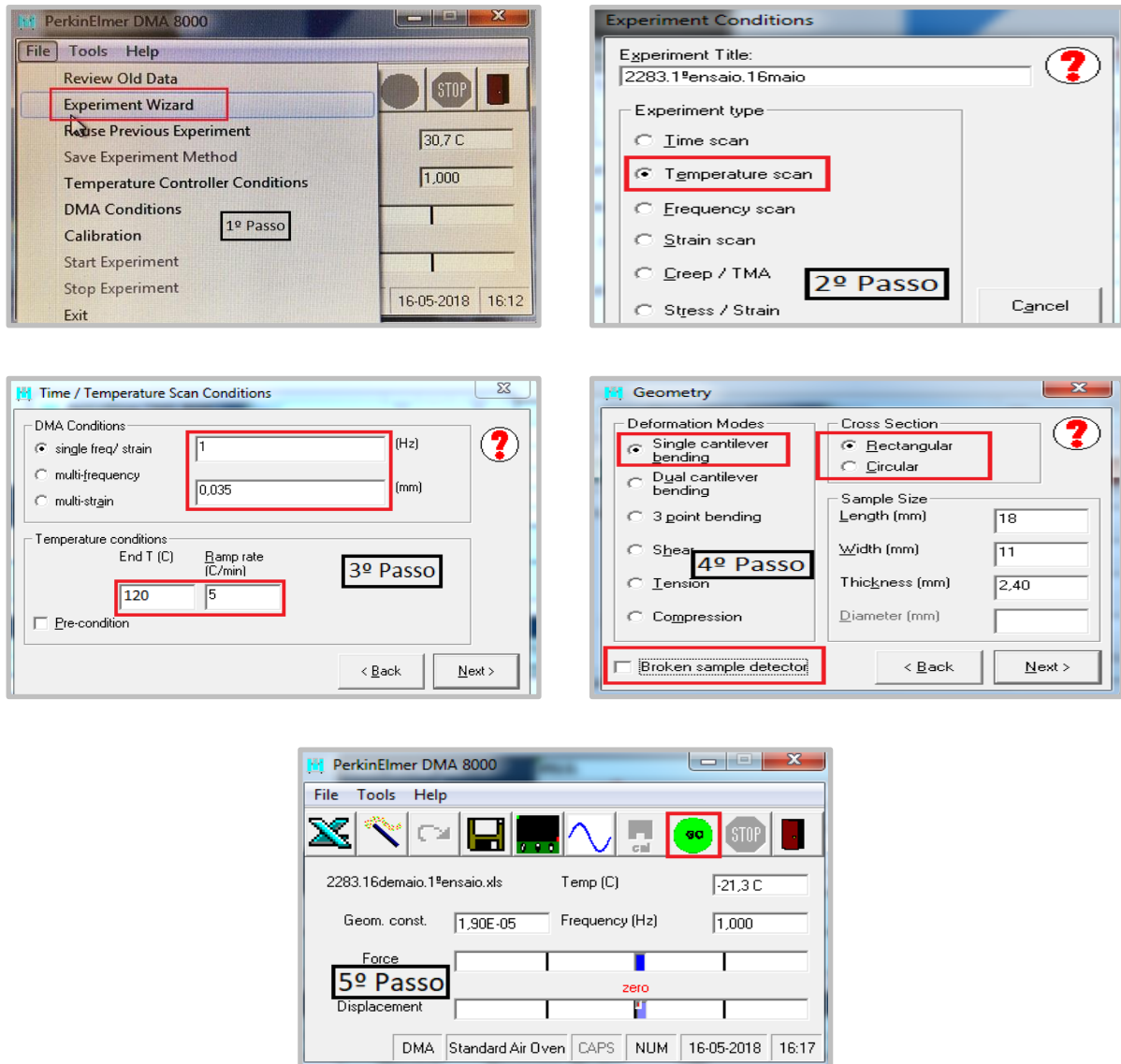
Para assegurar que existem as condições necessárias para o bom funcionamento do equipamento, deve-se garantir que não existam correntes de ar dentro do laboratório, e que o mesmo apresente uma temperatura controlada ( $22 \pm 2$  °C) para não gerar qualquer tipo de perturbações nos ensaios. Por questões de segurança, deve-se verificar antes de utilizar o reservatório de azoto se existem fugas para não comprometer a correta utilização de todo o equipamento.

Em relação ao software, existe uma ordem sequencial a ser definida que está exemplificada na Figura 5.6. Começa-se por inicializar o programa e iniciar o 1º passo ao seleccionar a opção “Experiment Wizard” apresentada no procedimento experimental abaixo. Seguidamente definem-se as condições do ensaio dando um título ao mesmo e selecciona-se o tipo de varrimento que se pretende realizar. Neste 2º passo, define-se a 2ª opção “temperature scan” que se designa pelo varrimento da temperatura ao qual a amostra será submetida.

No 3º passo surge a janela que se refere às condições do varrimento da temperatura, onde se define a frequência, o deslocamento, a temperatura final do varrimento e a taxa de aquecimento.

Posteriormente, define-se qual o tipo de geometria e as dimensões da amostra no 4º passo. Neste ensaio seleccionou-se o modelo de deformação “single cantilever”, o que implica que a geometria seja de matriz retangular com os valores das dimensões estipulados (largura, espessura e comprimento).

Por último, o 5º passo inicia-se quando se atinge a temperatura inicial do ensaio (-20°C) e pode-se assim permitir o início do varrimento de temperaturas, ao primir a tecla “Go” na janela do software.



*Figura 5.6. Procedimento sequencial do software para realização do ensaio de varrimento de temperatura*

### 5.1.4.2 Ensaio Creep

Além do ensaio do varrimento de temperatura, recorreu-se ao ensaio *creep* para realizar ensaios com temperatura constante, de forma a analisar a influência da carga exercida na amostra. O procedimento do software está exemplificado na Figura 5.7.

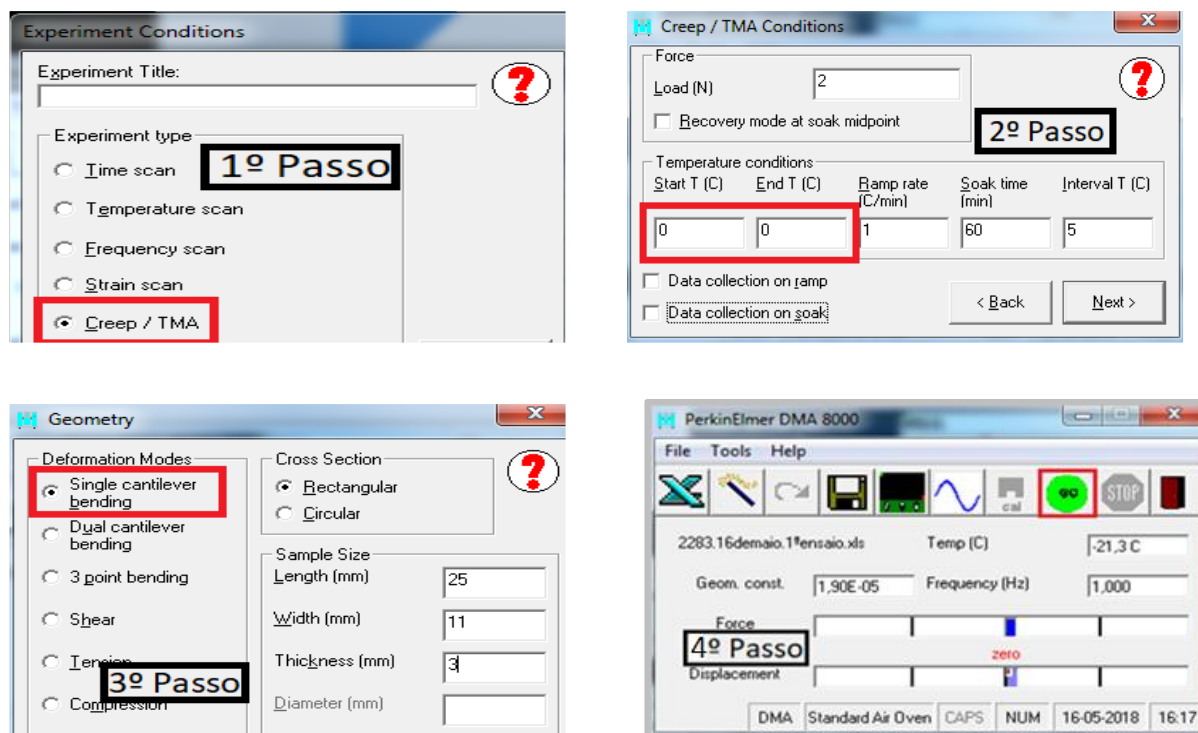


Figura 5.7. Procedimento sequencial do software para realização do ensaio de DMA

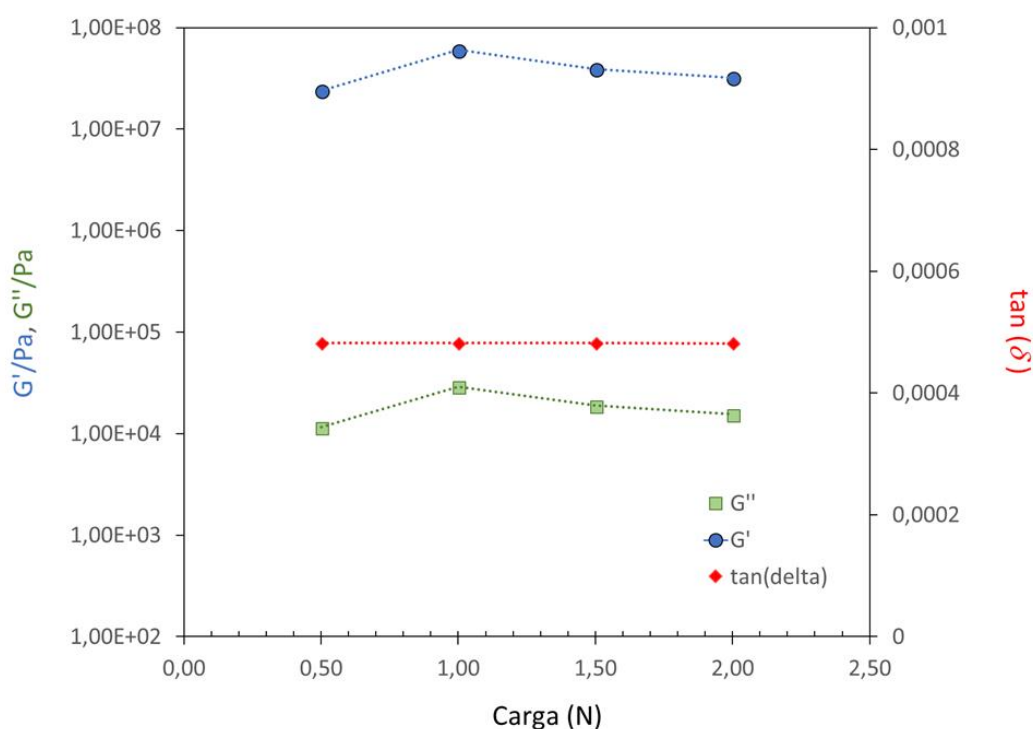
Escolhe-se o tipo de ensaio no 1º passo, que será do tipo *creep*. Seguidamente define-se a carga que se pretende aplicar, a duração do ensaio (fez-se ensaios sempre de 60 minutos) e a temperatura inicial e final que terá de ser a mesma, que neste caso foi de 0°C. Posteriormente, escolhe-se o modelo de deformação, e preenche-se as dimensões da amostra que simboliza o 3º passo. Para iniciar o ensaio clica-se no retângulo verde com a descrição “GO” exemplificado no 4º passo.

### 5.1.5 Caracterização dos HMPSAs em estudo

#### (1) Zona viscoelástica linear (LVR)

Utilizou-se o método creep mantendo-se a temperatura constante ao longo do ensaio, de modo a visualizar o comportamento das curvas  $G'$  e  $G''$  averiguar se permanecem constantes ou não na gama estabelecida. Todos os outros parâmetros são inalterados ao longo de cada ensaio para ser observável o impacto que a carga tem na execução do mesmo. Os dados obtidos para a cola 1 e cola 2 a 80°C estão ilustrados na figura 5.8 e 5.9, respectivamente.



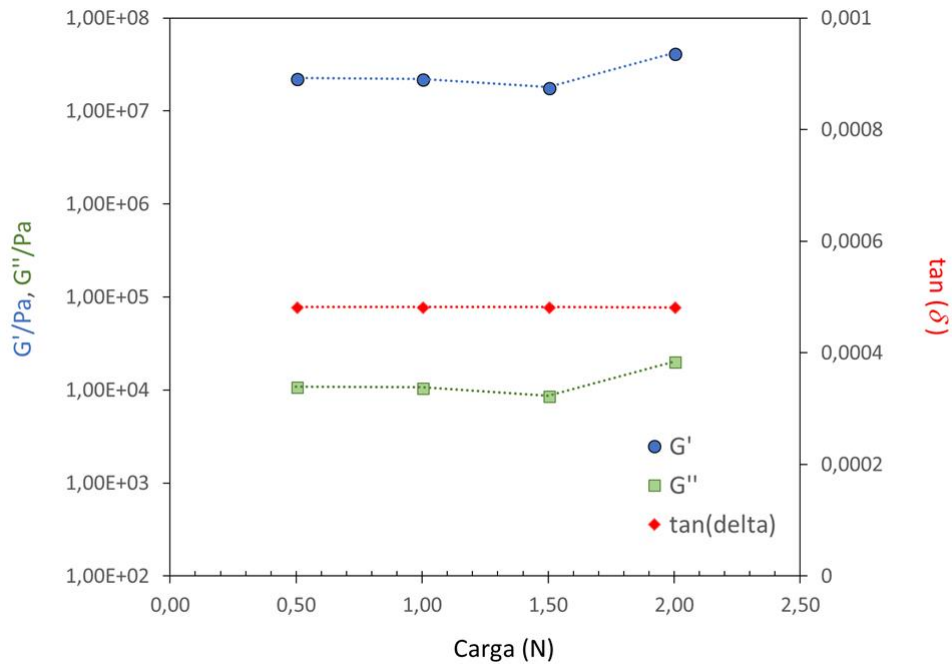


**Figura 5.8.** Ensaios de creep realizados para a cola 1 a 80°C.

(Os pontos que se apresentam no gráfico são unidos por retas meramente indicativas, de modo a proporcionar uma melhor visualização dos resultados)

Realizaram-se 4 ensaios a 80°C e a 0°C para ambas as colas, totalizando um total de 16 ensaios. Usaram-se diferentes valores de carga (0,5 N, 1,0 N, 1,5 N e 2 N) de modo a testar a sua influência nos resultados obtidos de  $G'$  (cor azul),  $G''$  (cor verde) e  $\tan \delta$  (cor vermelha). Observa-se que os vários valores permanecem aproximadamente constantes, observando-se que para diferentes cargas submetidas à amostra (*loads*) estas não geram mudanças significativas na cola 1, o que nos indica que a 80 °C pelo facto de  $G'$  manter-se constante, a zona viscoelástica linear é verificada em toda a gama de cargas ensaiadas. Para os ensaios efetuados a 0° C, na cola 1 e 2 houve alguma variação da temperatura, que variou até atingir valores perto dos 20 °C. Os gráficos obtidos estão representados em anexo, onde os valores de  $G'$  também se mantiveram aproximadamente constantes.

Na Figura 5.9 apresentam-se os resultados da cola 2 a 80°C, onde é possível observar que os valores de  $G'$ ,  $G''$  e  $\tan \delta$  não variam significativamente, mantendo-se praticamente constantes com a variação da carga submetida. A variação observada nos gráficos pode ser justificada pela imprecisão experimental ao colocar a amostra, ou em impurezas na amostra. Contudo, numa visão global, pode-se concluir que no intervalo de temperaturas de 0°C a 80°C a região viscoelástica linear é confirmada em ambas as colas na gama de cargas testada.

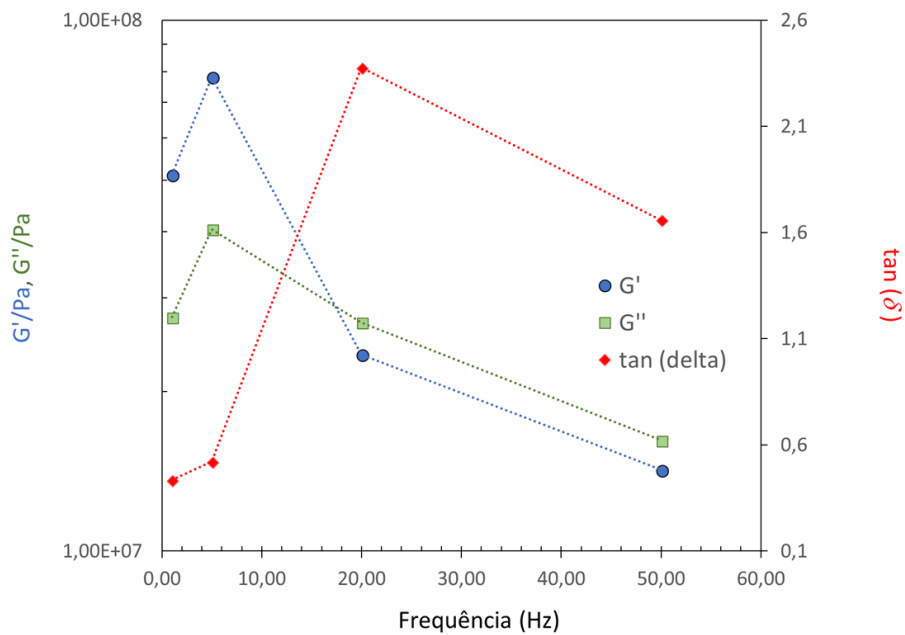


**Figura 5.9.** Ensaios de creep realizados para a cola 2 a 80°C

(Os pontos que se apresentam no gráfico são unidos por retas meramente indicativas, de modo a proporcionar uma melhor visualização dos resultados)

## (2) Ensaios a frequência constante com aquecimento gradual

Cada amostra devidamente preparada foi submetida a um aumento gradual da temperatura (2°C/min) desde os -20 °C até atingir o extremo final do varrimento da temperatura, 80°C. Os ensaios foram efetuados com frequências de 1,5, 20 e 50 Hz para cada cola. O seu comportamento pode ser observado nas figuras 5.10 e 5.11, para as colas 1 e 2, respetivamente.

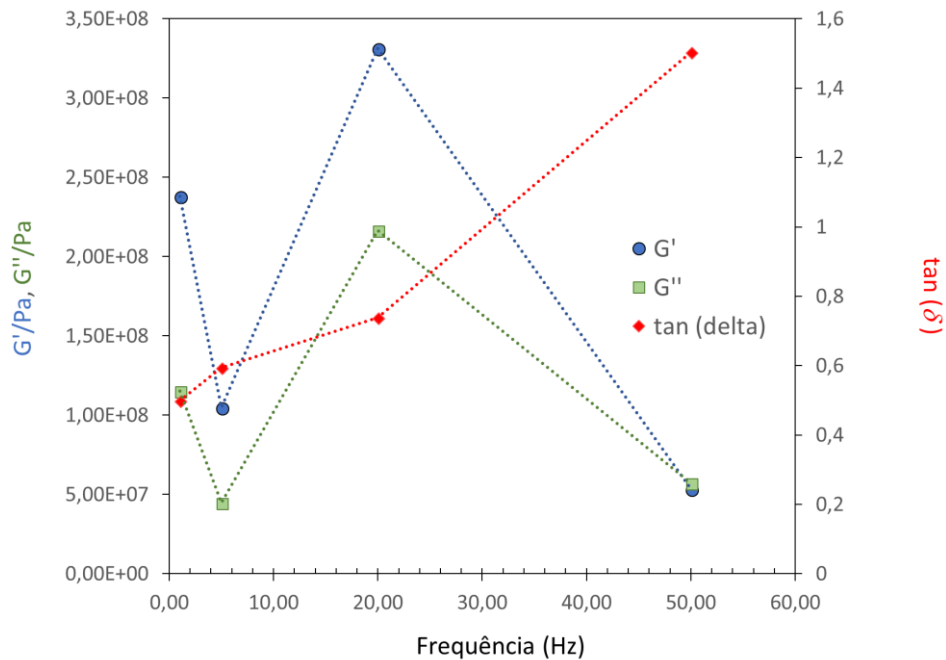


**Figura 5.10.** Módulo de armazenamento e módulo de perda da cola 1 em função da frequência quando realizado o varrimento da temperatura de -20 a 80 °C.

(Os pontos que se apresentam no gráfico são unidos por retas meramente indicativas, de modo a proporcionar uma melhor visualização dos resultados)

Usou-se o modelo cantiléver único para a realização destes ensaios, onde para frequências mais baixas (1 e 5 Hz) foi possível obter resultados mais coerentes e com menor ruído do que as amostras submetidas a 20 e 50 Hz. Observa-se na figura 5.10 que o valor dos módulos de armazenamento  $G'$  e  $G''$  aumentam no ensaio realizado a 5 Hz em comparação ao ensaio feito a 1 Hz. Nos restantes dois ensaios, ambos os valores diminuem com o aumento da frequência para a cola 1. No caso da cola 2 observa-se que os módulos  $G'$  e  $G''$  apresentam valores superiores em relação à cola 1.

Nos ensaios realizados a 1 e 5 Hz, tem-se  $G' > G''$  ao contrário dos últimos ensaios (20 e 50 Hz), em que  $G'' > G'$ . Na realização de cada ensaio a começar a -20 °C, a uma temperatura baixa (inferior à  $T_g$ ) as amostras encontram-se no estado amorfo e com um valor do módulo elevado. Com o aumento da temperatura, o material será menos rígido e começará a amolecer lentamente, resultando na diminuição do módulo de armazenamento. A temperatura à qual ocorre a  $T_g$  dependerá da frequência aplicada, que no caso de frequências mais altas (20 e 50 Hz), pode-se observar que o módulo de perda será superior quando comparado a ensaios com menor frequência.



**Figura 5.11.** Módulo de armazenamento e módulo de perda da cola 2 em função da frequência quando realizado o varrimento da temperatura de -20 a 80 °C.

(Os pontos que se apresentam no gráfico são unidos por retas meramente indicativas, de modo a proporcionar uma melhor visualização dos resultados)

Em relação aos testes em função da temperatura, confirma-se que os testes a frequências acima de 1 Hz, não são aptos visto revelarem uma elevada oscilação e ruído nos gráficos. Em relação aos ensaios realizados a 1 Hz conseguiu-se concluir que será a frequência mais adequada para obter a reprodutibilidade desejada, e deste modo acaba por ser um valor de referência para realização de futuros ensaios.

Uma vez que a cola 1 tem um ponto de fusão inferior à cola 2, o ruído nas medições de  $G'$  e  $G''$  é superior para a cola 1 (ver Figuras 5.12 a 5.15), com maior oscilação à temperatura de 80°C pelo seu ponto de fusão ser 98 °C, ao passo que na cola 2 o ponto de fusão apenas ocorre a 115 °C. Os ensaios efectuados a 20 e 50 Hz podem ser visualizados nas figuras em anexo, onde se demonstra que utilizando uma frequência elevada compromete-se a obtenção de resultados coerentes.

### (3) Varrimento da Temperatura

O ensaio do varrimento da temperatura foi o método mais utilizado. Ao submeter a amostra a um aumento gradual de temperatura, foi possível observar o comportamento do material e os seus pontos de interesse. Fizeram-se ensaios com diversas geometrias, usando-se os modelos cantiléver (único e duplo) por serem adequados para testar materiais de matriz amorfa (poliolefinas amorfas).

Dos testes anteriormente realizados, conseguiu-se definir a frequência (1 Hz) e o intervalo de temperatura adequado (-20 a 80 °C) que são dados importantes para obter resultados coerentes. Ao submeter as amostras a um ensaio de varrimento da temperatura consideraram-se condições anteriormente definidas, tendo-se analisado o efeito do deslocamento ( $d$ ) de modo a analisar como o material reage perante as condições operatórias definidas.

A) Cantiléver único

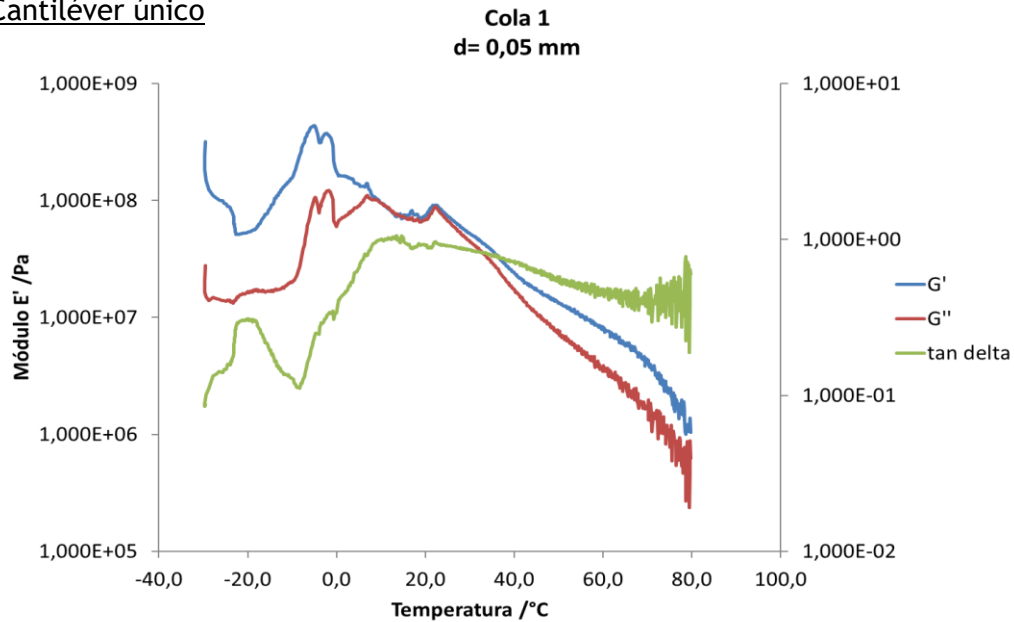


Figura 5.12. Varrimento da temperatura da cola 1 submetida a um deslocamento de 0,05 mm.

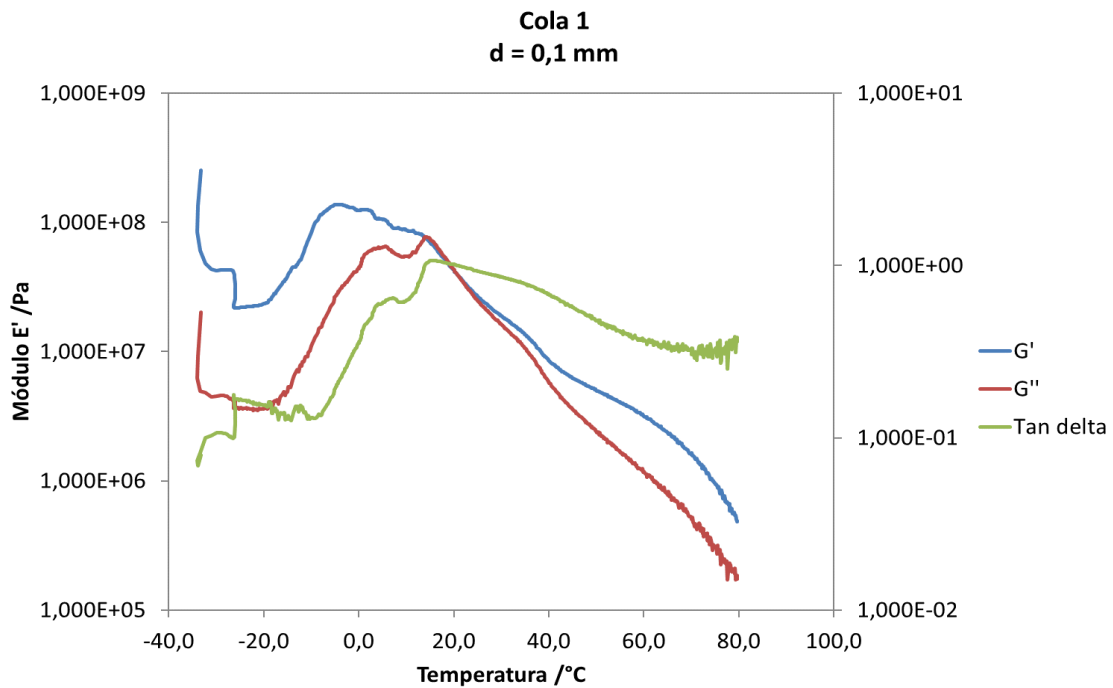
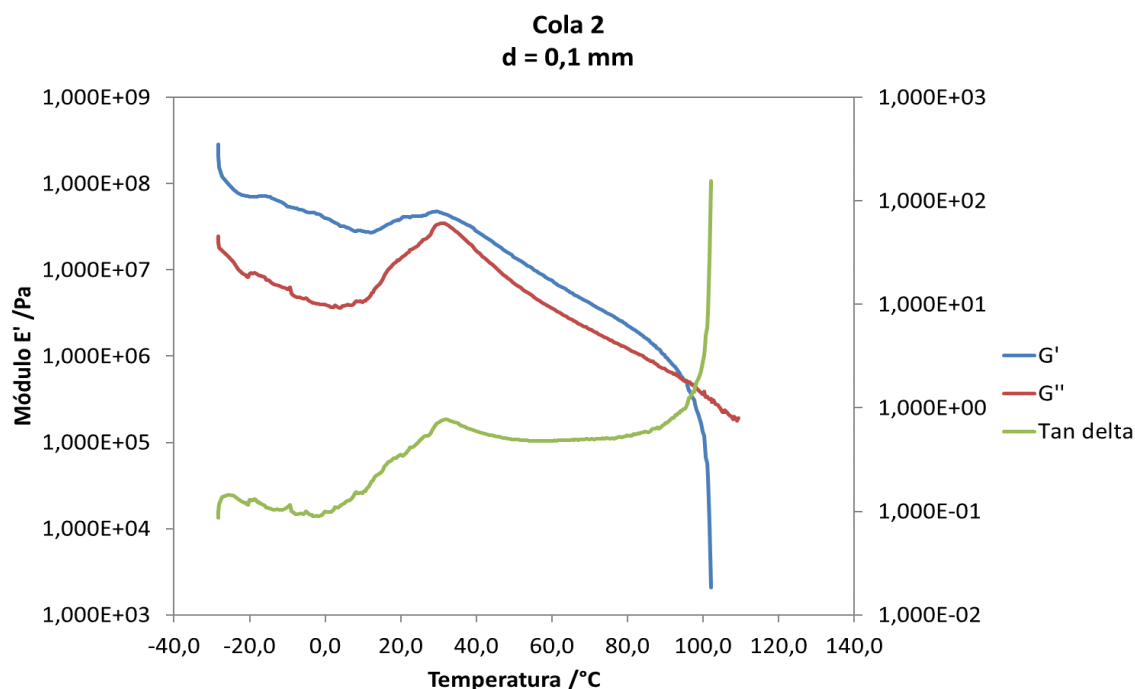


Figura 5.13. Varrimento da temperatura da cola 1 submetida a um deslocamento de 0,1 mm



**Figura 5.14.** Varrimento da temperatura da cola 2 submetida a um deslocamento de 0,1 mm.

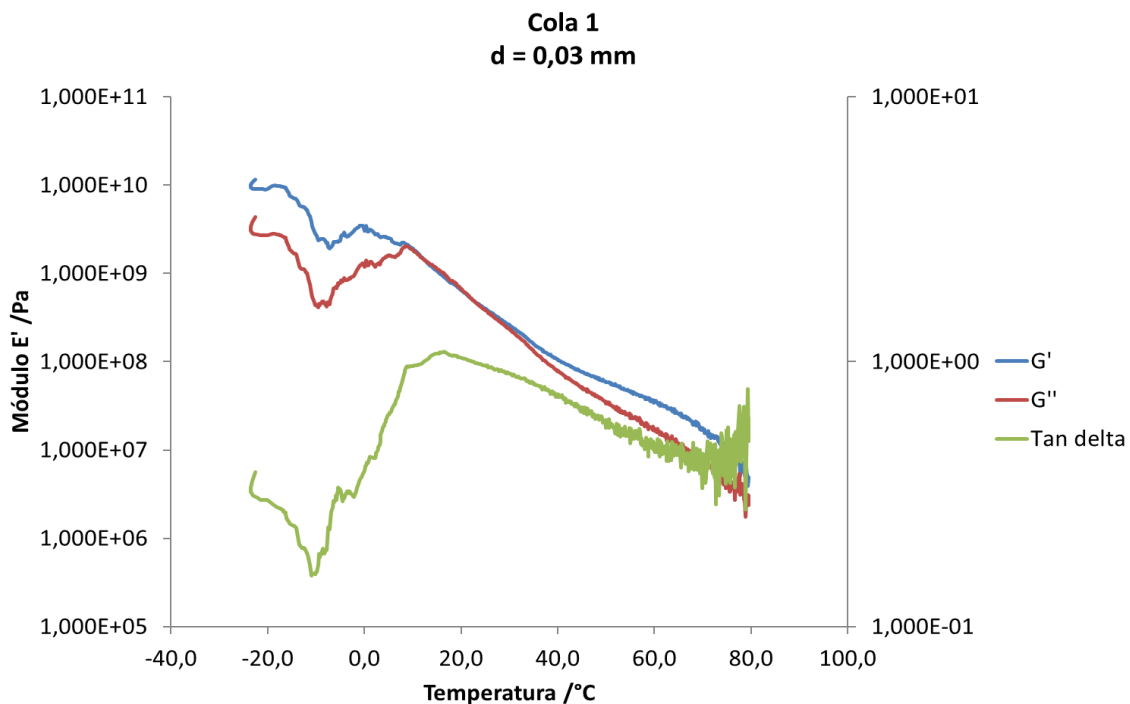
Ao analisar as figuras 5.12 e 5.13, correspondentes à cola 1, é visível que não foi possível atingir uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) bem definida. A linha verde que corresponde à  $\tan(\delta)$  apresenta uma curva sinusoidal perto dos 20 °C (Figura 5.13), que possivelmente poderá ser a  $T_g$  da cola 1. Para um deslocamento inferior (0,05 mm, Figura 5.12) verificou-se uma maior oscilação dos comportamentos das curvas correspondentes a  $G'$ ,  $G''$  e  $\tan(\delta)$  e um maior ruído a começar aos 60 °C, intensificando-se até atingir os 80°C (fim do varrimento). Já no ensaio submetido a um deslocamento de 0,1 mm (deslocamento maior), a oscilação não é tão significativa, e as curvas apresentam um comportamento mais adequado, obtendo-se o 1º e 2º *crossing-overs* perto dos 20°C. Numa fase final do varrimento, não existe tanto ruído ao usar-se um deslocamento maior no ensaio, como pode ser observado na Figura 5.13.

Relativamente à cola 2, ao submeter um deslocamento de 0,1 mm na amostra foi possível obter um gráfico sem ruído e sem oscilação, onde a  $T_g$  é bem visível ao observar a curva verde, da Figura 5.14, observando-se a curva sinusoidal no intervalo de 20 a 40 °C. É observável que na Figura 5.14 as curvas referentes aos valores de  $G'$  e  $G''$  quase que se tocam, mas não o fazem pelo que não se obtêm assim o 1º e 2º *crossing-overs* pretendidos. Mesmo assim, no fim do varrimento de temperatura observa-se que  $G'$  e  $G''$  cruzam-se antes dos 100 °C para o deslocamento submetido. O comportamento da linha verde (Figuras 5.14) é o comportamento expectável no fim do varrimento, exemplificado na Figura 3.6, já que é o típico comportamento viscoelástico para HMPSA's.

Pode-se afirmar que, ao comparar as respostas da cola 1 com a 2, a curva de varrimento na temperatura obtida para a cola 2 apresenta menos ruído e define bem a transição vítrea, o que não acontece nos gráficos da cola 1.

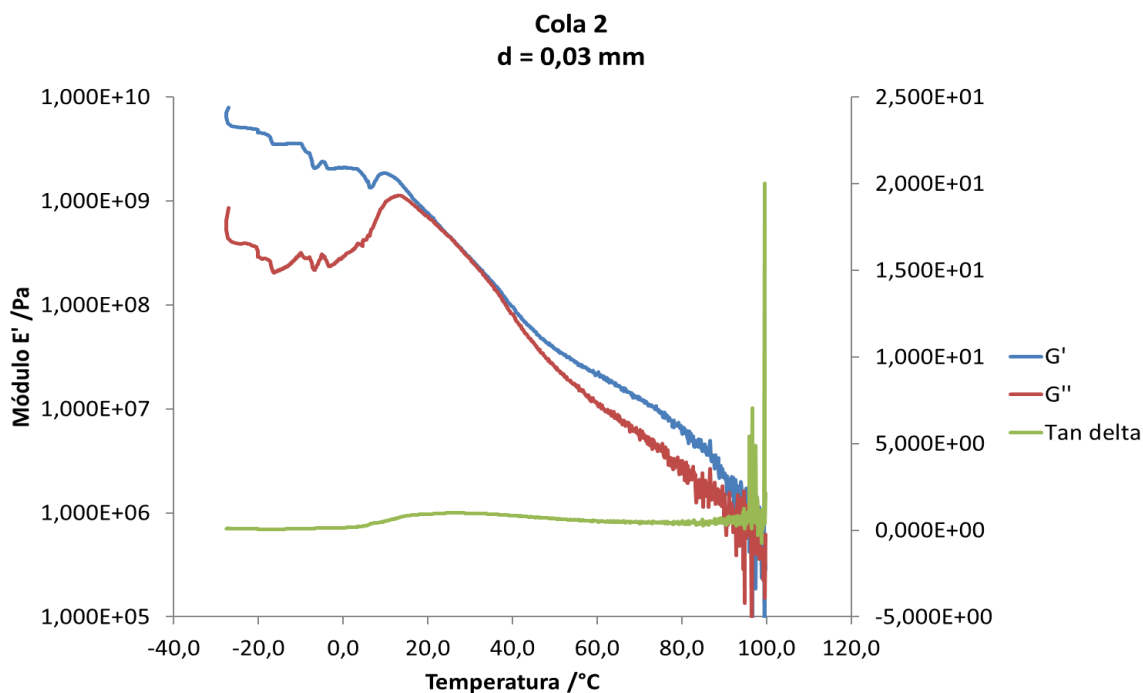
### B) Cantiléver duplo

No caso do modelo de deformação cantiléver duplo, fizeram-se diversos ensaios com diferentes deslocamentos e obtiveram-se resultados semelhantes ao modelo cantiléver único. O deslocamento utilizado em ambas as colas (0,03 mm) foi o que proporcionou melhores resultados, os quais estão representados nas figuras 5.15 e 5.16. para as colas 1 e 2, respetivamente.



**Figura 5.15.** Varrimento da temperatura da cola 1 submetida a um deslocamento de 0,03 mm

Utilizando este modelo, para diversos deslocamentos obteve-se maior ruído e oscilação do que usando o modelo cantiléver único. Nos ensaios da cola 1 e 2 submetidos a um deslocamento de 0,03 mm é possível observar que em ambos os ensaios as curvas dos módulos elástico e viscoso cruzam-se. No caso da  $T_g$ , esta apenas é visível na cola 1, dado que na Figura 5.17 referente à cola 2 não se observa curva sinusoidal.



**Figura 5.16.** Varrimento da temperatura da cola 2 submetida a um deslocamento de 0,03 mm

Deste trabalho é visível que para as colas de matriz poliolefina amorfa, a obtenção dos valores de interesse (*crossing-overs*,  $T_g$ ) de acordo com o perfil viscoelástico pretendido, não foi exequível. O modelo que se pretende atingir (Figura 3.6), usando a tecnologia DMA para testar as colas em estudo pode nem ser alcançável, dado que ambas as colas apresentaram um comportamento imprevisível (possivelmente pelo fato de serem de origem amorfa).

Fez-se variar uma gama de espessuras considerável, de modo a conseguir-se atingir a geometria ideal, submetendo a amostra às condições operatórias do ensaio juntamente com modelo de deformação mais adequado (cantiléver único). Mesmo assim, os resultados não evoluíram significativamente com a variação da espessura, onde para espessuras muito baixas (0,8 mm) o ruído foi mais visível nos gráficos, e em espessuras mais elevadas (3 mm) foi onde se obteve os melhores resultados (menor ruído,  $T_g$  definida, e 1º e 2º *crossing-overs*).

Por outro lado, dado que foram feitos inúmeros ensaios com diversas condições operatórias, com objetivo de alcançar a geometria ideal, os gráficos obtidos poderão ser os perfis ideais para os dois tipos de cola, dado a persistência na execução dos ensaios e mesmo assim, nunca ter sido possível atingir melhor resultados do que estão apresentados anteriormente, em ambas as colas.

Em conclusão, ambas as colas no futuro ainda poderão ser investigadas, no sentido de determinar se os perfis de ambas, correspondem aos apresentados neste projeto ou podem ser melhorados com eventuais condições operatórias a definir.



## 6 Conclusões

A realização deste projeto permitiu determinar as condições operatórias a implementar em futuros ensaios, ao submeter colas de matriz amorfa (APAO) aos modelos de deformação existentes no DMA. Foi possível identificar a zona viscoelástica linear para obtermos resultados coerentes. Com a análise do conjunto de dados anteriormente mencionados, foram feitos numerosos ensaios utilizando uma gama de modelos de deformação. Destes, conseguiu-se concluir que a geometria do equipamento ideal para testar materiais de matriz amorfa (colas APAO), foi o modelo cantiléver único. Dos restantes modelos, obtiveram-se gráficos com muito ruído e oscilação, inadequados para testarem materiais de matriz amorfa, nomeadamente as duas colas em estudo.

Assim, foi possível obter os perfis de ambas colas utilizando o modelo cantiléver único, obtendo-se perfis viscoelásticos diferentes. Na análise dos mesmos, retiram-se valores de interesse como o valor da  $T_g$ , que auxilia na obtenção do valor da pegajosidade (*tack*) e da força de adesão de cada cola. Estes dados são relevantes para a caracterização das colas APAO e o estudo do seu comportamento (muitas vezes pedido por clientes), dado que são informações úteis para futuros projetos, permitindo alcançar uma maior performance para produtos que contenham estas colas, visto que as condições operatórias foram definidas no decorrer deste projeto.

No entanto, apesar de ter-se determinado os perfis para ambas as colas, é necessário que haja um padrão de comparação para que se possa autenticar os mesmos. Esta comparação será possível usando outra tecnologia no futuro, de modo a validar inequivocamente a geometria em ambos os casos. Uma vez validada, pode-se comparar com os testes tradicionais em anexo, Tabela A.1.

Por último, pode-se concluir que numa visão global os desafios propostos foram alcançados, tendo-se caracterizado o comportamento das duas colas de matriz APAO apresentado.

## 7 Avaliação do trabalho realizado

### 7.1 Objetivos Realizados

Com a realização deste projeto foi possível retirar conclusões sobre a metodologia e condições operatórias a utilizar com materiais de matriz amorfa (poliolefinas amorfas) ao utilizar a tecnologia DMA. Conseguiu-se alcançar os seguintes objetivos:

- ✓ A gama de 0°C a 80°C caracteriza-se como sendo a faixa de temperaturas apta para realizar ensaios de varrimento de temperatura, tendo-se confirmado que se opera na zona viscoelástica linear para cargas entre 0,5 e 2 N;
- ✓ A frequência mais adequada para realizar os ensaios é 1 Hz;
- ✓ Comprovou-se ser o cantiléver único o modelo de deformação mais apropriado a testar este tipo de colas;
- ✓ Conseguiu-se delinear a  $T_g$  nas curvas de varrimento da temperatura para as colas 1 e 2 usando o modelo anteriormente mencionado;
- ✓ O ruído e a oscilação das medições são controlados quando se usa o modelo cantiléver único e submetendo as amostras a deslocamentos pequenos, na gama de 0,05 a 1 mm;
- ✓ A espessura mais adequada para realizar os ensaios foi de 3 mm (dimensões da amostra).

### 7.2 Limitações e Trabalho Futuro

O uso da tecnologia DMA aplicado a colas de matriz amorfa foi um desafio, dado que não existe muita informação disponível em ambiente académico. Com base na pesquisa efectuada consegui reunir informações importantes, que me ajudaram a definir determinadas condições para realizar os ensaios, mas não foi ainda suficiente ainda para conseguir delinear idealmente a geometria de cada cola.

A partir das conclusões retiradas neste projeto, espera-se que no futuro funcionem como um guia da metodologia a seguir, e assim se consiga continuar a investigar sobre as possíveis dimensões da geometria mais adequada, e seja possível atingir o perfil viscoelástico desejado para este tipo de colas.

### 7.3 Apreciação Final

A realização deste projeto foi surpreendente, dado que nunca tinha trabalhado previamente com DMA. Adquiri durante o estágio ferramentas de trabalho importantes, que certamente no futuro serão importantes no meu desenvolvimento pessoal. Desde o início até ao fim deste projecto, senti que dei o meu máximo em tudo o que realizei na empresa e isso deixa-me extremamente realizada e motivada em todos os níveis.

## Referências

- Abiad, M. G., Campanella, O. H. e Carvajal, M. T. (2010) «Assessment of thermal transitions by dynamic mechanical analysis (DMA) using a novel disposable powder holder», *Pharmaceutics*, 2(2), pp. 78-90. doi: 10.3390/pharmaceutics2020078.
- Adhesives (2018) *Hot Melt*. Disponível em: <http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/adhesives-sealants-overview/adhesive-technologies/physically-hardening/hot-melt> (Acedido: 24 de Fevereiro de 2018).
- Al-Ali ALMa'adeed, M. e Krupa, I. (2016) *Polyolefin Compounds and Materials*. Editado por M. Al-Ali ALMa'adeed e I. Krupa. Cham: Springer International Publishing (Springer Series on Polymer and Composite Materials). doi: 10.1007/978-3-319-25982-6.
- Batalha, C. *et al.* (2011) «Adesivos Estruturais MIEM / MIEMM». Disponível em: [https://web.fe.up.pt/~projfeup/cd\\_2010\\_11/files/MMM516\\_relatorio.pdf](https://web.fe.up.pt/~projfeup/cd_2010_11/files/MMM516_relatorio.pdf) (Acedido: 21 de Fevereiro de 2018).
- Benxian, W. e Chenna, W. (2013) «Hot melt adhesive for mattresses and sofas and preparation method thereof». Disponível em: <https://patents.google.com/patent/CN104449465A/en> (Acedido: 8 de Março de 2018).
- Blog do Adesivo Industrial (2015) *Em busca da adesão perdida Parte 2 - Pré-tratamento das superfícies - Blog Adesivo Industrial*. Disponível em: <http://blogadhesivoindustrial.com/index.php/montagens/em-busca-da-adesao-perdida-parte-2-pre-tratamento-das-superficies/?lang=pb> (Acedido: 21 de Fevereiro de 2018).
- Bradshaw, H. G. (2011) «Polyolefin compositions adapted to replace flexible polyvinylchloride and other elastomeric compositions». Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US8394879B1/en?q=amorphous+polyolefins&q=mattresses&oq=+amorphous+polyolefins+for+mattresses&page=1> (Acedido: 7 de Março de 2018).
- Colquímica Adhesives (2018) «Colquímica Adhesives».
- Dadap Kanderski, M. *et al.* (2003) «Hot melt adhesive composition based on a random copolymer of isotactic polypropylene and a secondary polymer». Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US7262251B2/en?q=composition&q=amorphous+polyolefins&oq=composition+amorphous+polyolefins> (Acedido: 5 de Março de 2018).
- Danley, R. L. (2018) «Dynamic mechanical analyzer and sample fixtures for a dynamic mechanical analyzer». Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/02/63/63/a1d8fd0aa771b5/US9933249.pdf>.
- Ehrenstein, G. W. *et al.* (2004) «Dynamic Mechanical Analysis (DMA)». Disponível em: [file:///C:/Users/Carolina/Desktop/20041012\\_2411215439-82\\_3-446-22673-7.pdf](file:///C:/Users/Carolina/Desktop/20041012_2411215439-82_3-446-22673-7.pdf).
- Eugene R. Simmons, V. H. *et al.* (1997) «Adhesives comprising olefin polymers». Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20060199897A1/en?q=hot+melt&q=amorphous+polyolefins&q=DMA&oq=hot+melt+amorphous+polyolefins+DMA> (Acedido: 5 de Março de 2018).
- F. Hatfield, S. (2004) «Hot melt pressure sensitive adhesives». Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US7442739B1/en?q=HMPSAs&oq=HMPSAs+> (Acedido: 26 de Fevereiro de 2018).
- Glue Machinery Corporation (2013a) *Amorphous Poly-Olefin (APO/APAO)-based Hot Melt Adhesives*. Disponível em: <https://www.gluemachinery.com/amorphous-poly-olefin-apoapao-based-hot-melt-adhesives/> (Acedido: 26 de Fevereiro de 2018).
- Glue Machinery Corporation (2013b) *Hot Melt Adhesives (HMAs) vs Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives (HMPSAs)*. Disponível em: <https://www.gluemachinery.com/hotmelt-adhesives-vs-hotmelt-pressure-sensitive/> (Acedido: 25 de Fevereiro de 2018).
- Hutley, T. J. e Ouederni, M. (2016) «Polyolefin Compounds and Materials», em. doi: 10.1007/978-3-319-25982-6.
- Karjala, T. *et al.* (2006) «Adhesive and marking compositions made from interpolymers of ethylene/alpha-olefins». Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20060199897A1/en?q=hot+melt&q=amorphous+polyolefins&q=DMA&oq=hot+melt+amorphous+polyolefins+DMA> (Acedido: 6 de Março de 2018).
- Malateaux de Souza, E. M. (2015) «Adesivo de contato de policloropreno base aquosa nanoaditivado e condicionado magneticamente».
- Malysheva, G. V. e Bodrykh, N. V. (2011) «Hot-melt adhesives», *Polymer Science Series D. SP MAIK Nauka/Interperiodica*, 4(4), pp. 301-303. doi: 10.1134/S1995421211040095.
- Menard (2008) *Dynamic mechanical analysis a practical introduction (2 ed)*.
- Menard, K. P. (2008) «Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, Second Edition - Kevin P. Menard - Google Livros», em. Disponível em: <https://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=qdd7mYa7ZdEC&oi=fnd&pg=PP1&dq=geometry+in+single+cantilever+amorphous+polyolefins+&ots=j2jCc>

o7Cg8&sig=tVXV8KaddddBT6aBjvu6o3sEyvE&redir\_esc=y#v=onepage&q&f=false (Acedido: 10 de Abril de 2018).

Menard, K. P. e Menard, N. R. (2015) *Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. doi: 10.1002/0471440264.pst102.pub2.

Murayama, T. (1980) «The Measurement of Dynamic Shear Properties of Polymer Melts with a Rheovibron Viscoelastometer», em *Rheology*. Boston, MA: Springer US, pp. 255-255. doi: 10.1007/978-1-4684-3743-0\_48.

Opliger, M. (2016) «Development of Dynamic Mechanical Analyzer ( DMA ) Calibration and Testing Procedures».

P. Menard, K. (2008) *Dynamic mechanical analysis a practical introduction (2 ed)*. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/marimouraufrj/dynamic-mechanical-analysis-a-practical-introduction-2-ed-hevin-p-menard> (Acedido: 3 de Maio de 2018).

PerkinElmer (2007a) «Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 1 How DMA Works». Disponível em: [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74304app\\_thermaldynmechanalybasicspart1.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74304app_thermaldynmechanalybasicspart1.pdf) (Acedido: 26 de Março de 2018).

PerkinElmer (2007b) «Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 2 Thermoplastic Transitions and Properties». Disponível em: [http://depts.washington.edu/mseuser/Equipment/RefNotes/DMA\\_Basics2.pdf](http://depts.washington.edu/mseuser/Equipment/RefNotes/DMA_Basics2.pdf) (Acedido: 2 de Abril de 2018).

PerkinElmer (2008) «Dynamic Mechanical Analysis (DMA) - A Beginner's Guide», *Introduction to DMA*, pp. 1-23. Disponível em: [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE\\_IntroductionToDMA.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf).

POLIBAGTCI (2014) *TNT | POLIBAGTCI - Embalagens, S.A.* Disponível em: <http://www.polibag.pt/pt/content/tnt> (Acedido: 5 de Março de 2018).

Price, D. M. (2002) «THERMOMECHANICAL, DYNAMIC MECHANICAL AND DIELECTRIC METHODS», (1), pp. 94-125.

R. Schmidt III, R. e D. Holmes, J. (1977) «Substantially amorphous polyolefins useful as pressure-sensitive adhesives». Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US4143858A/en?q=amorpheus&q=polyolefins&oq=amorpheus+polyolefins> (Acedido: 6 de Março de 2018).

Roelof, L. (2016) «Background Viscoelastic profile of a Hot Melt PSA». Disponível em: [https://www.pstc.org/files/public/Luth\\_Roelof.pdf](https://www.pstc.org/files/public/Luth_Roelof.pdf).

Silva, S. A. Da (2008) «Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas», p. 102.

Sustic, A. (1998) «LOW- AND HIGH-MOLECULAR WEIGHT AMORPHOUS POLYALPHAOLEFN POLYMER BLENDS HAVING HGH MELT VISCOSITY, AND PRODUCTS THEREOF».

Sustic, A. (2013) «2013 ASC HOT MELT SHORT COURSE Amorphous Poly Alpha Olefin Based Hot Melts». Disponível em: <http://www.rextac.com/pdf/2013-asc-hm-short-course-on-apao-based-hot-melts.pdf> (Acedido: 7 de Março de 2018).

TA Instruments (2015) «Como funcionam os Analisadores Mecânicos Dinâmicos?» Disponível em: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12098> (Acedido: 3 de Abril de 2018).

TA Instruments (2017) «TA INSTRUMENTS DYNAMIC MECHANICAL ANALYZER THE TA INSTRUMENTS DYNAMIC MECHANICAL ANALYZER». Disponível em: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA284.pdf> (Acedido: 11 de Abril de 2018).

UFCG (2013) *Aula 2- viscosidade e ponto de amolecimento - procedimento par os ensaios de...* Disponível em: <http://www.ebah.pt/content/ABAAABoJYAD/aula-2-viscosidade-ponto-amolecimento> (Acedido: 15 de Março de 2018).

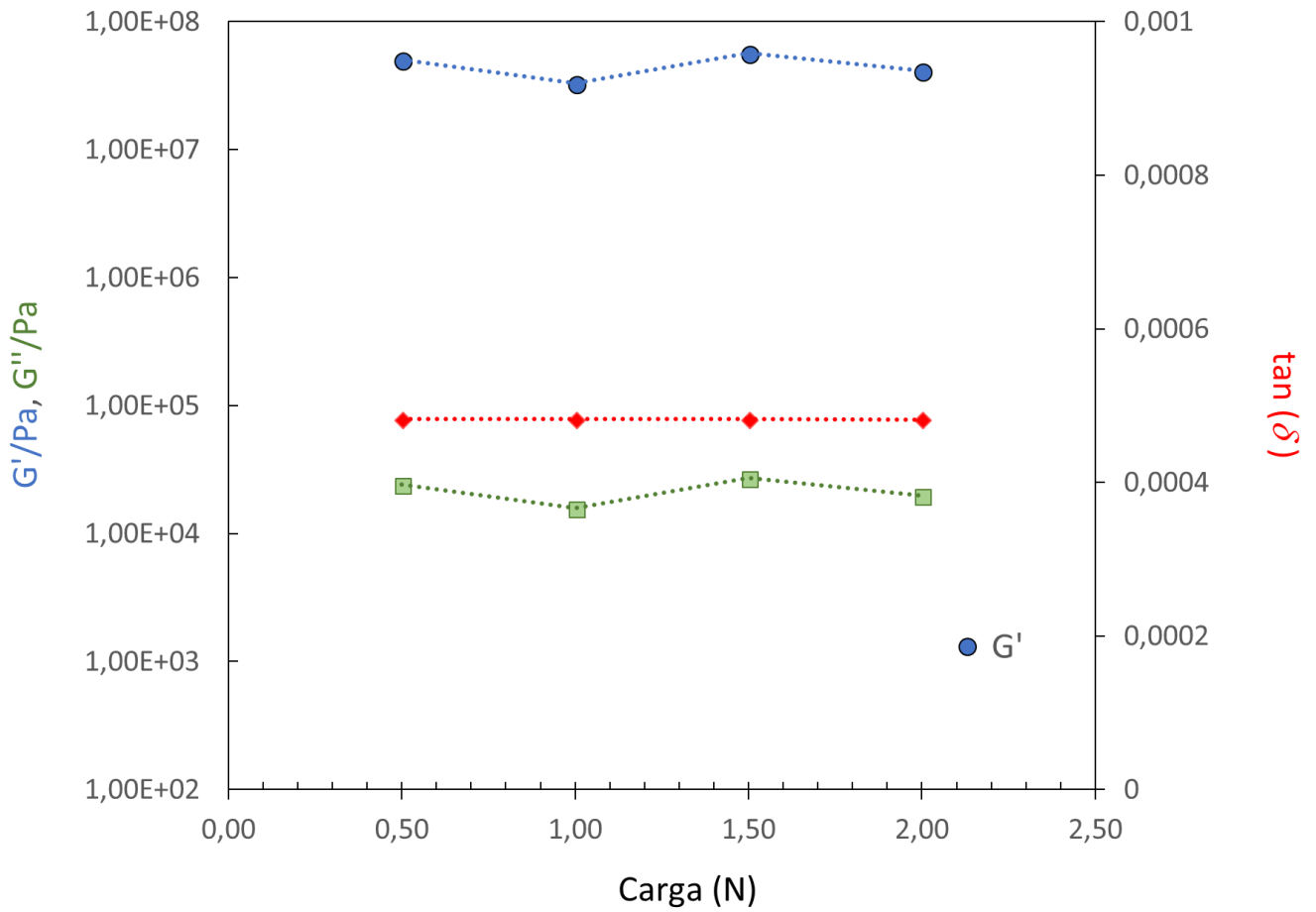
## Anexo 1 Conteúdo em Anexos

### Características das colas

<b>Testes tradicionais</b>	<b>Cola 1</b>	<b>Cola 2</b>
Viscosidade (mPa.s)	4350,0	16330,0
Ponto de amolecimento R&B (°C)	94,0	124,0
Pegajosidade (N)	23,3	12,5
SAFT (°C)	45,0	45,0
Penetração (1/10 mm)	31,0	21,0
Dureza (shore A)	65,0	83,0
Tempo aberto (s)	1,0	1,0
Tempo de presa (s)	160	50-55
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,88	0,93

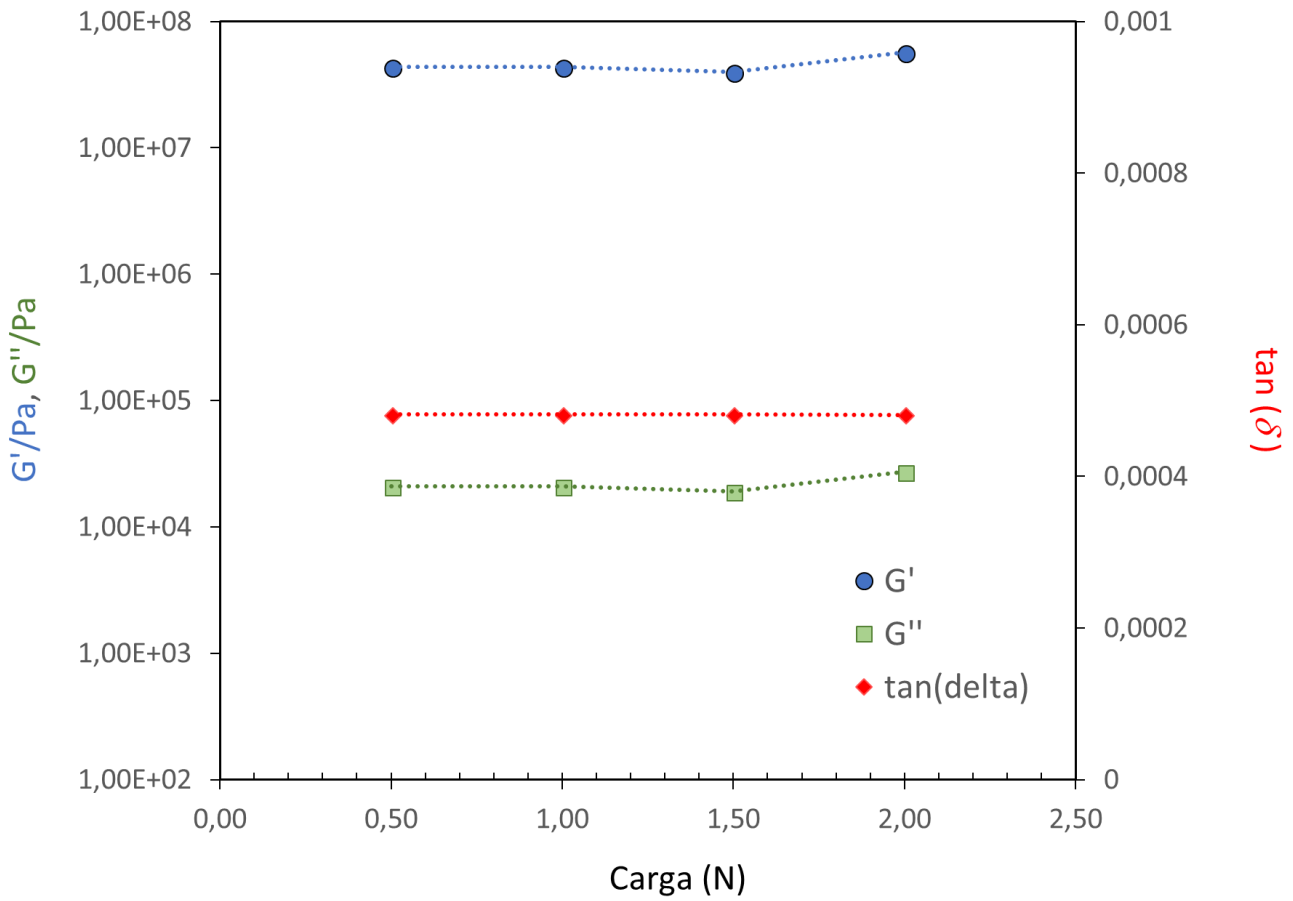
*Tabela A.1 Testes tradicionais efetuados a ambas as colas*

Capítulo 5.2.1 (1) Zona viscoelástica linear (LVR)



**Figura A.1** Ensaios de creep realizados para a cola 1 a 0°C

(Os pontos que se apresentam no gráfico são unidos por retas meramente indicativas, de modo a proporcionar uma melhor visualização dos resultados)



**Figura A.2.** Ensaios de creep realizados para a cola 2 a 0°C

(Os pontos que se apresentam no gráfico são unidos por retas meramente indicativas, de modo a proporcionar uma melhor visualização dos resultados)

(2) Frequência Constante com Aquecimento Gradual

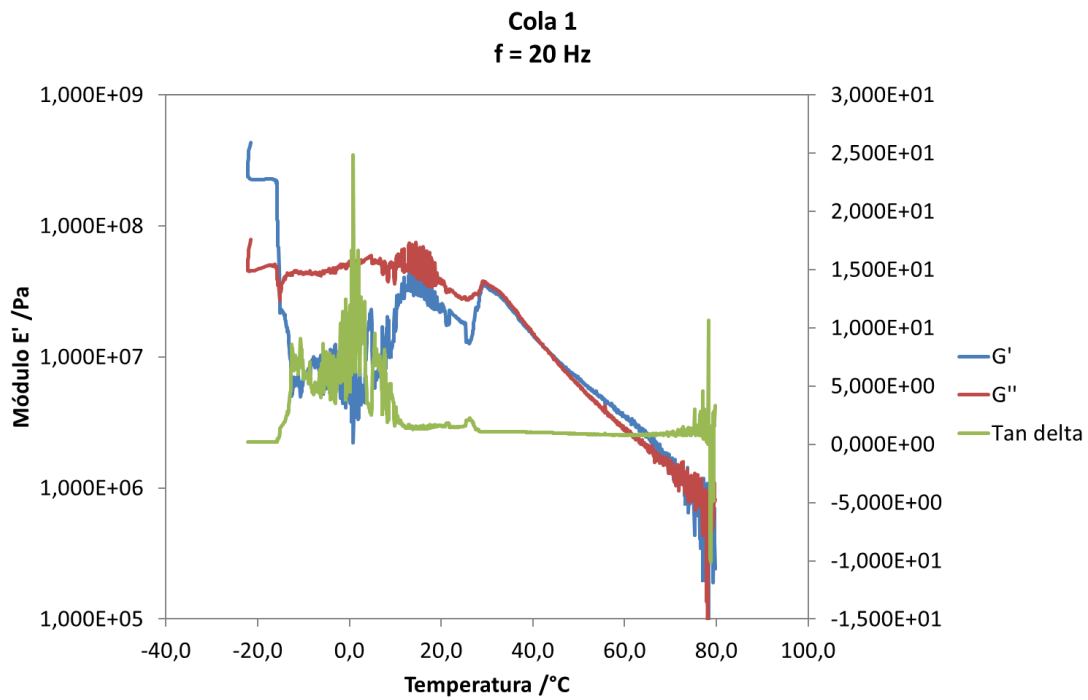


Figura A.3. Ensaio de varrimento da temperatura da cola 1 a uma frequência de 20 Hz

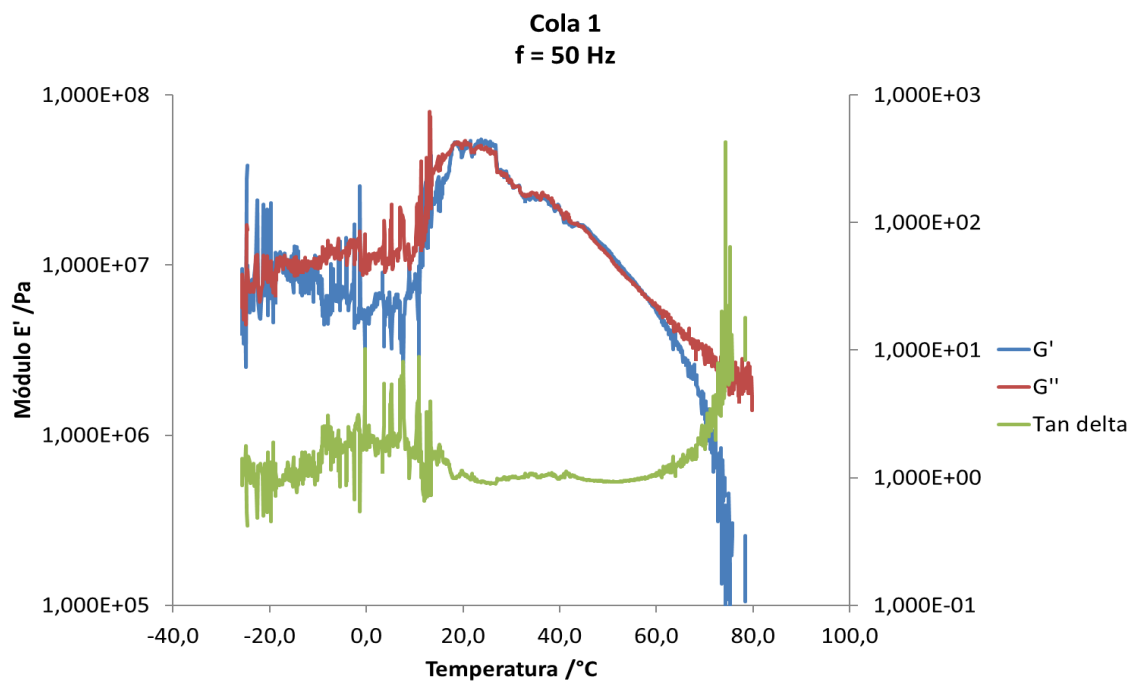


Figura A.4. Ensaio de varrimento da temperatura da cola 1 a uma frequência de 50 Hz



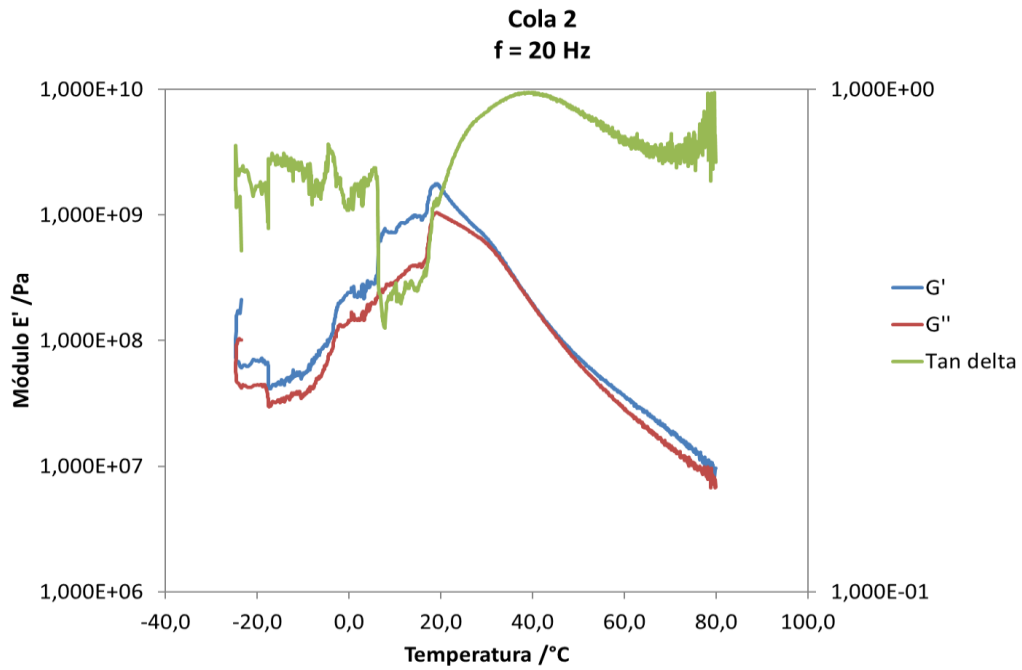


Figura A.5. Ensaio de varrimento da temperatura da cola 2 a uma frequência de 20 Hz

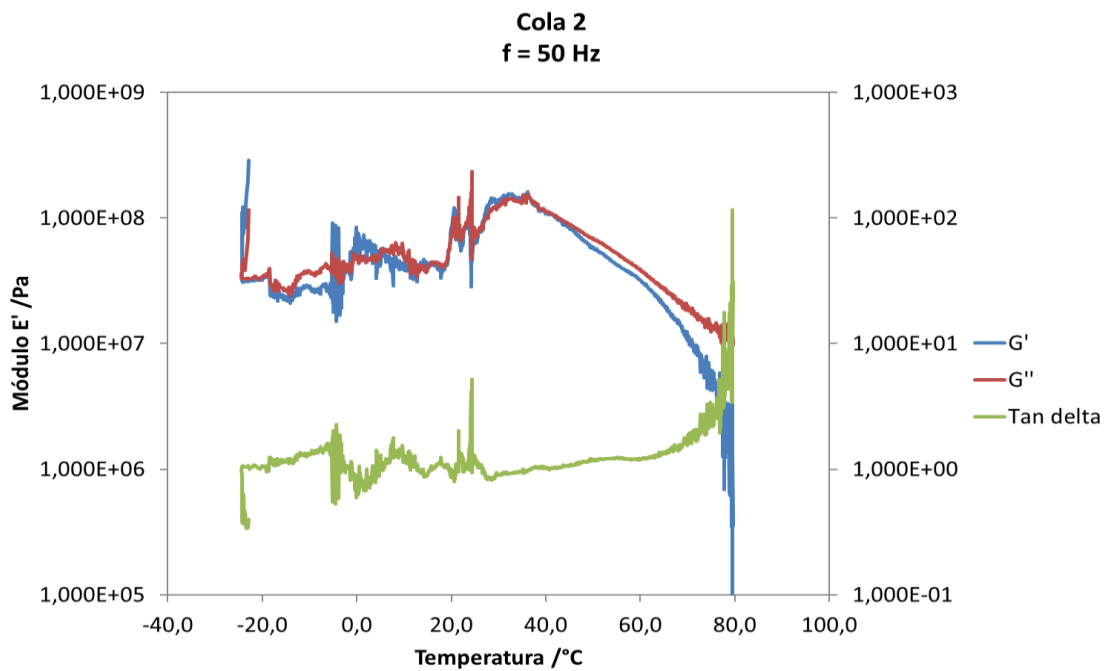


Figura A.6 Ensaio de varrimento da temperatura da cola 2 a uma frequência de 50 Hz