



**Universidade de  
Aveiro**

**Ano de 2016**

**Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica**

**Diogo Jorge Pires dos  
Santos**

**Processos de Adesão em Termoplásticos**





Universidade de  
Aveiro

Ano 2016

Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

**Diogo Jorge Pires dos  
Santos**

**Processos de Adesão em Termoplásticos**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica, por parte da Universidade de Aveiro, da Professora Doutora Maria Elizabete Jorge Vieira da Costa, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e do Professor Doutor José Martinho Marques de Oliveira, Professor Coordenador da Escola Superior Aveiro Norte, e supervisão por parte da Simoldes – Plásticos, S.A. do Engenheiro Júlio Grilo.



Dedico este trabalho ao meu sobrinho Lucas que nunca esquecerei.



## O júri

Presidente

Prof. Doutora Paula Celeste da Silva Ferreira  
Investigadora Principal da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Vítor António Ferreira da Costa  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Elizabete Jorge Vieira da Costa  
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro



## **Agradecimentos**

À minha irmã Dora por servir de inspiração, aos meus pais Amália e Luís por todo o apoio carinho, paciência, suporte e dedicação e ao meu afilhado Matias por toda a alegria.

À Simoldes – Plásticos, S.A. pela oportunidade e voto de confiança, em especial a Nuno Silva, Tiago Lopes e José Bessa pela imensa ajuda e apoio na realização do estágio.

À Prof. Doutora Elizabete Costa, ao Prof. Doutor Martinho Oliveira, ao Eng. Júlio Grilo e ao Eng. Pedro Alexandre por toda a partilha de conhecimento e apoio.

A todos os meus amigos de Leiria, do 93, do 30 e do curso por toda amizade e apoio nos momentos complicados.

À minha namorada Raquel que foi fundamental para a concretização desta última etapa com a sua preciosa ajuda.



**Palavras-chave**

*Simoldes – Plásticos, S.A.; Hot melt*; revestimentos; adesivos; Termoplásticos; automóvel; ângulo de contacto; teste de arrancamento

**Resumo**

O presente trabalho realizado no contexto do estágio na nova unidade de revestimentos da Simoldes Plásticos, S.A., teve como objetivo geral o controlo dos processos de revestimento de substratos poliméricos destinados ao interior automóvel.

As componentes ou peças a revestir, são fabricadas em diferentes polímeros. Estas peças são revestidas através de adesivos *hot melt*.

O acompanhamento prolongado da unidade de revestimento permitiu identificar parâmetros que influenciam os processos de adesão bem como propor uma estratégia de procedimentos, medidas corretivas e periodicidade de concretização para prevenção de problemas e controlo das variáveis no contexto dos processos de revestimento.

Os problemas de adesão foram estudados pela via de tratamentos superficiais recorrendo à limpeza com álcool isopropílico, tratamento com chama e tratamento com plasma, avaliando-se as alterações de rugosidade e de ângulo de contacto. Os resultados evidenciaram ausência de padrões definidos no aumento de rugosidade. Quanto ao ângulo de contacto, embora a sua variação não tenha evidenciado uma correlação óbvia com a variação de rugosidade, os vários tratamentos superficiais afetaram de forma diferente o ângulo de contacto.

Realizaram-se testes de arrancamento que permitiram observar que no caso da peça de PP, a gramagem e tempo de aplicação de *hot melt* são parâmetros críticos que podem comprometer a adesão. No caso da peça de ABS, os resultados mostraram que a gramagem de HMA, tempo de aplicação de *hot melt* e tratamento superficial de plasma não influenciam significativamente a adesão do revestimento ao substrato.



**Keywords**

Simoldes – Plásticos, S.A.; Hot Melt; Coatings; Adhesives; thermoplastics, automobile, contact angle, peel test

**Abstract**

The present work carried out in the context of the internship in the new coating unit of Simoldes Plastics, S.A.. The main goal was the control of the coating processes of polymeric substrates destined to the automobile interior.

The components or parts to be coated are made of different polymers. These parts are coated through hot melt adhesives.

The long follow up of the coating unit allowed to identify parameters that influence the adhesion processes as well as to propose a strategy of procedures, corrective measures and periodicity of accomplishment for problem prevention and control of the variables in the context of the coating processes.

Adhesion problems were studied by superficial treatments using isopropyl alcohol cleaning, flame treatment and plasma treatment, evaluating changes in roughness and contact angle. The results evidenced the absence of defined patterns in the increase of roughness. As for the contact angle, it was observed that its variation does not show an obvious correlation with the roughness variation and that the various surface treatments affect differently the contact angle.

Pullout tests were performed and the obtained results showed that in the case of the PP piece, the graining and time of application of hot melt are critical parameters that may compromise adhesion. In the case of the ABS part, the results showed that HMA grains, hotmelt application time and plasma surface treatment did not significantly influence the adhesion of the coating to the substrate.



# Índice

<b>1.Introdução</b> .....	1
<b>2.Revisão Bibliográfica</b> .....	5
2.1 Plásticos na indústria automóvel.....	5
2.2 Adesivos e adesão .....	8
2.2.1 Ângulo de contacto e molhabilidade .....	9
2.2.2 Adesivos Hot Melt (HMA).....	13
2.2.2.1 HMA à base de uretanos .....	15
2.2.2.2 HMA à base de Poliolefinas .....	17
2.3 Tratamentos superficiais.....	19
2.3.1 Tratamento com Plasma.....	20
2.3.2 Pré tratamento com Chama .....	21
2.4 Processos de aplicação de HMA .....	22
2.4.1 Aplicação de HMA por laminação por vácuo.....	22
2.4.2 Aplicação de HMA por Press Covering .....	22
2.5. Controlo do processo de adesão .....	23
<b>3. Materiais e métodos</b> .....	24
3.1 Apresentação dos materiais em estudo .....	24
3.1. 1 Substratos .....	24
3.1.2 Adesivos /Hot Melts .....	25
3.1.3 Revestimentos.....	26
3.2 Tecnologias de Adesão .....	27
3.2.1 Tecnologia de Laminação por vácuo ou termoformagem.....	27
3.2.2 Tecnologia de Press Covering ou prensagem.....	31
3.3 Metodologias de controlo de processo em contexto industrial .....	32
3.4 Tratamentos Superficiais .....	34
3.4.1. Tratamento superficial com plasma .....	35
3.4.1.2 Tratamento superficial com chama .....	35
3.4.1.3 Limpeza com álcool isopropílico .....	36
3.5 Técnicas Experimentais de Caracterização .....	36

3.5.1 Medição do ângulo de contacto pelo método gota Sésil.....	36
3.5.2 Medição de rugosidade.....	37
3.5.3. Teste de arrancamento.....	38
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>42</b>
4.1 Mapeamento de variáveis e controlo do processo .....	43
4.1.1 Variáveis do meio ambiente e medidas de prevenção/correção .....	43
4.1.2 Variáveis associadas aos materiais e medidas de prevenção/correção .....	45
4.1.3 Variáveis operatórias e medidas de prevenção/correção.....	52
4.2 Estudo de problemas de adesividade .....	56
4.2.1 Tratamentos de superfície .....	57
4.2.2 Testes de Arrancamento.....	64
<b>5. Conclusões</b> .....	<b>70</b>
6. Bibliografia .....	74

## Índice de figuras

Figura 1 - Fluxograma da Unidade de Revestimentos na Simoldes Plásticos S.A. evidenciando o processo de termoformagem e de prensagem. ....	3
Figura 2- Painel de Porta genérico: A) Parapeito; B) Medalhão; C) Apoia braço.....	4
Figura 3 – Gráfico ilustrativo da evolução com o tempo do peso de componentes plásticos no automóvel [1].....	5
Figura 4 - Utilização de diferentes polímeros em componentes de automóvel, adaptado de [3][4].....	6
Figura 5 -Variação do módulo de flexão em função da percentagem em peso da carga (talco, fibra de vidro ou carbonato de cálcio) adicionada ao PP [7].....	8
Figura 6 - Representação esquemática do ângulo de contacto e das tensões interfaciais envolvidas, em que $\gamma_{sv}$ é a tensão sólido-vapor, $\gamma_{sl}$ é a tensão sólido-líquido e $\gamma_{lv}$ é a tensão líquido-vapor [11] .....	10
Figura 7 - a) Molhabilidade completa da gota: a gota espalha completamente e o ângulo tende para 0 com o tempo; b) Molhabilidade parcial da gota: ângulo de contacto entre 0 e 90°; c) Reduzida molhabilidade: ângulo superior a 90°[12] .....	11
Figura 8 - Esquema do espalhamento do adesivo num substrato com irregularidades e contaminantes e lacunas [13] .....	12
Figura 9 - Tipos de rotura características da adesão: a) junta adesiva sem falhas; b) rotura coesiva no adesivo; c) rotura adesiva na interface; d) rotura estrutural no substrato [10] .....	13
Figura 10 - Variação da fração curada do <i>hot melt</i> em função do tempo, para diferentes condições de temperatura (T) e humidade relativa (RH; %) [15].....	17
Figura 11 - Ilustração das consequências da molhabilidade dos adesivos no substrato numa junta adesiva: a-fracas molhabilidade; b-boa molhabilidade [24] .....	18
Figura 12 – Ilustração da reação de reticulação de poliolefinas através da cura do grupo silano [26].....	19
Figura 13 – Fotografia do substrato Tribu A em ABS, produzido por injeção. ....	24
Figura 14 – Fotografia do substrato Tribu B em ABS, produzido por injeção. ....	25
Figura 15 – Fotografia do substrato C3 fabricado por injeção em PP carregado com 16% de talco.....	25
Figura 16 – Representação esquemática dos <i>pre-melters</i> que asseguram o fornecimento de hot melt fundido: a) Pre-melter usado no processo de laminação por vácuo e b) Pre-melter usado no processo de "press covering". ....	28

Figura 17- Representação esquemática de um <i>Roller Coater</i> : 1-Rolo doseador; 2- Rolo Dispensador; 3-Contra rolo; código de cores: amarelo - hot melt; azul - revestimento. ....	29
Figura 18 - Revestimento com hot melt aplicado, pronto para ser utilizado na laminação por vácuo.....	30
Figura 19 - Peça Tribu A onde são visíveis as aberturas dos canais de vácuo à superfície da peça.....	31
Figura 20 - Representação esquemática do processo de <i>press covering</i> . Código de cores: Laranja- HMA; Cinzento- Revestimento; Verde- Substrato.....	32
Figura 21- A-Dispositivo de leitura HTC-303; B-esquema do posicionamento (assinalados com x) dos mesmos na Unidade de revestimentos .....	34
Figura 22 - Corta-amostras e amostra de PVC .....	34
Figura 23 - Peça Tribu A em que se assinalam os pontos (1 a 8) onde foram detetados problemas de colagem. Os pontos 1 a 8 são também os locais alvo de tratamentos de superfície.....	35
Figura 24 – Fotografia da gota depositada sobre a peça N do substrato Tribu A (do método de gota Sésil) .....	36
Figura 25 - Determinação do ângulo de contato numa peça flamejada com recurso ao <i>software</i> image J, através do traçado das tangentes à superfície da gota no ponto de contacto com a superfície do substrato.....	37
Figura 26 - Montagem experimental (fotografia (A) e esquema (B)) usado no teste de arrancamento segundo a Norma 1485 PSA: 1- provete; 2-calha; 3-maxilar superior e respetiva representação esquemática [Norma 1485 PSA] .....	40
Figura 27 - Representação esquemática do ensaio de arrancamento segundo a Norma PV 2034. 1- Substrato; 2 revestimento [35].....	41
Figura 28 – Variação da massa de amostra de revestimento de PVC (área da amostra =100 cm <sup>2</sup> ) numa amostra de 30 rolos. As amostras de PVC forma retiradas do centro, do lado esquerdo e do lado direito do rolo. ....	50
Figura 29- Variação de gramagem de HMA e da massa de revestimento PVC retirado do lado esquerdo do rolo, numa amostra de 30 rolos. ....	51
Figura 30 - Variação de gramagem de HMA e da massa de revestimento PVC retirado do lado direito do rolo, numa amostra de 30 rolos. ....	51
Figura 31 - Variação de gramagem de HMA e da massa de revestimento PVC retirado da parte central do rolo, numa amostra de 30 rolos. ....	52
Figura 32 - Valores do ângulo de contacto e da rugosidade, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, não sujeita a qualquer tratamento superficial. ....	58

Figura 33- Valores do ângulo de contacto e da rugosidade, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, após limpeza com álcool isopropílico. ....	59
Figura 34- Valores do ângulo de contacto e da rugosidade, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, após flamejamento.....	60
Figura 35 - Valores do ângulo de contacto e da rugosidade, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, após tratamento por plasma .....	61
Figura 36 – Comparação dos valores de rugosidade, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, sem tratamento e sujeita a diferentes tipos de tratamento. ....	62
Figura 37 - Comparação dos valores de ângulo de contacto, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, sem tratamento e sujeita a diferentes tipos de tratamento.....	63
Figura 38 - Gráfico de arrancamento da amostra A100S .....	65
Figura 39 Substrato (visto do topo), após ensaio de arrancamento, sobreposto ao gráfico de arrancamento da amostra A100S (escala 1:1) .....	66
Figura 40 – Arrancamento da amostra A100S A) Revestimento sendo visível a zona de arrancamento; B) Esquematização do perfil da junta adesiva e falha assinalada a vermelho; C) Substrato sendo visível a zona de arrancamento .....	66
Figura 41 - Demonstração de uma falha coesiva no revestimento presente na amostra A12 A) Revestimento (visto inferior); B) Esquema do perfil da junta e falha assinalada a vermelho; C) Substrato (vista de topo) de cima .....	67
Figura 42 - Demonstração de uma falha adesiva na junta presente na amostra A1 A) Substrato visto de baixo; B) Esquema do perfil e falha assinalada a vermelho; C) substrato vista de topo.....	67
Figura 43 - Falha estrutural no revestimento na amostra B100S. A) Substrato junto com revestimento onde ocorreu falha (vista de topo); B) Superfície do revestimento onde ocorreu falha (vista inferior) .....	68

## Índice de tabelas

Tabela 1- Propriedades mecânicas de alguns polímeros [6] .....	7
Tabela 2 - Tensão superficial crítica de substratos poliméricos [25].....	18
Tabela 3- Influência do tratamento com plasma no ângulo de contacto de diferentes polímeros [27].....	21
Tabela 4 – Combinações (substratos: adesivos: revestimento) caracterizadas no presente trabalho.....	26
Tabela 5 Condições de preparação das amostras PP/POL/Tecido-PE para ensaios de caracterização. ....	38
Tabela 6 Condições de preparação das amostras ABS/PU/Tecido.PU para ensaios de caracterização. ....	39
Tabela 7 Variáveis do meio ambiente da Unidade de Revestimentos que afetam o processo de adesão .....	44
Tabela 8 Medidas de controlo das variáveis do meio ambiente da unidade de revestimento e periodicidade de concretização das mesmas.....	45
Tabela 9- Variáveis associadas aos materiais (substratos e revestimentos) que afetam o processo de adesão usados nos processos de adesão .....	46
Tabela 10- Medidas de controlo das variáveis associadas aos componentes usados nos processos de adesão e periodicidade das mesmas.....	48
Tabela 11-2- Medidas de controlo das variáveis operatórias e periodicidade das mesmas .....	55
Tabela 12 Valores de arrancamento para diferentes amostras de peças PP/POL/Tecido-PE.....	65
Tabela 13 Valores de arrancamento para diferentes amostras de peças ABS/PU/TECIDO. PU .....	68

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
F	Força (N)
HDPE	Poliétileno de alta densidade
HMA	Adesivo hot melt
PA	Poliámidá
PBT	Polibutíleno tereftalato
PC	Policarbonato
PE	Poliétileno
PET	Poliétileno Teraftalato
PMMA	Polimetilmetacrilato
POM	Poliacetá
PP	Polipropileno
PPE	Polióxido de fenilento
PU	Poliuretano
SMA	Anidrido maleico
T	Temperatura (°C)
UV	Ultravioleta
VOC	Compostos orgânicos voláteis
$\gamma_{s/v}$	Tensão sólido-vapor (mN/m)
$\gamma_{s/l}$	Tensão sólido-líquido (mN/m)
$\gamma_{l/v}$	Tensão líquido-vapor (mN/m)
$\theta$	Ângulo de contacto (°)







## 1.Introdução

O presente trabalho de estágio decorreu na Simoldes – Plásticos, S.A., empresa pertencente ao Grupo Simoldes e sediada em Oliveira de Azeméis.

O grupo Simoldes compreende duas vertentes de negócio: a produção de moldes para injeção de plásticos e a produção de peças plásticas por injeção. A Simoldes Group Mould Division é responsável pela produção de moldes para injeção de polímeros e teve origem em 1959, com a fundação da Simoldes Aços. Atualmente a Simoldes Group Mould Division é a maior produtora de moldes para injeção da europa e considerada uma referência na área dos moldes em todo o mundo. Os principais clientes da Simoldes Mould Divison são a Renault, a Volvo, a BMW, a Saab, a GM, a Ford, a Peugeot, a Mercedes, a Citroën ou a VW e ainda fornecedores de marcas como a IBM, Whirlpool, Phillips e Nokia. Para corresponder às suas exigências a Simoldes Group Mould Division tem as suas infraestruturas distribuídas pelas fábricas Simoldes Aços, a MDA, a IMA, a Mecamoldes, a IGM, a Ulmolde e ainda fábricas presentes na China e Brasil.

Em 1980 foi criada a primeira fábrica dedicada à injeção de plásticos do grupo, a Simoldes – Plásticos, S.A.. Afirmando-se como uma empresa de referência do sector em Portugal, inicia em 1996 a sua internacionalização com duas fábricas de injeção de plásticos no Brasil, internacionalização essa que se consolidou, alguns anos mais tarde, com novas fábricas na Roménia, Polónia e República Checa. Hoje em dia é uma empresa que se dedica quase exclusivamente à fabricação de componentes para o sector automóvel, designadamente para marcas como a Renault, a Volvo, a BMW, a Porsche, a GM, a Ford, a Peugeot, a Mercedes, a Citroën e a VW. A qualidade dos seus produtos e dos seus processos permitiu à empresa ser certificada pelas normas ISO 9001:2000 e ISO TS 16949:2000, garantindo assim a todos os *stakeholders* uma confiança nos serviços de gestão e de qualidade da empresa. A empresa está empenhada no desenvolvimento de novos produtos bem como na garantia da sua qualidade para continuar a crescer e responder aos desafios do mercado.

O mercado automóvel é um mercado altamente exigente e competitivo, no qual as empresas tentam ganhar quota, apostando no conforto e na estética de interiores como características diferenciadoras ou investindo cada vez mais em materiais de elevada qualidade que permitam acabamentos cuidados, esteticamente agradáveis, grande variedade de texturas e personalizáveis. Neste contexto é fundamental garantir um vasto leque de opções para a indumentária interior do automóvel que possibilite uma oferta

variada em termos de tipologia de revestimento, textura e cor. A Simoldes – Plásticos, S.A. tem em fase de implementação uma unidade destinada ao revestimento de componentes de automóvel (painéis interiores de porta automóvel), que envolve processos de adesão por diferentes técnicas baseadas em *hot melt*. Associada a esta nova unidade de revestimentos surge a necessidade de caracterizar todo o processo produtivo, com natural destaque para as interfaces revestimento/*hot melt*/substrato, por forma a otimizar o processo.

A unidade de revestimentos é uma enorme oportunidade para a Simoldes – Plásticos, S.A. representando um grande investimento que acompanha as mais recentes tendências da indústria automóvel, permitindo à empresa o fornecimento de componentes de qualidade superior e em larga escala. Esta unidade vai ser responsável pela produção de milhares de painéis de porta revestidos, com elevada qualidade, para diferentes marcas e diferentes modelos automóvel.

A Simoldes Plásticos – S.A compra os revestimentos e aplica-os em componentes do painel de porta que são fabricados na própria empresa. Na Figura 1 esquematiza-se o fluxograma da unidade de revestimentos.

Cada peça ou componente de painel a revestir representa um desafio diferente, já que implica a variação do *hot melt*, do substrato ou do revestimento ou ainda do tipo de processo (i.e. da tecnologia de aplicação do *hot melt*). Para compreender e controlar os fenómenos de adesão em cada peça é preciso ter um conhecimento dos fatores que podem influenciar a adesão, i.e. não só os diferentes tipos de materiais mas também o próprio processo e o seu meio envolvente. Sendo uma nova unidade de fabrico, o conhecimento das variáveis experimentais e a monitorização do seu impacto nas características do produto são cruciais para controlar o processo. Desta forma, é possível prevenir problemas ou assegurar a rápida correção dos mesmos com base no conhecimento das suas causas. Espera-se que por esta via seja possível obter resultados reprodutíveis, com variabilidade reduzida e, por conseguinte, elevada reprodutividade.

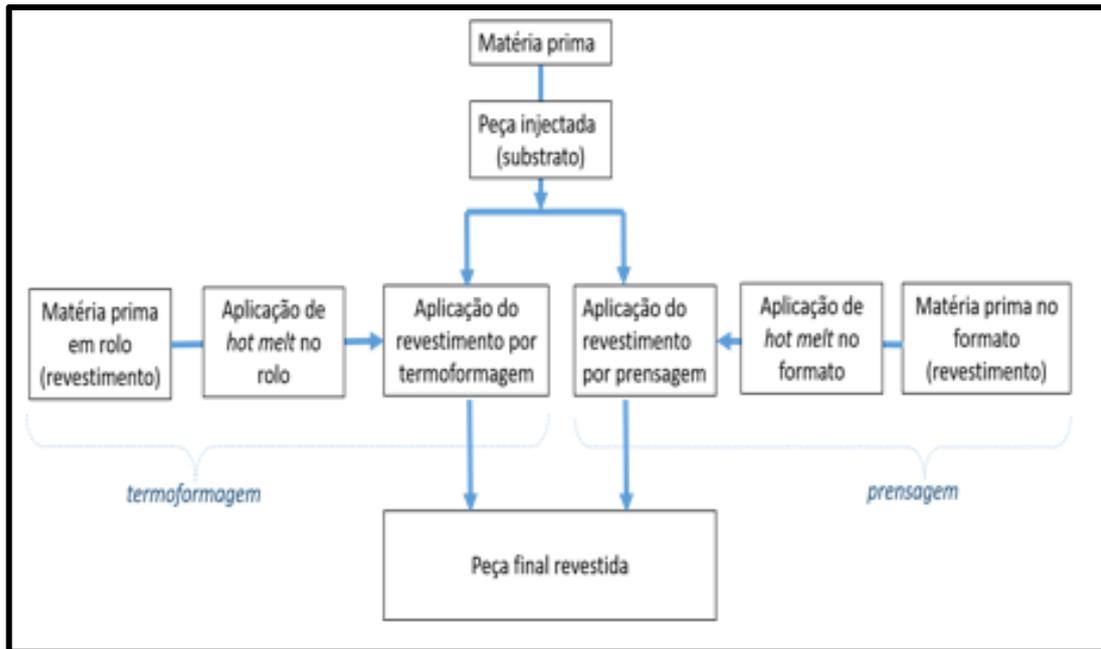


Figura 1 - Fluxograma da Unidade de Revestimentos na Simoldes Plásticos S.A. evidenciando o processo de termoformagem e de prensagem.

O presente trabalho de estágio realizado no âmbito da nova unidade de revestimento foca-se assim no controlo do processo de revestimento de substratos poliméricos. No contexto deste objetivo geral, pretende-se proceder ao mapeamento dos parâmetros que afetam o processo de adesão e contribuir para a identificação de medidas preventivas ou corretivas de eventuais problemas decorrentes do processo e ou materiais usados. Pretende-se ainda caracterizar situações de adesão problemática e as respetivas causas, bem como identificar metodologias de tratamento superficial capazes de solucionar situações de não adesão do revestimento ao substrato. As peças a revestir são o parapeito e medalhão do Tribu e o apoia braços do C3. Estas peças, embora destinadas a modelos de automóveis diferentes, correspondem às assinaladas na Figura 2.

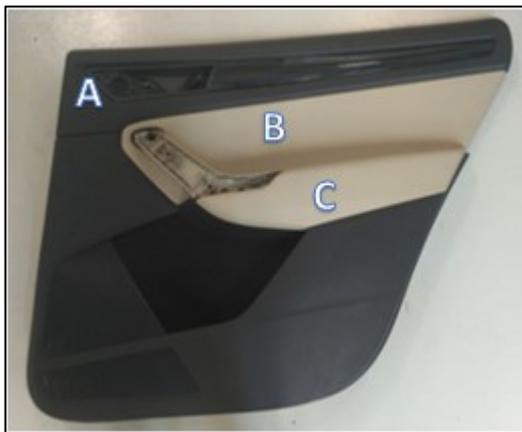


Figura 2- Painel de Porta genérico: A) Parapeito; B) Medalhão; C) Apoia braço

Em articulação com a temática e objetivo do estágio, o presente documento está estruturado em 5 capítulos. No primeiro capítulo introduz-se a empresa que acolheu o estágio e a temática do mesmo e apresenta-se o objetivo do estágio. O segundo capítulo é destinado à revisão de assuntos considerados relevantes no contexto da temática do estágio. As técnicas de revestimento usadas na nova unidade de revestimentos são apresentadas no terceiro capítulo do relatório de estágio. Neste capítulo são igualmente referidas as técnicas usadas na caracterização de alguns materiais estudados (substratos e revestimentos). O capítulo quarto é dedicado à apresentação e discussão de resultados recolhidos durante o estágio, nomeadamente sobre: (i) parâmetros relevantes no controlo da unidade de revestimentos, (ii) tratamentos superficiais para compatibilizar substratos e adesivos e (iii) testes de arrancamento. No último capítulo sumarizam-se as principais conclusões do estágio.

## 2.Revisão Bibliográfica

### 2.1 Plásticos na indústria automóvel

A indústria automóvel foi uma das grandes responsáveis pela dinamização da produção de termoplásticos devido à ampla utilização dos mesmos a partir da década de cinquenta. O uso de termoplásticos como os ABS, as poliamidas, os poliacetais e os policarbonatos tornou-se comum na indústria automóvel mas a evolução natural das necessidades de mercado conduziu ao desenvolvimento de polímeros com alto desempenho. A utilização de plásticos na indústria começou por dever-se às boas propriedades mecânicas combinadas com a estética agradável e adicionalmente, à possibilidade de cores muito diversas sem ser necessária pintura. Atualmente as razões que explicam a preponderância crescente dos componentes plásticos na indústria automóvel são a sua leveza que permite maior eficiência, a sua resistência à corrosão, a facilidade de conceção de novos *designs*, a sua resiliência e também o seu baixo custo.

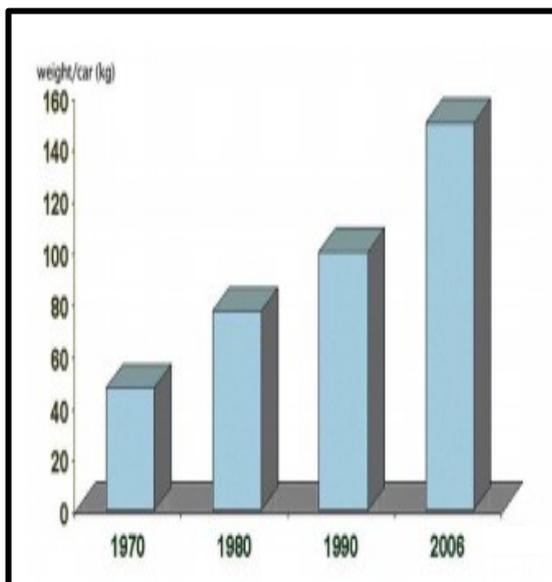


Figura 3 – Gráfico ilustrativo da evolução com o tempo do peso de componentes plásticos no automóvel [1]

Num automóvel, em média, são aplicados 150 kg de componentes plásticos e compósitos de matriz plástica por cada 1163 kg de metal, o que significa que 10% a 15% do peso do automóvel são de plástico. Como se pode observar na Figura 3 o peso de componentes plásticos nos veículos automóveis tem aumentado progressivamente ao longo do tempo, e é expectável que essa tendência assim continue.

Com o crescimento do volume de componentes plásticos, as vantagens para a indústria automóvel foram aumentando também, dado que os custos de montagem foram diminuindo. Este facto possibilitou a produção de geometrias complexas e peças integrais, tornando o processo de montagem mais eficiente e económico [1].

Apesar de um mesmo modelo automóvel implicar em média cerca de 13 polímeros diferentes como é possível verificar na Figura 4, apenas três desses polímeros são responsáveis por cerca de 66% do total de componentes plásticos do veículo, sendo eles o polipropileno (PP), o poliuretano (PU) e o policloreto de vinilo (PVC) [2].



Figura 4 - Utilização de diferentes polímeros em componentes de automóvel, adaptado de [3][4].

A implementação da aplicação de componentes plásticos no interior dos veículos trouxe inúmeras vantagens, não só ao nível da segurança passiva dos passageiros mas também ao nível do conforto e da estética. A capacidade de produção de *designs* inovadores e mais eficientes permite acomodar mais equipamentos de segurança, que protegem o condutor e passageiros em caso de acidente, ao mesmo tempo que conduz a um aperfeiçoamento estético [5].

A unidade de revestimentos da Simoldes – Plásticos, S.A. produz componentes plásticos destinados ao interior de automóveis que são constituídos por três elementos fundamentais: o substrato, o adesivo *hot melt* (*hot melt adhesive- HMA*) e o revestimento. Dependendo das suas especificações, cada componente ou peça comporta variações destes elementos assim como variações nos seus processos de fabrico.

O substrato é o material sobre o qual se deposita o *HMA* e funciona como o suporte onde deve aderir o revestimento que visa proporcionar o acabamento de acordo com os requisitos do cliente.

Para as diferentes peças em estudo os substratos são fabricados com diferentes polímeros, tais como ABS e polipropileno (PP) carregado com 16% de talco. A estes substratos serão aplicados os revestimentos de PVC com espuma de poliuretano e espuma de polietileno, respetivamente. Estes serão os substratos em estudo neste trabalho.

O ABS é um termoplástico com grande durabilidade, resistente a variações climáticas. Tem boas propriedades mecânicas, como é verificável na Tabela 1, com elevada resistência ao impacto, sendo também muito utilizado em interiores de automóveis.

Tabela 1- Propriedades mecânicas de alguns polímeros [6]

<b>Material</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Módulo de elasticidade (GPa)</b>	<b>Resistência ao Impacto (J/m)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>ABS</b>	41	2,3	347	1,18
<b>PP</b>	35,8	1,6	43	0,90
<b>PMMA</b>	72,4	3	21	1,19
<b>PU</b>	59,4	1,24	346	1,18
<b>PET</b>	159	8,96	101	1,56
<b>PVC</b>	44,4	2,75	181	1,4

O PP é muito utilizado pois como matéria-prima tem baixo custo e é facilmente moldável, adequando-se à produção de diferentes produtos no ramo da indústria automóvel [1]. Como se ilustra na figura 4, o carregamento do PP com partículas de talco aumenta a sua resistência à flexão, verificando-se que o seu valor aumenta quando se incrementa o teor de partículas de talco. O talco é maioritariamente utilizado em substituição da fibra de vidro por ser mais barato, sendo as suas características satisfatórias para aplicações em automóveis [7].

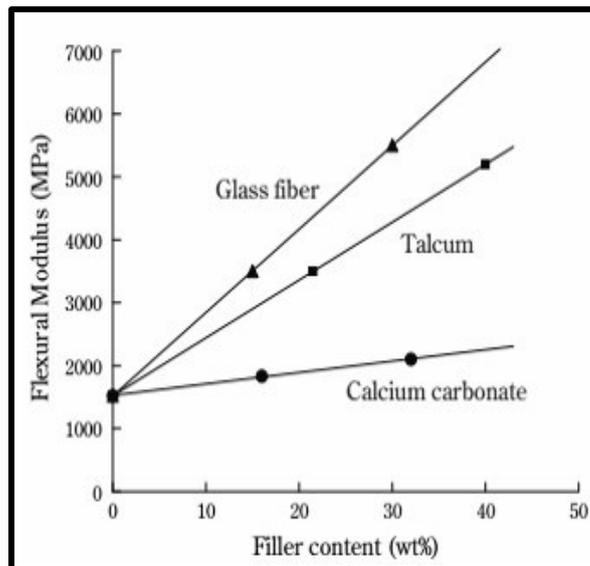


Figura 5 -Variação do módulo de flexão em função da percentagem em peso da carga (talco, fibra de vidro ou carbonato de cálcio) adicionada ao PP [7]

O PVC tem uma boa resistência a ataques por solventes. O grupo vinilo confere ao polímero uma elevada resistência à tração [8]. Este polímero é muito utilizado na indústria automóvel na fabricação de peças para interior de automóveis bem como no isolamento de cabos elétricos.

O poliuretano (PU) é também muito usado na indústria automóvel, designadamente sob a forma de espuma, devido às suas características de elevada resiliência e flexibilidade [1].

## 2.2 Adesivos e adesão

Os adesivos são usados desde há séculos para unir materiais, especialmente os de origem natural. No entanto, este método de união evoluiu significativamente nos últimos 70 anos. Esta evolução deve-se ao desenvolvimento da formulação de polímeros sintéticos e à proliferação de polímeros para aplicações tecnológicas.

Os polímeros sintéticos possuem propriedades que lhes permitem aderir facilmente à superfície dos materiais e, assim, conferir a resistência necessária para que estes se mantenham ligados. Segundo Kinlock [9] um adesivo é definido como um material

que quando aplicado a superfícies de outro material (substrato) consegue uni-las e resistir à separação das mesmas. Neste processo de união de superfícies estão implicados fenómenos de adesão entre os materiais envolvidos (adesivo e substrato) que traduzem a atuação de forças de natureza intermolecular que se estabelecem entre eles. Este conceito é diferente do conceito de coesão que apenas envolve as forças intermolecular de uma mesma substância [10].

Os adesivos podem ser classificados em diferentes categorias consoante a sua base e estrutura polimérica, a família química, e o tipo de funcionalidade dos mesmos.

Os adesivos classificados segundo a base polimérica podem ser categorizados em polímeros de origem natural ou sintética. A estrutura polimérica permite que se distinga entre adesivos termoendurecíveis e termoplásticos ou de base elastómera. A forma física é outro critério de diferenciação de adesivos, que podem ter a forma de filmes, líquidos sólidos ou ainda podem ser constituídos por dois componentes.

O tipo de funcionalidade, ou modo em que promovem a adesão, dos adesivos é uma outra forma de os categorizar, podendo distinguir-se entre adesivos *hot melt*, sensíveis à pressão, à base de água, de base solvente, de cura através de radiação UV, entre outros.

Normalmente, antes de se dar início aos processos de revestimento, recomenda-se um tratamento às superfícies em causa. O tratamento superficial permite modificar uma superfície, proporcionando-lhe propriedades químicas e/ou físicas conducentes a uma boa adesão [10]. A condição de uma superfície relativamente à adesão do adesivo pode ser avaliada em termos da sua capacidade de permitir ao adesivo a maximização da sua área de contacto com a superfície, o que acontece quando a energia da interface entre ambos é mínima.

A medição do ângulo de contacto é uma técnica que permite avaliar a condição da superfície, e caracterizar a mesma, face ao comportamento que se deseja para o adesivo, podendo servir para quantificar também a eficácia do tratamento superficial.

### 2.2.1 Ângulo de contacto e molhabilidade

A tensão superficial é uma expressão direta de forças intermoleculares na interface. A tensão à superfície resulta da auto-atração molecular que ocorre no seio do material, podendo ser definida como o trabalho que é necessário para separar duas superfícies. A tensão superficial pode ser avaliada através da medição do ângulo de contacto [9].

A relação entre a tensão superficial e o ângulo de contacto foi reconhecida por Young. O ângulo de contacto de uma bolha de ar sobre uma superfície sólida rodeada de

um líquido, como ilustrado na Figura 6, é determinado por um equilíbrio mecânico entre três tensões interfaciais: tensão de superfície sólido-vapor ( $\gamma_{s/v}$ ), tensão interfacial sólido-líquido ( $\gamma_{s/l}$ ) e tensão superficial líquido-vapor ( $\gamma_{l/v}$ ).

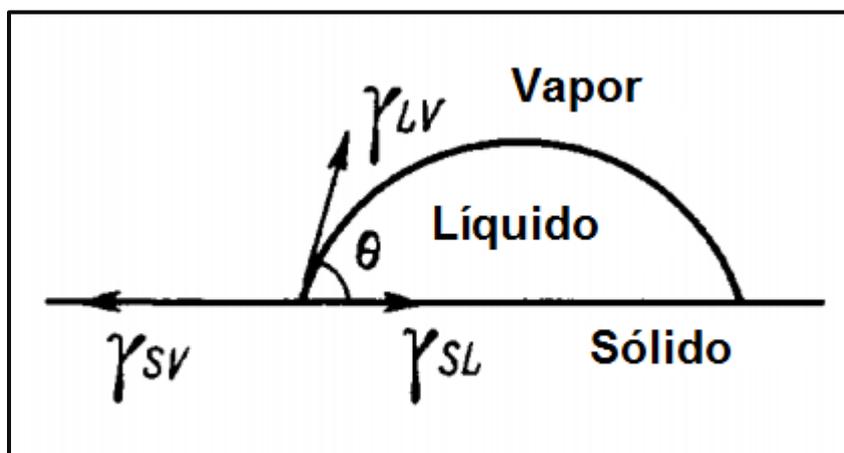


Figura 6 - Representação esquemática do ângulo de contacto e das tensões interfaciais envolvidas, em que  $\gamma_{s/v}$  é a tensão sólido-vapor,  $\gamma_{s/l}$  é a tensão sólido-líquido e  $\gamma_{l/v}$  é a tensão líquido-vapor [11]

O balanço de forças que determina o ângulo de contacto também conhecido como ângulo de contacto de Young,  $\theta$ , é descrito pela equação de Young (equação 1).

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

O ângulo ideal para que ocorra boa molhabilidade é  $\theta=0^\circ$ . Quando tal acontece a tensão sólido-vapor é superior ou igual à soma da tensão líquido-vapor com a tensão sólido líquido, e o líquido espalha-se pela superfície do sólido.

A determinação do ângulo de contacto é um dos melhores métodos para determinação da molhabilidade de uma superfície. Quanto menor o ângulo, melhor será a molhabilidade do líquido. Na Figura 7 apresentam-se três exemplos de comportamentos de molhabilidade distintos, traduzidos por diferentes valores de ângulo de contacto.

O ângulo de contacto e a molhabilidade são influenciadas por fatores físicos e químicos, tais como a rugosidade ou a natureza química da superfície. A geometria da superfície, i.e. a sua topografia, pode ser usada para melhorar o ângulo de contacto: por exemplo, o aumento de rugosidade diminui o ângulo de contacto em materiais hidrofílicos

e aumenta-o em materiais hidrofóbicos. No entanto considerando uma superfície heterogénea e rugosa, o ângulo poderá aumentar relativamente a uma superfície idêntica mas plana se existir ar na superfície rugosa e se o sólido for hidrofílico, pois este vai estar em contacto com o ar, criando assim secções repelentes [12].

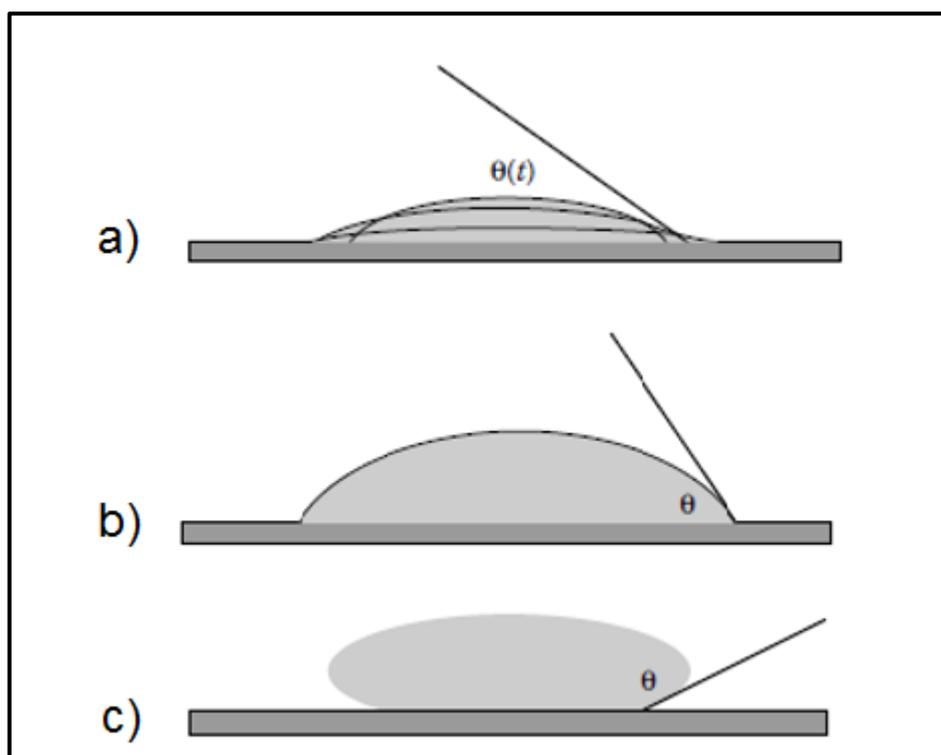


Figura 7 - a) Molhabilidade completa da gota: a gota espalha completamente e o ângulo tende para 0 com o tempo; b) Molhabilidade parcial da gota: ângulo de contacto entre 0 e 90°; c) Reduzida molhabilidade: ângulo superior a 90°[12]

No contexto da união de superfícies por recurso a um adesivo, para que ocorra uma adesão sem falhas é necessário que o adesivo e o material estejam em contacto pleno. Este contacto íntimo ocorre quando o adesivo se espalha espontaneamente na superfície de forma a maximizar o contacto na interface. Para tal o ar presente na interface rugosa deve ser eliminado. A medição do ângulo de contacto permite prever se o espalhamento ocorre de forma eficaz sobre a superfície [13]. Para que ocorra o espalhamento espontâneo é necessário que o ângulo de contacto seja semelhante ao da Figura 7b. Em caso de não espalhamento espontâneo, à medida que ocorre a cura de um *hot melt*, a viscosidade aumenta podendo formar-se zonas em que haja lacunas na interface adesivo-substrato, como se pode observar na ilustração apresentada na Figura 8. Por outro lado a presença

de contaminantes (*segunda fase*) na superfície do aderente pode ocasionar o espalhamento do adesivo sobre a segunda fase, inibindo o contacto entre adesivo e aderente e, por conseguinte, comprometendo a adesão com o substrato [13].

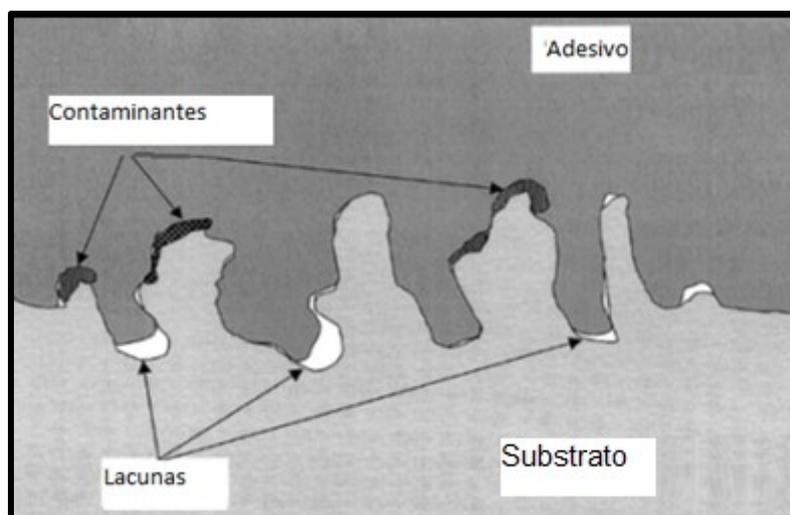


Figura 8 - Esquema do espalhamento do adesivo num substrato com irregularidades e contaminantes e lacunas [13]

Quando o processo de adesão é conduzido sob condições não apropriadas podem ocorrer três tipos de roturas: as roturas coesivas no adesivo, as roturas estruturais no revestimento ou no substrato e as roturas adesivas que acontecem na interface adesivo/substrato como documentado na Figura 9. As roturas adesivas resultam de uma má molhabilidade ou de uma fraca ligação do adesivo ao substrato, enquanto as roturas coesivas e estruturais resultam da aplicação de uma força superior à força de ligação intermolecular do substrato ou do adesivo, significando neste caso que a força de adesão entre os dois materiais é superior às forças intermoleculares de cada um dos materiais [10].

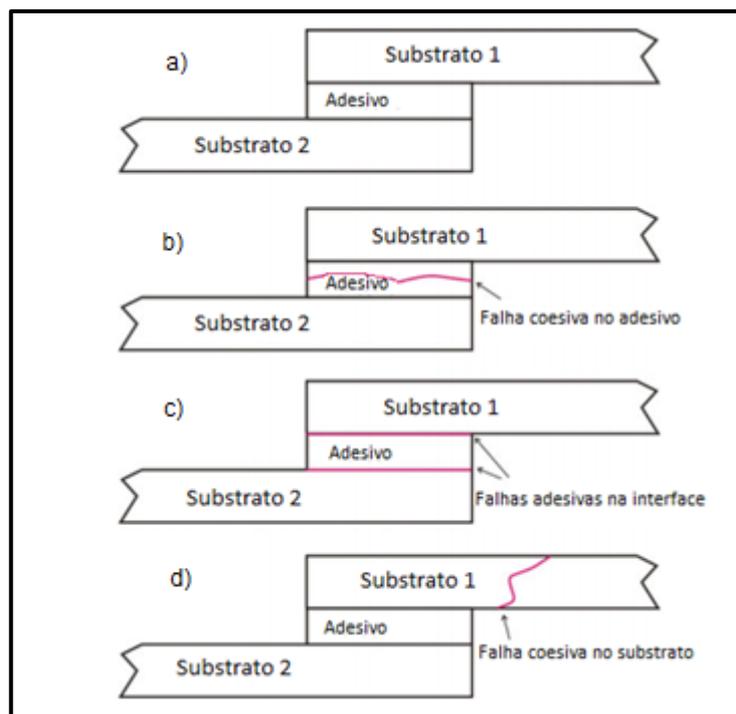


Figura 9 - Tipos de ruptura características da adesão: a) junta adesiva sem falhas; b) ruptura coesiva no adesivo; c) ruptura adesiva na interface; d) ruptura estrutural no substrato

[10]

### 2.2.2 Adesivos Hot Melt (HMA)

Um HMA é definido como um adesivo que é aplicado no estado fundido e é a sua solidificação e cristalização que lhe confere força para unir dois materiais. Os HMA são aplicados sem solventes e podem ser reativos, ou seja, podem curar depois da sua aplicação, com a humidade [13].

Para unir revestimentos e substratos podem usar-se diferentes tipos de adesivos poliméricos, tais como, os *hot melt* (HMA), os epóxicos, os poliuretanos, os acrílicos os fenólicos, os aromáticos, os elastómeros, os poliésteres entre outros. Os HMA distinguem-se não só pela composição, mas também pela maneira como são aplicados [10]. Abordar-se-ão, seguidamente, com mais detalhe os HMA por serem os adesivos sobre os quais incide o presente trabalho de estágio.

Os HMA são materiais termoplásticos, sólidos à temperatura ambiente. Quando aquecidos acima do seu ponto de fusão, tornam-se fluidos e adquirem a capacidade de molhar superfícies onde sejam aplicados. Normalmente são aplicados num substrato ou

revestimento que, quando unidos, ficam definitivamente ligados mediante o arrefecimento do HMA abaixo do seu ponto de solidificação.

Comparativamente com outros adesivos (adesivos de base aquosa, por exemplo), os HMA têm como vantagem a capacidade de promover o rápido estabelecimento de ligações entre substratos e revestimentos, o que permite que os HMA possam ser aplicados em linhas de produção industriais rápidas. Os HMA são fáceis de manusear, são capazes de estabelecer ligações com uma ampla gama de materiais, têm um reduzido custo de montagem comparativamente com outros “fixadores”, e podem ser utilizados em linhas de montagem curtas, dado que permitem um fácil controlo da ligação entre as superfícies alvo através da variação da temperatura [14]. Além disso, possibilitam uma grande variedade de métodos de aplicação e podem ser utilizados em peças com diferentes *designs*. Este tipo de adesivos também permite a junção de superfícies não porosas, permite que as peças finais possam ser utilizadas em ambientes húmidos sem comprometer a adesão, e tem ainda a vantagem de não produzir compostos orgânicos voláteis (VOC) [15], requisito este exigido pelas marcas de automóveis para reduzirem a pegada ecológica dos seus produtos/automóveis.

Estes adesivos têm como principais desvantagens implicarem o uso de calor na sua aplicação, que pode não ser compatível com o substrato e/ou revestimento, a possibilidade de evidenciarem baixa molhabilidade com prejuízo do processo de adesão e, ainda, nalguns casos, serem vulneráveis a ataques por solventes [14]. A aplicação de HMA pode exigir sistemas sofisticados. Os HMA são aplicados em estado líquido e, quando solidificam, adquirem a resistência mecânica necessária para unir substrato e revestimento.

O facto deste tipo de adesivos não utilizarem solventes elimina o problema da suscetibilidade dos solventes à temperatura e humidade. Apesar de também influenciar a aplicação do *hot melt*, a variabilidade do processo é bastante mais reduzida, permitindo um resultado uniforme em diferentes condições e eliminando as emissões de VOCs inerentes aos solventes [7]. A especificidade dos substratos e revestimentos determina normalmente a escolha do tipo de *hot melt* a usar, seguindo-se a regra básica segundo a qual é difícil estabelecerem-se ligações fortes entre um adesivo polar e um substrato não polar ou um adesivo não polar e um substrato polar [16]. Por exemplo, os adesivos à base de poliolefinas só estabelecem ligações com substratos não polares, ou seja, à base de outras poliolefinas [17]. No presente trabalho, para diferentes peças, em que os revestimentos e substratos variam, serão utilizados HMA diferentes. Nomeadamente, utilizar-se-ão HMA à

base de poliuretano (PUR), híbridos e à base de poliolefinas em substratos de ABS, de PP carregado com 16% de talco (PP+T16) e em PP revestido com PVC, respetivamente.

Os adesivos de *hot melt* podem ser divididos em duas categorias: adesivos reativos e não reativos. Os não reativos não reagem com o substrato ou revestimento, promovendo a adesão de ambos apenas pela sua própria solidificação [18]. Os adesivos não reativos são conhecidos por possuir baixa adesividade e são utilizados em aplicações em que não são sujeitos a elevados esforços. No caso em estudo os HMA a utilizar são reativos, ou seja, reagem com o substrato e com o revestimento.

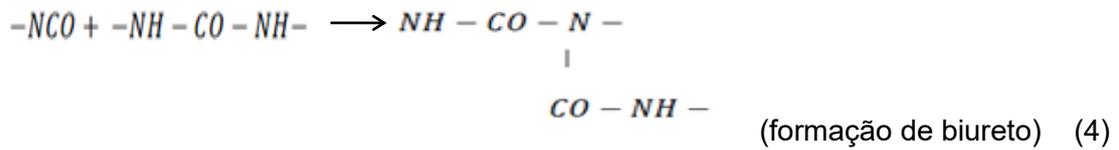
Os *hot melt* reativos podem ser aplicados a altas temperaturas, como um líquido fundido, arrefecendo à temperatura ambiente e reagindo, tornando-se termoendurecíveis. Os HMA reativos têm a vantagem de promover a adesão de diferentes substratos e revestimentos, e usualmente apresentam um longo período de vida útil. Podem ser vários os mecanismos subjacentes ao processo de adesão com os outros polímeros, designadamente o acoplamento mecânico, a ligação molecular, o mecanismo termodinâmico de adesão [19] e o mecanismo de formação de ligações cruzadas (crosslinking) [20], e que resultam na formação de ligações covalentes entre cadeias poliméricas do *hot melt* e do substrato [21]. Os *hot melt* não reativos podem ser considerados termoplásticos, pois ao não formarem ligações com o substrato podem retornar ao estado líquido por ação do calor, perdendo-se a ligação [18]. Contrariamente, os HMA reativos formam estruturas termoendurecíveis assim que termina o período de solidificação, tornando o processo irreversível [13].

Nas secções que seguem abordar-se-ão os tipos de *hot melt* estudados e aplicados na Unidade de Revestimentos da Simoldes – Plásticos, S.A..

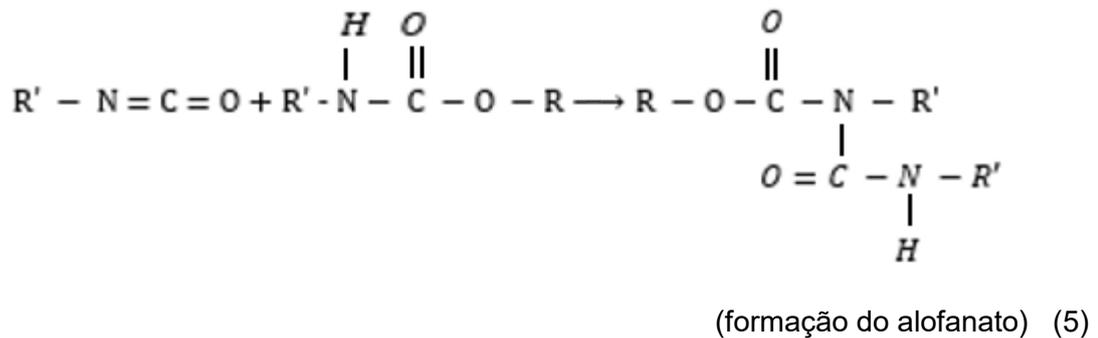
#### 2.2.2.1 HMA à base de uretanos

Os sistemas de *hot melt* reativos mais comuns são baseados em poliuretano, isto é, envolvem um pré-polímero sólido com uma baixa temperatura de fusão. Um dos componentes para a formulação do PU é o grupo isocianato (-NCO), que reage com o vapor de água (H<sub>2</sub>O) presente na atmosfera e que se difunde no *hot melt*, dando lugar às seguintes reações químicas que conduzem ao desenvolvimento da estrutura final reticulada e termoendurecível:





A Equação 2 descreve a reação do grupo isocianato, presente no polímero, com a água originando um grupo amina que, por reação com o grupo isocianato (equação 3), resulta na formação de ureia (-NH-CO-NH-); a continuada reação com o grupo isocianato (Equação 4) resulta em reticulação com unidades de biureto como produto. O facto de os HMA estarem sujeitos a altas temperaturas antes da aplicação, permite que ocorram também reações de isocianatos com uretanos originando alofanatos como se ilustra na Equação 5.



Como é possível observar na equação 5, a formação de alofanatos também contribui para a reticulação do adesivo [22]. O isocianato pode reagir com vários compostos de hidrogénio. O hidrogénio ativo do uretano não é muito reativo, mas se o aumento de temperatura for suficiente (acima dos 100°C) a reação descrita pela Equação 5 pode acontecer. No caso dos HMA esta reação não é desejada pois retira ao adesivo capacidade de curar com a humidade e, assim, de funcionar de forma eficaz [22]. A cura ocorre assim que o HMA contacta com o meio ambiente e a humidade do ar, mesmo durante o *open time*.

Para os HMA, o *open time* (tempo durante o qual o adesivo continua no estado fundido depois de aplicado) pode variar desde poucos segundos (~10 s) até cerca de dez minutos, consoante as características do HMA e das condições do meio ambiente. O *open time* tem uma grande dependência da condutividade térmica do substrato, sendo tanto

menor quanto maior for a condutividade térmica do substrato. Uma condutividade térmica excessivamente elevada pode ser desvantajosa se reduzir em demasia o *open time*, pelo facto de promover a solidificação antes de ocorrer o espalhamento do adesivo por toda a superfície do substrato. Uma vez aplicado e solidificado, a cura total do HMA (a 100%) costuma ocorrer dentro de um a quatro dias, dependendo das condições de temperatura e humidade a que esta sujeito. No gráfico da Figura 10 ilustra-se a variação da fração curada de HMA de PU com o tempo, em diferentes condições de temperatura (T) e humidade relativa (RH). O *open time* corresponde a um tempo muito diminuto quando comparado com o tempo de cura., o qual também varia conforme a variação de temperatura e humidade.

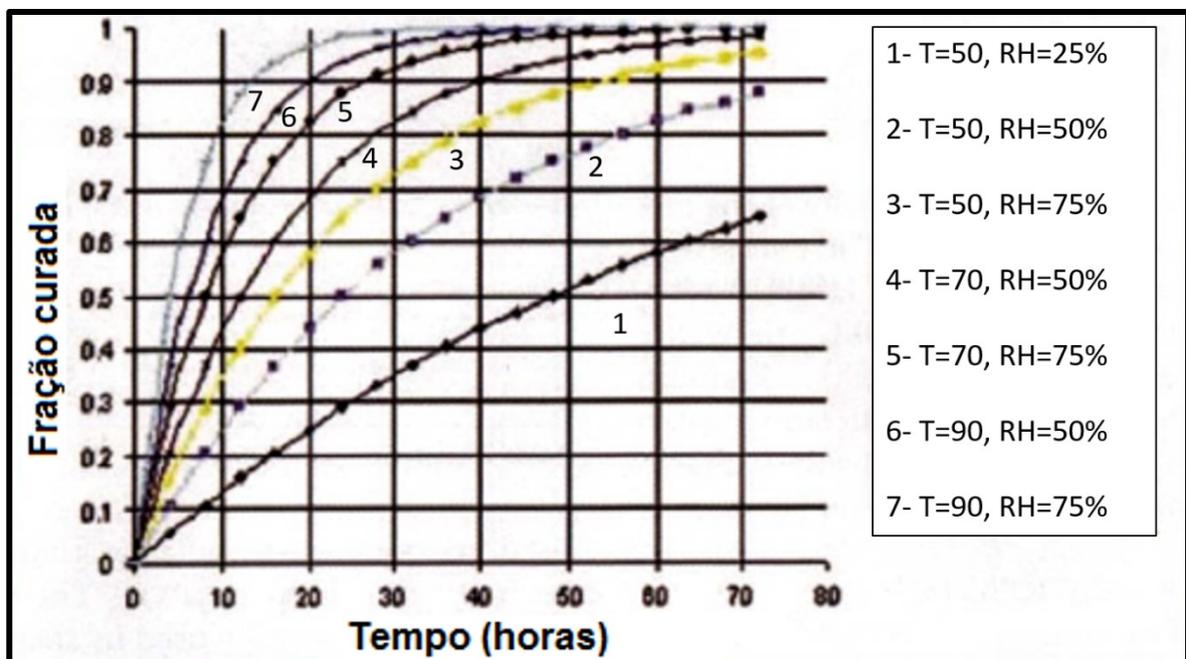


Figura 10 - Variação da fração curada do *hot melt* em função do tempo, para diferentes condições de temperatura (T) e humidade relativa (RH; %) [15]

#### 2.2.2.2 HMA à base de Poliolefinas

Apesar de os HMA de PU poderem ser bastante eficazes na promoção da adesão de substratos e revestimentos à base de ABS [23], tal não acontece quando se trata de

substratos de PP recorrendo-se neste caso a HMA de poliolefinas. O PP é uma poliolefina com baixa tensão superficial comparada com a de um adesivo polar, o que compromete a boa molhabilidade deste [24].

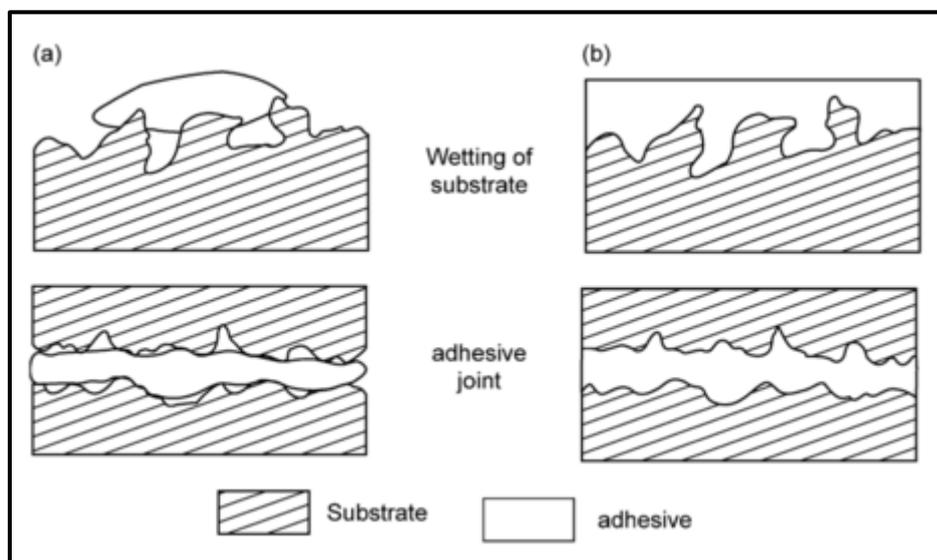


Figura 11 - Ilustração das consequências da molhabilidade dos adesivos no substrato numa junta adesiva: a-fracas molhabilidade; b-boa molhabilidade [24]

Para que o adesivo espalhe bem na superfície, terá de ter uma energia superficial igual ou menor do que a do substrato, garantindo uma boa molhabilidade de acordo com a análise anteriormente apresentada na Secção 2.2.1. Quando tal não acontece, pode ocorrer a situação ilustrada na Figura 11 (a). Na Tabela 2 pode analisar-se comparativamente a tensão superficial crítica (ou energia superficial necessária para que o ângulo de contacto do líquido seja  $0^\circ$ ) de diferentes polímeros, confirmando-se a incompatibilidade de HMA de PU relativamente à poliolefina PP [25]

Tabela 2 - Tensão superficial crítica de substratos poliméricos [25]

Substratos	Tensão superficial crítica (mN/m)
ABS	35
PP	30
PU	38
PVC	39

Por este motivo, no caso de substratos de poliolefinas, é necessário utilizar HMA reativos compatíveis com o substrato, ou seja, baseados também em poliolefinas. Tais *hot melt*, como os de poliuretano, são reativos, ou seja, atuam mediante processos de cura. Nestes HMA o grupo reativo que reage com a água presente na atmosfera é o grupo silano que está presente nos *hot melt* de poliolefina após a silanização dos mesmos. O silano reage com a água criando uma estrutura reticulada que conduz à formação de um termoendurecível. A Figura 12 ilustra o mecanismo de reticulação do HMA à base de poliolefina: o grupo silano reage com água (reação de hidrólise), seguindo-se a reação de condensação entre grupos silanos ligados a poliolefina, levando à reticulação.

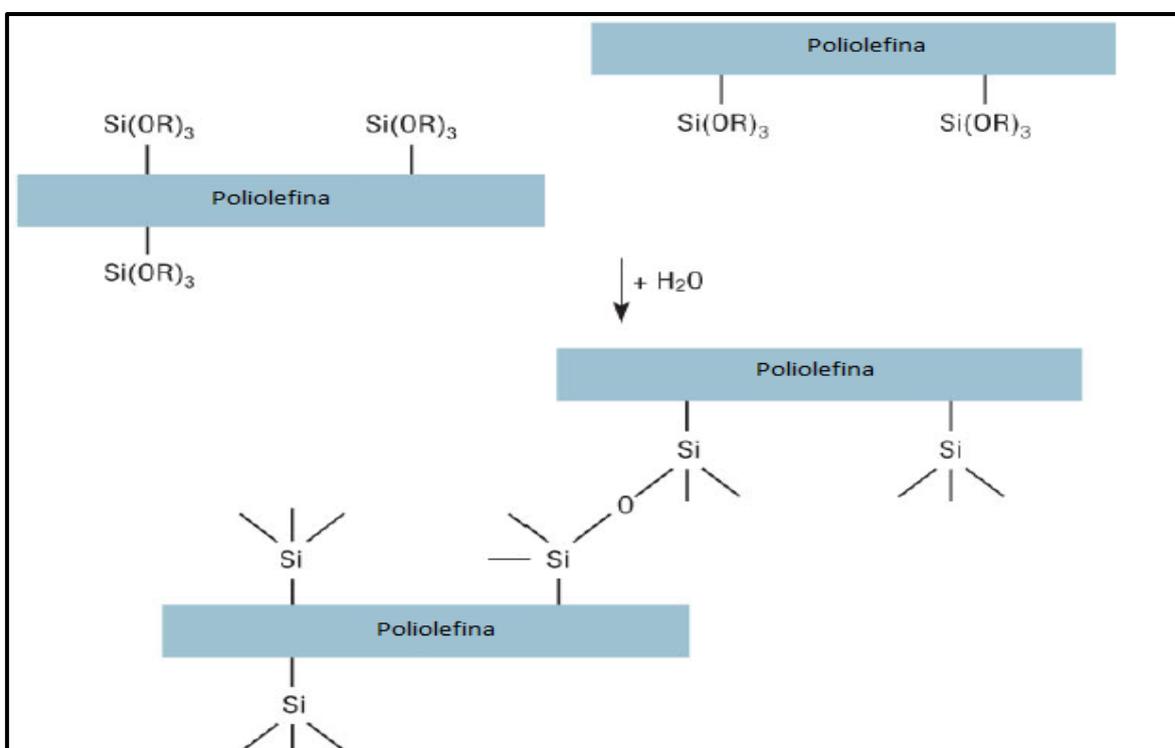


Figura 12 – Ilustração da reação de reticulação de poliolefinas através da cura do grupo silano [26]

### 2.3 Tratamentos superficiais

Para ajudar a melhorar as características de superfície dos materiais que se pretendem ligar, designadamente o seu desempenho em termos da molhabilidade do HMA, é frequente recorrer-se a tratamentos superficiais. Os tratamentos superficiais podem separar-se em três categorias: tratamentos mecânicos, químicos ou físicos. Nestes

tratamentos não está englobada a própria preparação da amostra que consiste na remoção de óleos, gorduras e outros contaminantes usando agentes de limpeza adequada (exemplo: álcool isopropílico, acetona ou outros); a preparação da amostra não é apelidada de tratamento superficial.

Os tratamentos mecânicos visam alterar a rugosidade da superfície. Os mais comuns são a abrasão manual, a granalhagem (projeção de partículas abrasivas sobre uma superfície) e a vibração.

Os tratamentos químicos, mais utilizados em metais, têm como objetivo remover óxidos e outras camadas fracas, e têm como exemplo a decapagem (solubilização de óxidos). No caso de polímeros, como as superfícies dos mesmos podem conter agentes desmoldantes, antioxidantes ou pigmentos que migraram para a superfície durante o processo de produção, podem ser utilizados ácidos de forma muito controlada para remover estes agentes da superfície.

Os tratamentos físicos são processos que promovem a criação de radicais livres sem a utilização de agentes químicos, fornecendo apenas a energia necessária à formação dos radicais livres. Nesta tipologia de processos incluem-se o tratamento com chama, a descarga corona ou o tratamento com plasma.

Nas secções que se seguem descrever-se-ão os dois tipos de tratamento superficial mais utilizados na Simoldes – Plásticos, S.A. para promover a adesão em polímeros.

### 2.3.1 Tratamento com Plasma

O tratamento com plasma é um tratamento superficial físico. Por definição o plasma é um gás ionizado, globalmente neutro, ou seja, contém igual número de espécies negativas e positivas num determinado volume. No tratamento com plasma todas as reações significativas envolvem a atuação de radicais livres. Este tratamento é efetuado promovendo o contacto do plasma com o substrato, através de descarga, tendo como base diferentes componentes gasosos, dependendo da utilização. A descarga de plasma é muito eficiente, pois cria uma alta densidade de radicais livres em fase gasosa por dissociação de moléculas através de bombardeamento por eletrões e de processo fotoquímico. Quando atingem a superfície orgânica, i.e. o polímero ou uma contaminação presente, esses radicais ou iões possuem energia suficiente para quebrar ligações da superfície e por conseguinte têm a capacidade de remover camadas moleculares superficiais do polímero bem como de contaminações orgânicas. Uma das consequências deste tratamento é o aumento da molhabilidade do HMA na superfície do polímero que se pode constatar pela

diminuição do ângulo de contacto substrato. Na Tabela 3 podemos analisar as melhorias substanciais do ângulo de contacto de vários polímeros sujeitos a esse tratamento.

Tabela 3- Influência do tratamento com plasma no ângulo de contacto de diferentes polímeros [27]

Polímero	Energia de superfície antes do tratamento com plasma (mN/m)	Ângulo de contacto antes do tratamento com plasma (graus)	Ângulo de contacto após tratamento com plasma (graus)
PP	29	87	22
PE	31	87	22
PS	38	72.5	15
ABS	35	82	26

### 2.3.2 Pré tratamento com Chama

Este tratamento, também conhecido por flamagem, é realizado com a chama de um gás em combustão que é levada a contactar com a superfície do substrato. É normalmente utilizado para criar radicais livres na superfície do substrato e assim aumentar a molhabilidade do HMA em poliolefinas, sendo também utilizado noutros substratos para facilitar a aplicação de tinta, adesão de metais, entre outros.

A criação de radicais livres no substrato por tratamento de chama ocorre pela via da degradação da superfície (oxidação). No caso do PP a degradação ou oxidação envolve dois passos: (1) a quebra da ligação carbono-hidrogénio ao longo da cadeia por ação da alta temperatura (Equação 6), e (2) a inserção de grupos à base de oxigénio nas cadeias antes quebradas (Equação 7), sendo esta uma das reações mais relevantes neste tipo de tratamento. Este tipo de tratamento é particularmente indicado para o polietileno (PE) pois existe uma certa facilidade em acoplar grupos hidroxilos à cadeia carbonada.



## 2.4 Processos de aplicação de HMA

São conhecidos vários processos para a aplicação de *hot melt*. Entre os processos automatizados podem referir-se: o processo de revestimento que é utilizado para aplicação de *hot melt* em superfícies planas, o de laminação por vácuo em que a junção do substrato ao revestimento com o HMA é realizada com a ajuda de vácuo e o “Press Covering” em que duas componentes, o substrato e o (revestimento+ *hot melt*) são unidas através de pressão [28]. Existe também a aplicação manual em que se recorre a um aplicador de *hot melt* por pressão: neste caso o HMA fluído é aplicado pelo operador no substrato, usando um dispensador manual [29]

Atendendo a que o processo de revestimento seria destinado a substratos planos e a aplicação manual não permitiria responder às necessidades da empresa, a Simoldes decidiu selecionar duas tecnologias automatizadas de aplicação de adesivos *hot melt*: a laminação por vácuo e o “press covering”. Estes processos são descritos de seguida.

### 2.4.1 Aplicação de HMA por laminação por vácuo

A tecnologia de laminação por vácuo ocorre em duas fases: (1) a aplicação do HMA no revestimento e (2) a junção do revestimento ao substrato promovida por vácuo.

A aplicação do HMA no revestimento ocorre por transferência de *hot melt*, em estado fundido, fornecido por rolos, para um revestimento também fornecido por rolo, mediante contacto. Assim que o HMA é aplicado no revestimento, vai arrefecendo e solidificando, permanecendo em estado sólido até à segunda fase. Na segunda fase o revestimento e o *hot melt* são aquecidos, reativando-se o HMA. Logo que o adesivo esteja no estado fundido a adesão ao substrato é promovida através de vácuo, sendo utilizada a depressão necessária para que todos os componentes estejam em contacto até à solidificação do HMA [30]

### 2.4.2 Aplicação de HMA por *Press Covering*

Outro processo de aplicação de HMA é o *Press Covering* com ativação do *hot melt* que é uma tecnologia de revestimento com aplicação de pressão e temperatura [28]. O *hot melt* é aplicado sobre *formatos* que são os revestimentos (tecidos) cortados com a forma pretendida. Depois de aplicado sobre *formatos*, é ativado por um sistema de radiação de

infravermelhos que permite que o HMA funda. Seguidamente o (formato+*hot melt*) é pressionado contra o substrato e arrefecido até solidificar.

A tecnologia de “Press Covering” sem ativação de *hot melt* distingue-se da anterior pelo facto de não se proceder a ativação no processo de colagem. O uso desta tecnologia é considerado adequado aos produtos que permitem aplicar o *hot melt* dentro do seu *open time*, devido às especificações do adesivo. A tecnologia de “Press covering” sem ativação tem grandes vantagens como a redução do tempo de ciclo e a consequente diminuição dos custos das prensas devido ao facto de estas não incluírem o sistema de infravermelho [31].

Para a implementação da tecnologia de aplicação de revestimento seguem-se normalmente critérios de facilidade de processamento, tendo em conta a necessidade de produzir diariamente uma grande quantidade de peças e com grande variedade de produtos finais. Para garantir a fiabilidade e reprodutibilidade do processo de fabrico é normalmente necessário um processo de aplicação de *hot melt* altamente automatizado.

## 2.5. Controlo do processo de adesão

Os interiores de automóveis desempenham um papel fulcral no mercado altamente competitivo do ramo automóvel, devendo satisfazer não só exigências estéticas (cor e brilho) de acordo com o gosto do cliente mas serem também isentos de odor [32] [33]. A colagem perfeita de todos os componentes é importante para garantir a durabilidade dos mesmos e uma elevada qualidade, não suscetível às variações de temperatura que se fazem sentir no interior de automóveis, pois as marcas automóveis responsabilizam-se durante anos por todos os componentes do automóvel. A título de exemplo, pode citar-se a Seat que oferece dois anos de garantia para os seus componentes [34]. Neste contexto é necessário controlar cuidadosamente as variáveis de operação subjacentes à aplicação do adesivo, tais como, modo de aplicação do *hot melt*, a quantidade de *hot melt*, o estado/tratamento de superfície, as condições de humidade e temperatura (entre outras) e monitorizar os seus efeitos em características importantes das peças, tais como, cor e brilho (parâmetros estéticos), odor (conforto e segurança do utilizador), resistência às condições ambientais e adesividade (durabilidade e qualidade do produto).

Cada tipo de peça oferece um desafio diferente pois implica a variação do tipo de *hot melt*, do tipo de substrato ou de revestimento ou ainda do tipo de processo, o que torna ainda mais pertinente a necessidade do estudo e caracterização dos diferentes parâmetros com vista ao adequado controlo do processo.

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1 Apresentação dos materiais em estudo

Na presente secção apresentam-se os sistemas alvo de estudo do trabalho de estágio, isto é, as combinações substrato/adesivo/revestimento que foram alvo de caracterização com vista ao controlo do processo de revestimento. A apresentação inclui também os vários substratos, os tipos de adesivos *hot melt* usados e os diferentes revestimentos que foram aplicados.

##### 3.1. 1 Substratos

Os substratos alvo de estudo no presente trabalho são componentes poliméricos de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) ou de polipropileno (PP) aditivado com talco (16%). Estes componentes são fabricados por injeção na Simoldes-Plásticos, S.A. e destinam-se à parte interior da porta do automóvel, isto é, ao painel interno da porta. São estes componentes que irão receber um revestimento cuja adesão ao substrato será assegurada por um adesivo *hot melt*. Nas figuras seguintes são apresentadas fotografias dos substratos ou peças usados no presente trabalho.



Figura 13 – Fotografia do substrato Tribu A em ABS, produzido por injeção.



Figura 14 – Fotografia do substrato Tribu B em ABS, produzido por injeção.

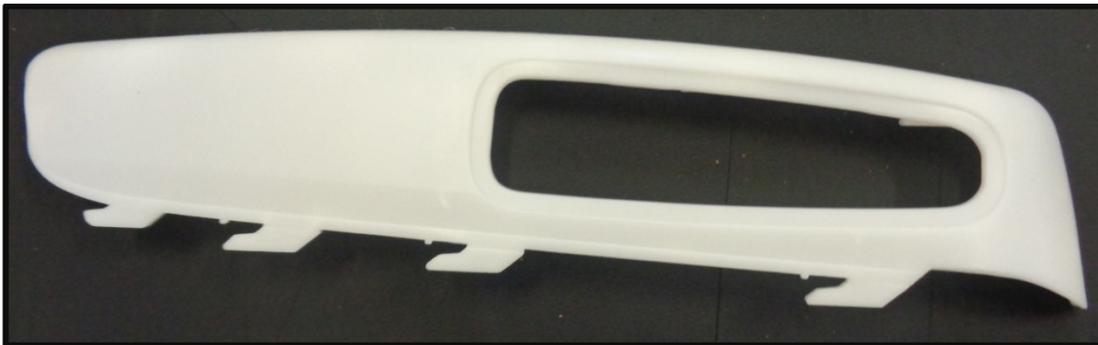


Figura 15 – Fotografia do substrato C3 fabricado por injeção em PP carregado com 16% de talco

### 3.1.2 Adesivos /Hot Melt

No presente trabalho foram usados *hot melts* com diferentes composições, designadamente:

- *Hot Melt* à base de poliuretano (PU) (designado como *Hot Melt A*)
- *Hot Melt* à base de poliuretano (PU) (designado como *Hot Melt B*)
- *Hot melt* à base de poliolefina (designado como *Hot Melt C*)

A diferença mais significativa entre os *Hot Melt A* e *B* é o *open time*. No caso do *Hot Melt A* o *open time* é curto, de 5 segundos, pelo que o *hot melt* necessita de reativação

antes da adesivagem. O *Hot Melt B* tem um *open time* mais longo, de 30 segundos, que é um tempo suficiente para permitir a prensagem com o hot melt ainda em estado fundido.

### 3.1.3 Revestimentos

Os revestimentos usados nos estudos de adesão englobam materiais simples como o polímero cloreto de polivinilo (PVC) e materiais mais elaborados, ou seja tecidos acoplados com diferentes espumas (tecidos laminados com espumas), designadamente espuma de poliuretano (EPU) ou espuma de poliéter (EPE).

### 3.1.4 Combinações de materiais

Os revestimentos de PVC e de tecido com espuma de PU foram combinados com substratos de ABS, ou seja as peças Tribu A e Tribu B, respetivamente. O revestimento de tecido com espuma de polieter foi aplicado na peça de PP (C3). A Tabela 4 sumariza os componentes (e suas combinações) utilizados na realização do presente estudo.

Tabela 4 – Combinações (substratos: adesivos: revestimento) caracterizadas no presente trabalho

Identificação da Amostra	Substrato			Hot melt			Revestimento		
	Tribu A-ABS	Tribu B-ABS	C3 PP +16%T	PU-A	PU-B	C Poliiolefina	PVC	Tecido-EPU	Tecido-EPE
ABS/PU/PVC	X			X			X		
ABS/PU/Tecido-EPU		X			X			X	
PP/POL/Tecido-PE			X			X			X

Selecionando a amostra **ABS/PU/PVC** para exemplificação da leitura da tabela, constata-se que esta amostra combina um substrato em ABS (a peça Tribu A) com o hot melt PU-A e um revestimento em PVC.

## 3.2 Tecnologias de adesão

Na presente secção apresentar-se-ão as tecnologias utilizadas em meio industrial para promover a adesão do revestimento ao substrato, nomeadamente a tecnologia de laminação por vácuo ou termoformagem, e a tecnologia de “*Press Covering*”. Ambas utilizam o HMA para promover a adesão.

### 3.2.1 Tecnologia de Laminação por vácuo, ou termoformagem

Esta tecnologia é utilizada para revestir a peça Tribu A com revestimento de PVC usando o *hot melt* B.

Os HMA são aplicados no revestimento (PVC). O revestimento é fornecido em rolos à máquina de aplicação e HMA. A máquina (fornecida pela empresa Balti) é alimentada com *hot melt* por dois dispensadores de HMA, designados por *pre-melters*, que asseguram a fusão do *hot melt* sob a ação de uma resistência elétrica e de uma pressão de 6 bar.

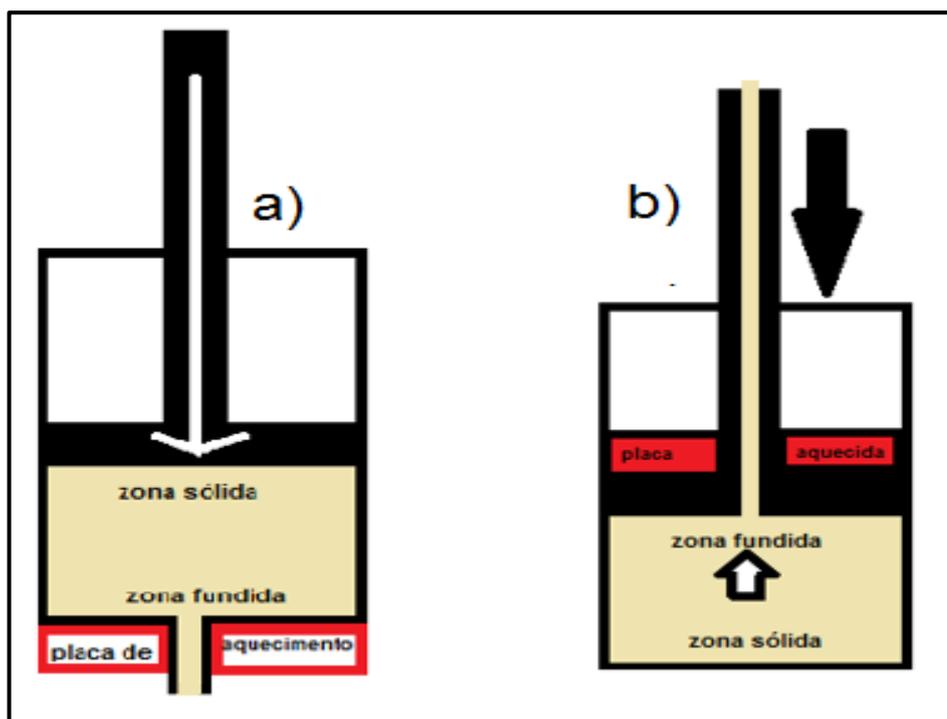


Figura 16 – Representação esquemática dos *pre-melters* que asseguram o fornecimento de hot melt fundido: a) Pre-melter usado no processo de laminação por vácuo e b) Pre-melter usado no processo de "press covering".

Os *pre-melters* são utilizados em ambas as tecnologias de aplicação de revestimentos, embora apresentem algumas diferenças entre si como é possível conferir na Figura 15. Os *pre-melters* são herméticos por forma a evitar a reação do *hot melt* com a humidade ambiente antes da sua aplicação. As condições operatórias (temperatura e pressão) dos *pre-melters* permitem um fluxo de *hot melt* com viscosidade apropriada através de tubagens herméticas e aquecidas até ao local de aplicação, isto é aos *roller-coaters* (ver Figura 17).

O *Roller Coater* é a máquina que aplica HMA sobre uma superfície, neste caso o revestimento (PVC ou Poliolefina). O HMA fornecido pelas tubagens é depositado entre dois rolos metálicos (rolo doseador e rolo dispensador) aquecidos a 150 °C por ação de óleo. Como se pode observar na figura 16 o rolo 1 é o rolo doseador e tem como função controlar a quantidade de HMA a ser aplicada. Quanto maior o afastamento entre rolo doseador e o rolo dispensador, maior quantidade de *hot melt* é aplicada no revestimento e vice-versa. O revestimento, fornecido pelo contra-rolo, entra em contacto com o rolo dispensador que roda a uma velocidade média de cinco m/min por forma a aplicar 100g de HMA por metro quadrado de revestimento. A distância entre o rolo dispensador e o rolo

doseador varia consoante a espessura do revestimento. Esta distância influencia a pressão do rolo dispensador sobre o revestimento e faz também variar a quantidade de HMA aplicada. O controlo dos parâmetros “distância entre os rolos doseador e dispensador” e “distância entre rolo dispensador e contra-rolo” é essencial para controlar o próprio processo. Estes parâmetros variam caso a caso, consoante o projeto/material.

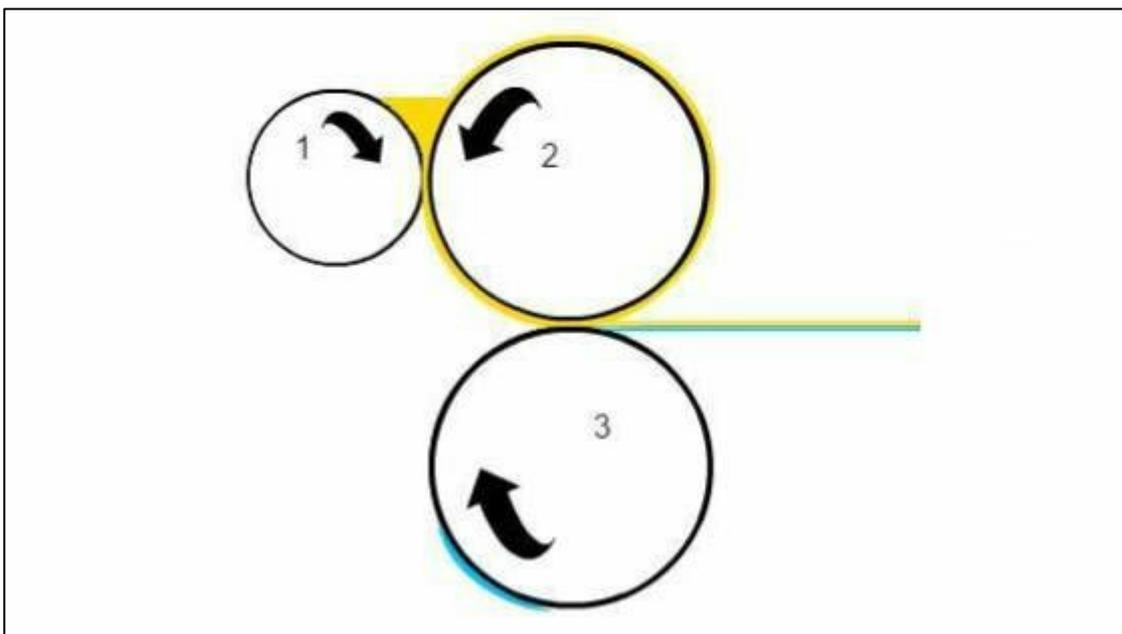


Figura 17- Representação esquemática de um *Roller Coater* : 1-Rolo doseador; 2- Rolo Dispensador; 3-Contra rolo; código de cores: amarelo - hot melt; azul - revestimento.

Logo que o HMA é aplicado num rolo de revestimento, e segundo um procedimento *first in, first out* (FIFO), a primeira zona de revestimento onde é aplicada o *hot melt* é também a primeira zona a ser inserida na máquina de termoformagem, de modo a não ultrapassar o tempo de cura do HMA. Durante o FIFO é possível detetar falhas de aplicação de *hot melt* através de um controlo visual: com a ajuda de luz ultravioleta que torna o *hot melt* fluorescente é possível inspecionar a uniformidade do HMA aplicado.

De seguida o rolo de revestimento com o *hot melt* aplicado é inserido na máquina de termoformagem (fornecida pela empresa FRIMO). Nesta máquina são colocadas duas peças em ABS (o substrato) sobre um suporte de alumínio (denominado por ferramenta) que tem a mesma forma das peças e que está munido de canais de vácuo. O suporte é revestido por Teflon para evitar posteriores contaminações de *hot melt* que possam originar defeitos. O facto de o Teflon ter um baixo coeficiente de atrito (entre 0.05 e 0.08 para o

Teflon™) minimiza a adesão de HMA à ferramenta e, conseqüentemente, evita contaminações. A superfície do substrato que contacta o revestimento tem textura e canais ligados a um sistema de vácuo, o que permite uma junção do revestimento e do substrato assistida por vácuo.

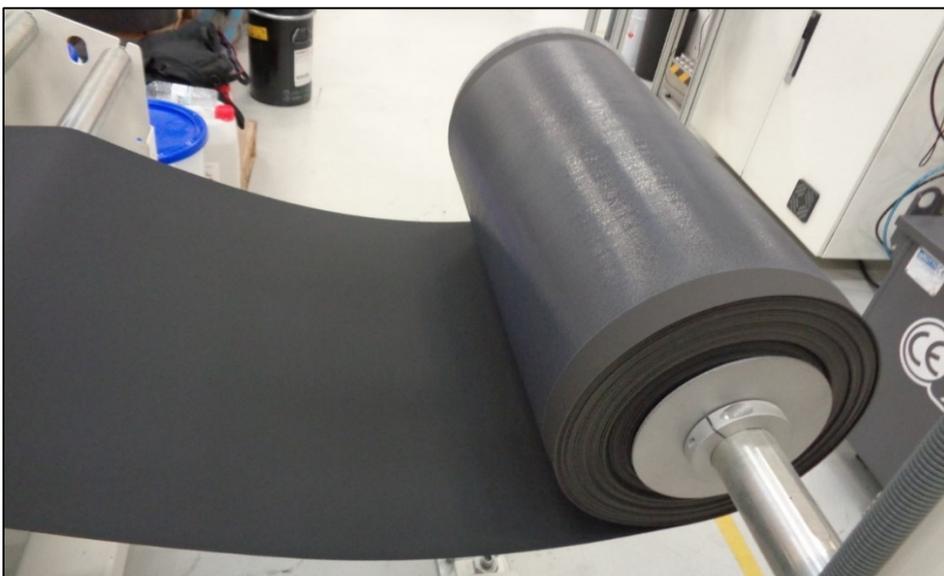


Figura 18 - Revestimento com hot melt aplicado, pronto para ser utilizado na laminação por vácuo.

Logo que fornecido à máquina, o rolo de revestimento é conduzido por um sistema de correntes até à posição correta, avançando então um conjunto de diferentes resistências elétricas que se posicionam entre a ferramenta e o rolo, e que aquecem o revestimento (posicionado superiormente) a 120°C para permitir a fusão o HMA bem como o substrato, a 160°C, durante 50 segundos. Terminado o ciclo de aquecimento, as resistências recuam e a ferramenta sobe e encosta ao revestimento. A junção das partes é assegurada pelos canais de vácuo. De seguida, o revestimento é cortado por lâminas que delineam o perímetro do substrato, acrescentado por uma certa margem para posterior rebordagem. Assim que o revestimento é cortado, a ferramenta de alumínio arrefece graças a um sistema de água de arrefecimento, de forma a solidificar o HMA. O tempo de arrefecimento é de 21 segundos. A máquina de termoformagem tem a particularidade de completar um ciclo enquanto os operadores alimentam a máquina com novas peças e retiram as já revestidas. O tempo de ciclo para um par de peças (esquerda e direita) é de 56 segundos.

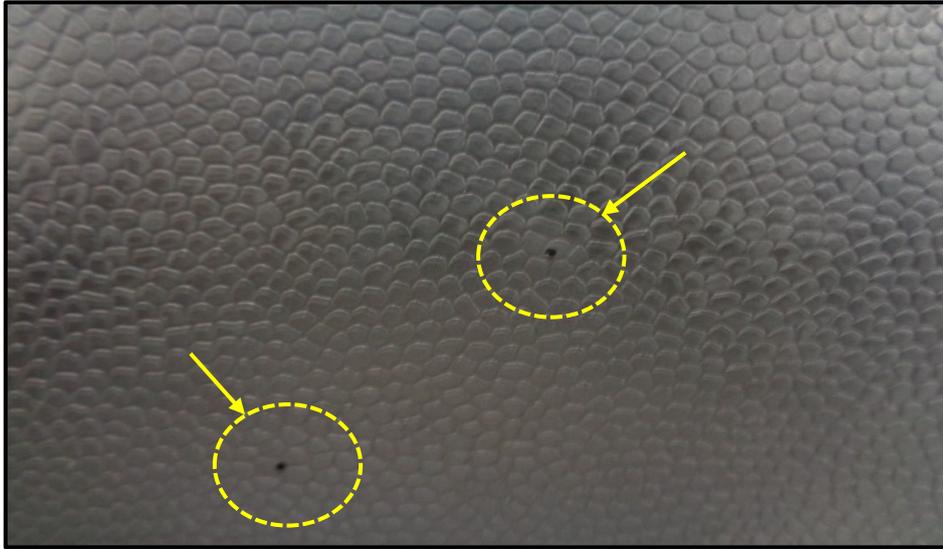


Figura 19 - Peça Tribu A onde são visíveis as aberturas dos canais de vácuo à superfície da peça

A tecnologia para execução da rebordagem é também fornecida pela empresa FRIMO, e destina-se ao acabamento das peças à saída da termoformagem. A rebordagem, como anteriormente explicado, é o processo pelo qual o excesso de revestimento é dobrado sobre a parte exterior da peça por forma a torná-lo invisível, assegurando à peça uma aparência cuidada, em que a parte visível está perfeita e completamente revestida. Este processo é totalmente automático. Para fundir novamente o HMA, este é aquecido com ar quente a 130°C e pressionado a 6 bar por prensas pneumáticas que asseguram o acabamento na parte não visível da peça. O HMA é seguidamente arrefecido durante 25 segundos enquanto pressionado para promover a adesão entre substrato e revestimento. Esta é uma tecnologia muito sensível devido à quantidade e precisão de movimentos que é necessário efetuar para concretizar os acabamentos numa geometria difícil como é a do substrato. Esta tecnologia exige ferramentas diferentes para modelos de substratos diferentes.

### 3.2.2 Tecnologia de *Press Covering* ou prensagem

A tecnologia de *press covering* é inteiramente fornecida pela empresa PERSICO, SPa. O HMA é fundido em dois *pre melters* (ver ilustração da Figura 16) que, sob a ação de uma pressão de 6 bar e através de tubagens herméticas alimentam os *roller-coaters* esquematizados na figura 16. Neste sistema o HMA é aplicado sobre os formatos através

da passagem pelo rolo dispensador como se ilustra na Figura 20.a). Os formatos já com cola são colocados na base da prensa (Figura 20.b). Esta tecnologia dispõe de dois tipos de prensa: com ativação e sem ativação. A diferença entre elas reside na existência de lâmpadas de infravermelhos, no caso da prensa com ativação, que aquecem a peça e o HMA a 120°C para o fundir de novo, possibilitando a ocorrência de adesão aquando da junção de componentes. A utilização da prensa com ativação e sem ativação difere consoante o *open time* do *hot melt*. O *open time* dos diferentes HMA define a necessidade de reativação ou não na prensagem. Se o *open time* for demasiado curto, ou seja, o HMA se apresentar no estado fundido durante tempo insuficiente para se proceder à prensagem, será necessária reativação dos mesmos através de lâmpadas de infravermelhos. Caso contrário, se o HMA apresentar um *open time* elevado que permita que o formato seja pressionado contra o substrato enquanto o HMA se mantém no estado fundido, a reativação não será necessária. Esta reativação só é possível se o HMA estiver num estado prematuro da cura.

A complexidade dos substratos nestas prensas é reduzida e os movimentos para a rebordagem são realizados na prensa sem a necessidade de novo equipamento.

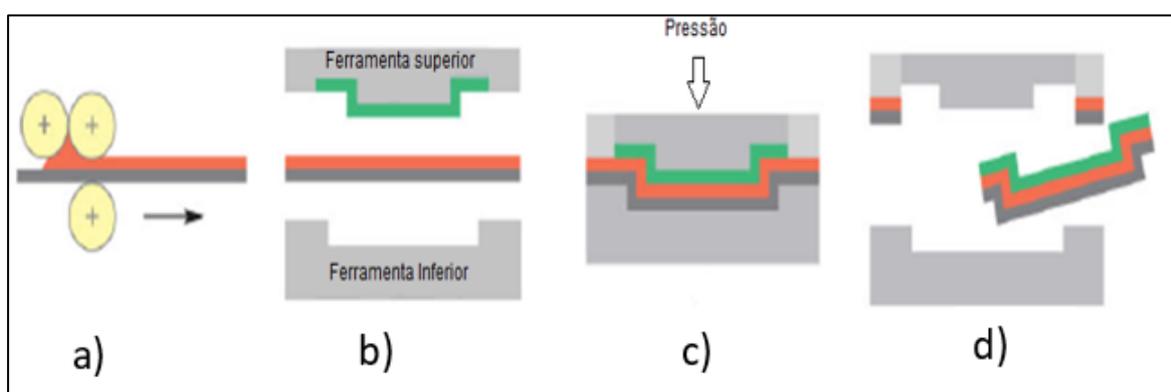


Figura 20 - Representação esquemática do processo de *press covering*. Código de cores: Laranja- HMA; Cinzento- Revestimento; Verde- Substrato

### 3.3 Metodologias de controlo de processo em contexto industrial

Como já referido anteriormente, o trabalho realizado tem como objetivo o controlo do processo de aplicação de revestimentos por forma a identificar e prevenir causas de futuras “não conformidades”, permitindo uma atuação célere e eficaz em ambiente fabril. Para tal foi necessário compreender o processo, identificar as variáveis operatórias, como

por exemplo temperaturas e pressões associadas às máquinas de revestimento que agora estão ao dispor da Simoldes – Plásticos, S.A., variáveis externas às máquinas e às quais o sistema de colagem está igualmente exposto, procurando compreender o seu impacto na adesão das peças.

Pelo facto de ser um processo muito recente e completamente novo na Simoldes – Plásticos, S.A. foi necessário proceder a um levantamento de todos os fatores que podem influenciar a perfeita colagem do revestimento ao substrato de forma a garantir que não ocorram “*não conformidades*”. O mapeamento de tais fatores permite definir claramente os parâmetros a controlar visando obter reprodutibilidade com qualidade. Classificaram-se os fatores de acordo com as seguintes três categorias: meio ambiente, matéria-prima e processo. Para efetuar este levantamento foi necessário interagir com pessoas provenientes das mais diversas áreas da fábrica, de forma a validar não só os fatores a controlar bem como o responsável das ações de controlo. Entre os vários fatores passíveis de serem associados à colagem dos vários componentes, no âmbito desta relatório de estágio optou-se por controlar a gramagem (gramas por m<sup>2</sup>) de HMA nos revestimentos (variável de processo) e proceder à monitorização da temperatura e humidade.

O controlo da gramagem na aplicação em rolo de forma justificou-se face à necessidade de se entenderem os problemas de adesão detetados nalgumas peças, tentando averiguar-se se a origem do problema estava na variabilidade da aplicação de HMA no mesmo rolo. Para testar a hipótese do problema da adesão resultar da variação de densidade e/ou espessura do rolo de revestimento ou da desafinação do *Roller Coater*, decidiu-se estudar a gramagem de HMA ao longo de vários rolos, recolhendo amostras em diferentes secções do rolo, nas partes laterais e centrais do rolo, na parte com e sem HMA. Para se proceder ao registo de gramagem utilizou-se o corta-amostras da Figura 22 para recolha das amostras por forma a garantir o mesmo tamanho de PVC (100 cm<sup>2</sup>) para todas as amostras, sem ocorrência de estiramento.

Pelo facto de os HMA serem reativos com a humidade do ar e serem sensíveis à temperatura, estas variáveis foram consideradas de importância crítica, justificando-se assim o interesse no seu controlo. Procedeu-se ao registo da temperatura e da humidade em 12 locais diferentes da fábrica, distribuídos de acordo com o ilustrado na Figura 22-A medição destas variáveis foi realizada com sensores de temperatura e de humidade (sensores digitais HTC-303A) e o respetivo registo realizou-se com periodicidade horária, durante todos os dias de funcionamento da unidade fabril, com o objetivo de identificar os locais da sua maior variabilidade. Os resultados assim registados visam a determinação dos momentos mais suscetíveis a variações de temperatura e humidade bem como a

determinação dos locais onde deverão ser instalados os futuros sensores para controlo automático de temperatura e humidade, contribuindo para a correta planificação daquela unidade fabril,

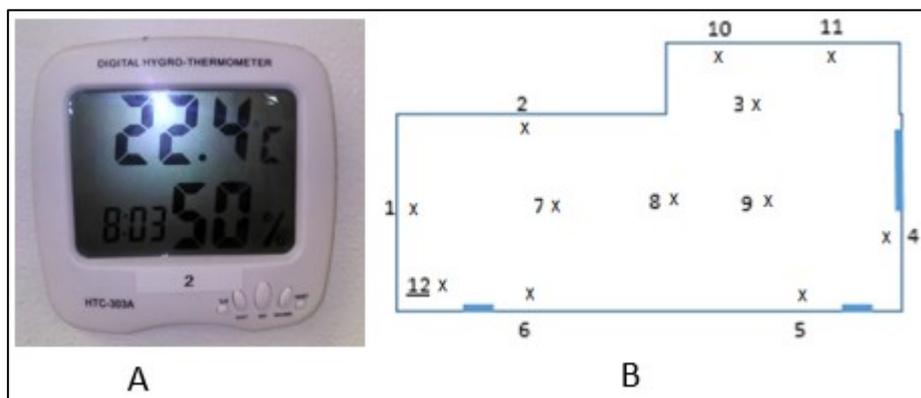


Figura 21- A-Dispositivo de leitura HTC-303; B-esquema do posicionamento (assinalados com x) dos mesmos na Unidade de revestimentos



Figura 22 - Corta-amostras e amostra de PVC

### 3.4 Tratamentos Superficiais

Perante problemas de adesividade derivados dos baixos valores de tensão superficial do substrato, inferiores aos valores recomendados pelo fornecedor ( $38\text{mNm}^{-1}$ ), encetaram-se vários tratamentos de superfície visando condicionar algumas das suas

características físicas e químicas, nomeadamente a energia específica de superfície ou tensão superficial.

A peça-alvo foi tratada nos pontos críticos onde a colagem do revestimento à peça não se revelou satisfatória. A Figura 23 ilustra o caso da peça tribu A e os oito pontos críticos da mesma onde foi detetada fraca adesão

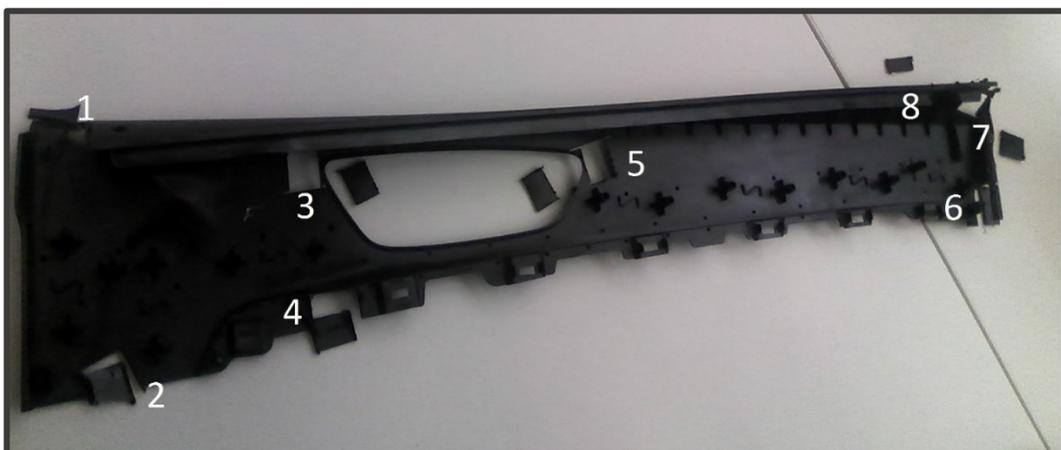


Figura 23 - Peça Tribu A em que se assinalam os pontos (1 a 8) onde foram detetados problemas de colagem. Os pontos 1 a 8 são também os locais alvo de tratamentos de superfície.

As peças sujeitas aos vários ensaios de tratamento superficial foram produzidas nas mesmas condições de injeção. Os tratamentos superficiais realizados no contexto do presente estudo foram os seguintes: tratamento por plasma (Peça P), flamagem (Peça F) e limpeza com álcool isopropílico (Peça L). Seguidamente descrevem-se os diferentes tratamentos superficiais atrás mencionados.

#### 3.4.1. Tratamento superficial com plasma

O substrato Tribu A foi sujeito a tratamento com plasma. Neste ensaio usou-se o equipamento emissor de plasma Arcojet PG Plasma Device. Os oito pontos críticos da peça tribu A identificados na Figura 23 estiveram expostos ao plasma emitido pelo equipamento, assim como a área envolvente dos mesmos. Para que todos os pontos críticos recebessem tratamento superficial com plasma, o ensaio foi realizado manualmente.

##### 3.4.1.2 Tratamento superficial com chama

O substrato da peça em estudo, Tribu A, foi sujeita a tratamento superficial com chama. Este tratamento consistiu na aplicação de chama através de um maçarico alimentado a gás butano. A chama esteve em contacto com o substrato em todos os pontos

críticos da peça, bem como com a respetiva área envolvente. Este processo foi conduzido manualmente, controlando com especial atenção o tempo de aplicação (tempos elevados num mesmo local, superiores a 2s, podem degradar o ABS).

#### 3.4.1.3 Limpeza com álcool isopropílico

A peça de ABS correspondente ao substrato Tribu A foi limpa com álcool isopropílico (álcool puro). Procedeu-se à limpeza com papel de limpeza embebido em álcool, com movimentos rotativos, em todos os pontos críticos da peça.

### 3.5 Técnicas Experimentais de Caracterização

De forma a avaliar os efeitos dos tratamentos superficiais da peça Tribu A nas características da superfície tratada, determinaram-se valores de ângulo de contacto e efetuaram-se medições de rugosidade nos oito pontos críticos.

#### 3.5.1 Medição do ângulo de contacto pelo método gota Sésil

A medição do ângulo de contacto foi efetuada de acordo com o método da gota Sésil. Este método baseia-se na deposição de uma gota sob uma superfície plana. Calcula-se o ângulo de contacto entrando em linha de conta com a tangente à superfície da gota e a superfície plana [9].

Usando uma serra elétrica, foram retiradas amostras das peças submetidas a tratamento superficial (peças P, F, L e N), em cada um dos oito pontos críticos, tentando garantir uma secção plana.

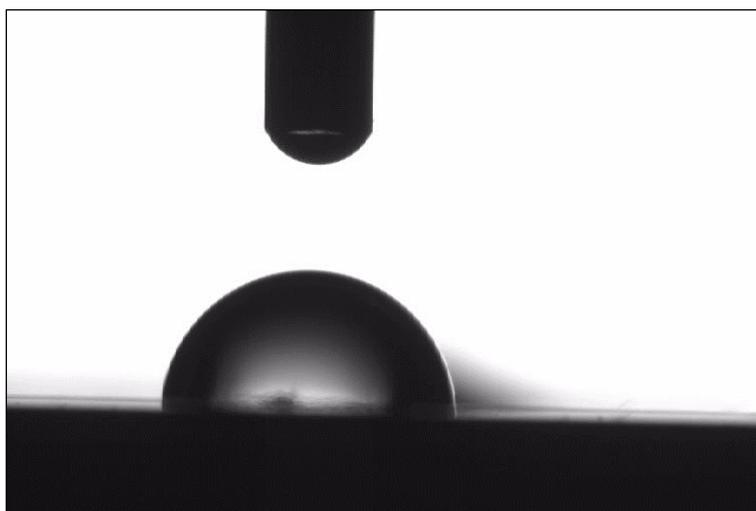


Figura 24 – Fotografia da gota depositada sobre a peça N do substrato Tribu A (do método de gota Sésil)

A deposição da gota nas amostras foi feita com a ajuda de uma seringa de precisão de  $2\mu\text{L}$  e aplicando gotas de  $6\mu\text{L}$ . Para cada amostra foram realizadas 3 deposições, i.e. 3 medições. O ângulo determinado para cada peça é uma média das 3 medições. O registo dos resultados foi garantido pela câmara Kino modelo SL200HT com um *frame rate* de 78 frames por segundo. De seguida as imagens foram tratadas com o *software* “ImageJ” como se ilustra na Figura 25, por forma a calcular-se o ângulo de contacto de cada gota. Com o *software* Image J é possível criar tangentes á gota na zona de contacto com a superfície do substrato e assim avaliar o ângulo de contacto.

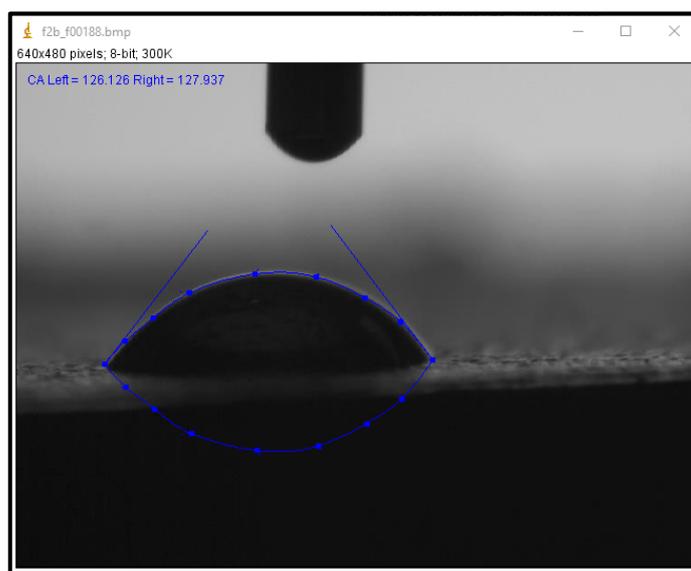


Figura 25 - Determinação do ângulo de contato numa peça flamejada com recurso ao *software* image J, através do traçado das tangentes à superfície da gota no ponto de contacto com a superfície do substrato.

### 3.5.2 Medição de rugosidade

A rugosidade de uma superfície pode ser definida como o “conjunto de desvios microgeométricos, caracterizado pelas pequenas saliências e reentrâncias presentes numa superfície” [rugosímetro]. A rugosidade pode ser quantificada pelo rugosímetro. Utilizou-se o rugosímetro Hommel Tester T1000 que utiliza uma agulha muito sensível para percorrer a superfície e detetar os valores da rugosidade máxima e média da secção em análise.

Mediu-se a rugosidade nas peças submetidas aos vários tratamentos, em cada um dos pontos críticos já referidos.

### 3.5.3. Teste de arrancamento

O teste de arrancamento é utilizado para quantificar a qualidade da adesão de um revestimento a um substrato. Este teste consiste no arrancamento do revestimento de um substrato e na quantificação da força necessária ao arrancamento. A força registada é tanto mais elevada quanto mais forte for a adesão. Este teste foi efetuado em peças em que se variou a gramagem de HMA, o tempo de aplicação do HMA e o tratamento superficial do substrato.

A variação da gramagem de HMA A foi conseguida por manipulação da distância entre o rolo doseador e o rolo dispensador do *roller coater*. Variou-se também o tempo de aplicação do HMA (tempo que medeia a aplicação do HMA no revestimento e o momento da prensagem) e testaram-se amostras que foram previamente sujeitas a tratamento superficial com plasma. A Tabela 5 sumariza as condições que presidiram à preparação das várias amostras.

Tabela 5 Condições de preparação das amostras PP/POL/Tecido-PE para ensaios de caracterização.

Identificação das amostras de PP/POL/Tecido-PE	Quantidade de HMA (g)	Temperatura (°C)	Tempo de aplicação (s)	Plasma	Distância entre rolos 1 e 2 (mm)
A12	12.8	150	30	Não	0.15
A1	1.4	150	30	Não	0.06
A100S	4	150	100	Não	0.09
A300S	4	150	300	Não	0.09
AP	4	150	30	Sim	0.09
AN	4	150	30	Não	0.09

No contexto da utilização de HMA B no revestimento ABS/PU/Tecido.PU seguiu-se o mesmo procedimento na preparação de amostras, embora usando valores diferentes das diversas variáveis como se ilustra na Tabela 6.

Tabela 6 Condições de preparação das amostras ABS/PU/Tecido.PU para ensaios de caracterização.

Identificação das amostras de ABS/PU/Tecido.PU	Quantidade de HMA (g)	Temperatura (°C)	Tempo de aplicação (s)	Plasma	Distância entre rolo 1 e 2 (mm)
B20	20.6	150	30	Não	0.21
B	6	150	30	Não	0.07
B100S	12	150	100	Não	0.10
B300S	12	150	300	Não	0.10
BP	12	150	30	Sim	0.10
BN	12	150	30	Não	0.10

As amostras de PP/POL/Tecido-PE foram testadas segundo a Norma 1485 PSA para arrancamento. O tamanho de amostra sujeita a teste do arrancamento foi de 30 mm x 70mm. Usou-se a montagem experimental ilustrada na Figura 24 para o teste de arrancamento, com uma velocidade de arrancamento de 100mm/min. A amostra foi colocada nas calhas assinaladas na fotografia A com o número 2 enquanto o revestimento foi tracionado através do maxilar superior assinalado com o número 3 na fotografia A e descrito no esquema B da Figura 26.

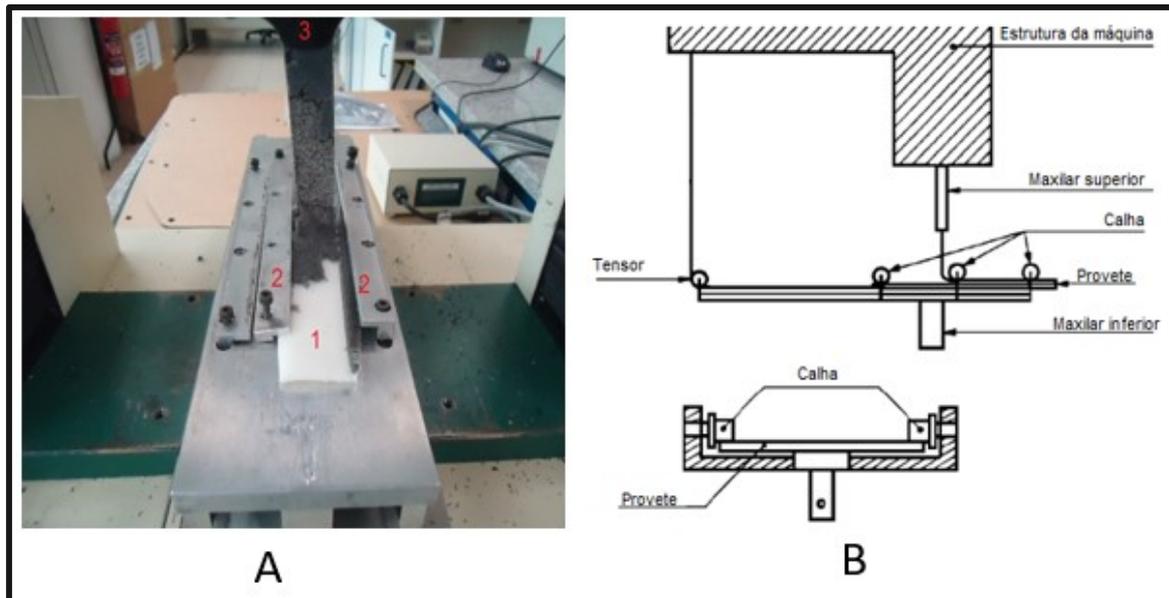


Figura 26 - Montagem experimental (fotografia (A) e esquema (B)) usado no teste de arrancamento segundo a Norma 1485 PSA: 1- provete; 2-calha; 3-maxilar superior e respetiva representação esquemática [Norma 1485 PSA]

As amostras da peça ABS/PU/Tecido.PU para os testes de arrancamento foram preparadas com 50mm x 100mm e os ensaios conduzidos segundo a norma PV 2034. A norma utilizada neste caso foi diferente da usada nos ensaios com a peça PP/POL/Tecido-PE devido ao formato da amostra. O ensaio foi conduzido experimentalmente como esquematizado na Figura 27, com uma velocidade de arrancamento de 100mm/min.

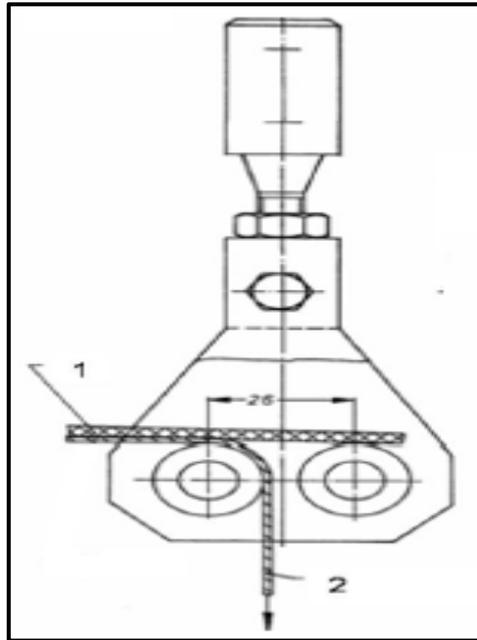


Figura 27 - Representação esquemática do ensaio de arrancamento segundo a Norma PV 2034. 1- Substrato; 2 revestimento [35]

Todos os ensaios de arrancamento foram realizados com a máquina universal de ensaios H10KS da Hounsfield.



## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Sendo a unidade de revestimento uma secção nova na Simoldes – Plásticos, S.A, e pretendendo-se o controlo da mesma nas suas várias vertentes (materiais, processos e ambiente fabril), colocou-se a necessidade de proceder ao levantamento de todas as variáveis que afetam o desempenho da unidade e que se refletem na qualidade da adesão. As referidas variáveis foram identificadas e foram propostas medidas para a sua monitorização e controlo.

Foram também identificados, durante o estágio, problemas de adesão, tendo-se eleito alguns deles como casos de estudo que foram aprofundados visando um melhor conhecimento do processo de adesão que pudesse contribuir para o controlo e otimização da nova Unidade de Revestimentos.

### **4.1 Mapeamento de variáveis e controlo do processo**

Nas secções que se seguem identificam-se e analisam-se os efeitos das diferentes variáveis, propondo-se medidas corretivas ou de prevenção cuja implementação contribuirá para controlo da unidade de revestimento. Serão tidas em conta variáveis que dizem respeito ao meio ambiente de trabalho, variáveis que refletem características dos materiais envolvidos nos processos de adesão e variáveis que se referem à tecnologia usada.

#### **4.1.1 Variáveis do meio ambiente e medidas de prevenção/correção**

Na Tabela 7 apresentam-se os resultados do mapeamento das variáveis associadas ao meio ambiente da unidade de revestimento industrial e que, de forma direta ou indireta, afetam o processo de adesão.

Tabela 7 Variáveis do meio ambiente da Unidade de Revestimentos que afetam o processo de adesão

Variáveis do meio ambiente	
1	Temperatura
2	Humidade relativa
3	Condição de iluminação da nave
4	Estado de limpeza da nave

A temperatura e humidade ambiente (variáveis 1 e 2 da tabela 7) desempenham papéis fundamentais: valores elevados de humidade aceleram a cura dos HMA e valores elevados de temperatura aumentam o *open time*, respetivamente ao passo que variações de humidade e temperatura no sentido inverso induzem efeitos contrários. Tais variações não são comportáveis por um processo que se deseja altamente controlado. O facto de a unidade ser climatizada por ar condicionado implica a existência de um teto falso que afeta o estado de iluminação da nave (variável 3), ao mesmo tempo impossibilita perceber se as janelas estão abertas ou não, já que estas não se encontram visíveis. O estado de limpeza dos acrílicos do teto bem como do teto falso (variável 4 da Tabela 7) são também variáveis relevantes pois podem comprometer a qualidade da iluminação do espaço (variável 3) necessária à eficiente deteção dos defeitos na aplicação de HMA. O estado de limpeza da nave onde está instalada a unidade de revestimento bem como de toda a maquinaria (variável 4 da Tabela 7) é um fator essencial para que não ocorram contaminações do HMA por poeiras ou resíduos, pois qualquer partícula numa superfície de HMA é um ponto onde o revestimento não irá aderir ao substrato.

Na Tabela 8 apresenta-se uma proposta de um conjunto de medidas que irão ser testadas (e respetiva periodicidade) que visam a prevenção dos efeitos negativos das variáveis assinaladas na Tabela 7, com o objetivo de contribuir para o controlo do meio ambiente da unidade de revestimento.

Todas estas medidas serão realizadas com uma periodicidade, a testar, definida em função da prioridade e da influência de cada variável na Unidade de Revestimentos.

Tabela 8 – Proposta de medidas de controlo das variáveis do meio ambiente da unidade de revestimento e periodicidade de concretização das mesmas.

Categoria Da variável	Medidas de controlo de variáveis do meio ambiente	Variável	Periodicidade
Meio Ambiente	Confirmação do correto funcionamento do comando da porta grande	1, 2	2 vezes ano
	Confirmação das calafetagens das portas	1, 2	2 vezes ano
	Confirmação do correto funcionamento da abertura das janelas assim como do sistema luminoso de alerta	1,2	2 vezes ano
	Verificação e reparação das vedações das condutas do ar condicionado	1,2	2 vezes ano
	Confirmação da posição correta das placas de isolamento do teto falso	1,2	2 vezes ano
	Limpeza dos acrílicos do teto	3	1 vez ano
	Verificação do telhado e a sua estanquicidade	1,2	2 vezes ano
	Limpeza de todos os equipamentos	3	2 vezes ano
	Limpeza geral à nave	3	2 vezes ano
	Registo de temperatura e humidade em locais identificados (12 pontos)	1,2	1 vez hora
	Controlo automático de temperatura	1	Permanentemente
	Controlo automático de humidade	2	Permanentemente

#### 4.1.2 Variáveis associadas aos materiais e medidas de prevenção/correção

Aos componentes que são utilizados na Unidade de Revestimentos estão subjacentes variáveis que podem influenciar no processo de adesão. O levantamento das variáveis associadas aos componentes (substratos, HMA e revestimentos) está descrito na tabela 9.

Tabela 9- Variáveis associadas aos materiais (substratos e revestimentos) que afetam os processos de adesão

<b>Variáveis associadas aos materiais usados nos processos de adesão</b>	
<b>1</b>	Teor de humidade dos revestimentos
<b>2</b>	Tensão superficial dos substratos
<b>3</b>	Dimensão dos substratos
<b>4</b>	Defeitos de injeção das peças
<b>5</b>	Planicidade dos formatos
<b>6</b>	Defeitos dos rolos de revestimento
<b>7</b>	Dimensão dos rolos de revestimento
<b>8</b>	Acabamento dos formatos

Os componentes em análise são o substrato, o HMA e o revestimento. Estes componentes são normalmente armazenados no armazém da Simoldes Plásticos S.A., onde ficam expostos às condições atmosféricas. O teor de humidade (variável 1 da Tabela 9) é um fator a ter em conta, particularmente no caso dos PVC, que estão armazenados durante períodos de tempo mais longos, uma vez que a humidade presente na superfície do revestimento inibe a adesão do HMA. A prevenção de problemas derivados da humidade dos PVC pode ser conseguida com a sua climatização durante 48 horas na unidade de revestimentos. A adoção de um *software* (*software* Xpert) que só permite a produção de rolos climatizados, poderá garantir que os rolos não apresentem humidade à superfície. Estas medidas, que irão ser testadas, (e sua periodicidade) figuram entre o conjunto de recomendações listadas na Tabela 10 para prevenir ou corrigir os efeitos das variáveis associadas aos componentes.

Os substratos usados na unidade de revestimento são produzidos por injeção. No processo de injeção são normalmente usadas substâncias na formulação do plástico (desmoldantes) e no molde (silicones) que visam facilitar a etapa de desmoldagem. Estas substâncias, quando presentes na superfície dos substratos, comportam-se como “*gorduras*” e alteram a tensão superficial do substrato (variável 2) influenciando negativamente a adesão do revestimento ao substrato. O seu uso deve ser evitado ou, se estritamente necessário, deve garantir-se que a peça apresente uma superfície totalmente isenta deste tipo de substâncias. Na Tabela 10 apresenta-se uma proposta de medidas que visam acautelar estes aspetos.

As coordenadas dimensionais das peças (variáveis 3 a 5, Tabela 10) têm também uma importância decisiva uma vez que todas as máquinas estão milimetricamente calibradas e qualquer desvio nessas coordenadas (dimensões da peça, e abertura dos furos de vácuo dos substratos) pode causar uma prensagem deficiente da peça contra o substrato no caso do “*press covering*” e adesão deficiente por falta de vácuo na termoformagem, assim como empenos em ambos os casos. As ações preventivas e/ou corretivas da sua variabilidade são apresentadas na Tabela 10.

Os defeitos e dimensões dos rolos de revestimento (variáveis 6 e 7) são variáveis a ter em conta para conferir o bom funcionamento da máquina de laminação por vácuo. Pois esta pode desperdiçar PVC ou ainda produzir peças com defeitos que não tenham sido assinalados pelo fornecedor de PVC.

O acabamento dos formatos (variável 8) é um parâmetro que também necessita de ser controlado pois os formatos apresentam por vezes esfiapados; estes pequenos fios que saem do formato acumulam-se no HMA presente nos rolos, contaminando os rolos com impurezas que podem comprometer a uniformidade de distribuição do *hot melt*. A antecipação da solução deste problema pode ser conseguida por inspeção prévia do formato tal como se preconiza na Tabela 9.

Tabela 10- Proposta de medidas de controlo das variáveis associadas aos componentes usados nos processos de adesão e periodicidade das mesmas

Categoria	Medidas de controlo de Processo	Variável	Periodicidade
Componentes usados no processo de adesão	Confirmação no Xpert das 48h de permanência do PVC e cola base solvente na UR antes da utilização	1	Sempre
	Avaliação da tensão superficial em componentes de Poliuretanos e/ou Semiacabados	2	No arranque de produção e na mudança de lote no tratamento superficial (peças plásticas)
		2	Na receção de materiais (peças/componentes de PUR)
		2	No arranque de injeção (peças plásticas que não levam tratamento superficial posterior)
	Controlo dimensional de peças	3	No arranque da injeção
	Garantir ausência de rebarbas de poliuretano e plástico	4	Na injeção (peças plásticas) /receção (peças com PUR)
	Verificação da planicidade, cor, orientação e espessura dos formatos de tecido/PVC/alcântara/TEP	5	Na receção de materiais
	Verificação da dimensão dos furos de vácuo das peças de termoformagem	3	No final de produção (injeção)
	Garantir que o número máximo de defeitos num rolo de 100 metros de PVC não é superior a 4	6	Por lote
	Confirmação do comprimento do rolo na BALTI	7	1 vez semana
	Confirmação do número de peças produzidas por rolo de PVC	7	1 vez semana
	Inspeção de presença de esfiapados	8	Por lote

No contexto do presente estágio, a gramagem ( $\text{g/m}^2$ ) de *hot melt* foi um dos parâmetros que mereceu uma particular atenção por ser uma variável de peso no contexto do processo de adesão. Por conseguinte a aplicação de *hot melt* no rolo foi estudada ao longo de diferentes rolos, pois esta tem de ser uniforme, devendo apresentar valores compreendidos entre  $90\text{g.m}^{-2}$  e  $120\text{g.m}^{-2}$  de forma a garantir boa adesivagem. Um dos problemas identificados foi a variabilidade da quantidade de *hot melt* ao longo do rolo. Observou-se também que a espessura de rolo de revestimento não é constante, variando consoante a posição no rolo (esquerdo ou direito), o que pode influenciar a gramagem de HMA aplicada. Diferentes espessuras e/ou densidades de revestimento implicam diferentes alturas para o rolo doseador. O peso da amostra foi utilizado como indicador para a densidade de revestimento

No sentido de esclarecer uma eventual correlação entre gramagem e espessura de rolo, mediram-se e avaliaram-se estes dois parâmetros. Avaliou-se a espessura e densidade do rolo, usando um processo de amostragem (30 rolos). O revestimento escolhido para a amostragem foi o PVC. Na Figura 28 ilustra-se a variação da massa de amostras do revestimento PVC retiradas de diferentes pontos do rolo, i.e. do lado esquerdo, do centro e do lado direito do rolo. Observa-se que a massa de amostra (do rolo de PVC) varia entre 10,5g e 11,1g, dependendo do rolo usado na amostragem. Esta variação nunca é superior a 1g e não evidencia qualquer padrão que possa relacioná-la com o ponto do rolo de PVC (centro, lado direito ou esquerdo) usado na amostragem. A variação da massa da amostra parece refletir diferenças na densidade ou espessura do revestimento.

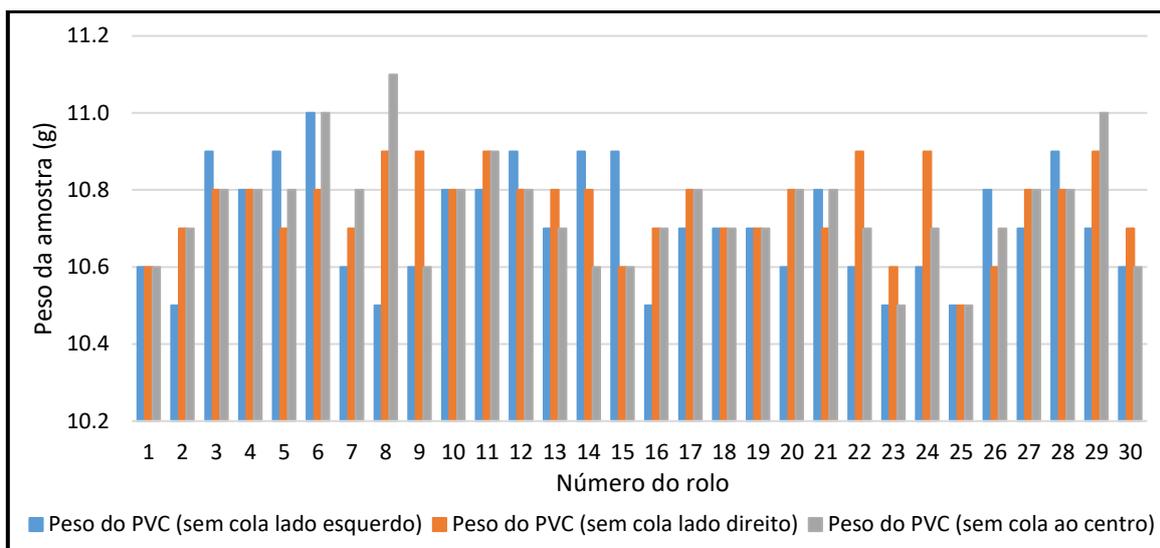


Figura 28 – Variação da massa de amostra de revestimento de PVC (área da amostra =100 cm<sup>2</sup>) numa amostra de 30 rolos. As amostras de PVC forma retiradas do centro, do lado esquerdo e do lado direito do rolo.

Nas Figuras 29 a 31, apresentam-se as variações de massa de *hot melt* depositada sobre amostras de revestimento de PVC retiradas de diferentes pontos do rolo. Pode observar-se que, a variação de massa de HMA não evidencia uma relação clara com a variação de massa do revestimento PVC, independentemente do ponto do rolo usado na preparação da amostra, i.e. lado esquerdo (Figura 29), lado direito (Figura 30) ou centro (Figura 31), não se podendo identificar uma influência da posição da amostragem do rolo na dispersão de valores de gramagem de HMA.

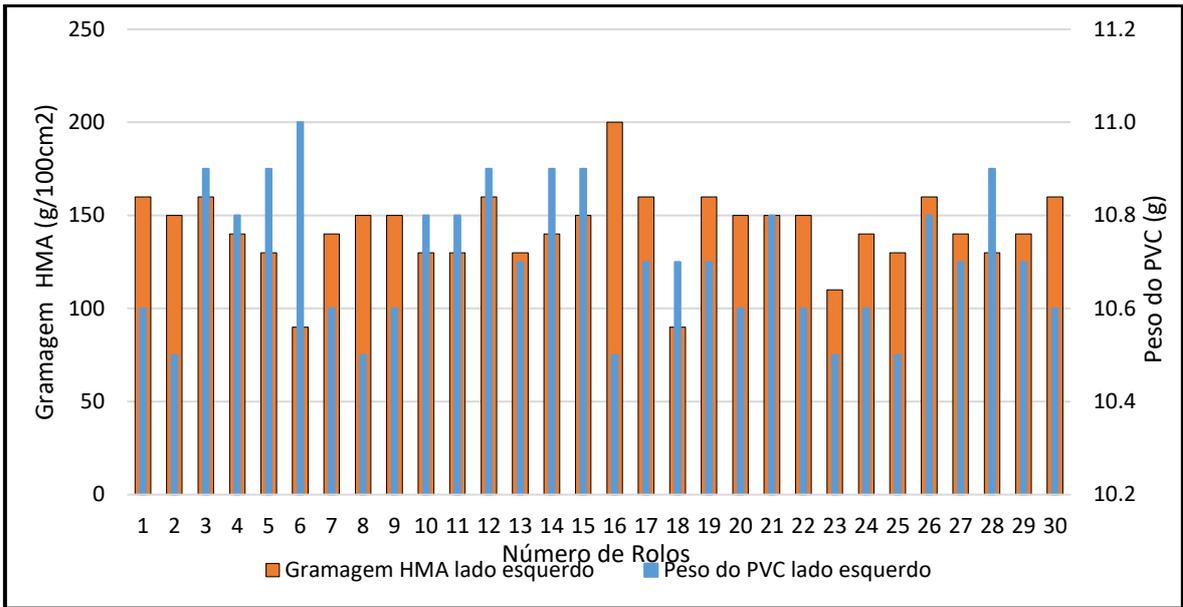


Figura 29- Variação de gramagem de HMA e da massa de revestimento PVC retirado do lado esquerdo do rolo, numa amostra de 30 rolos.

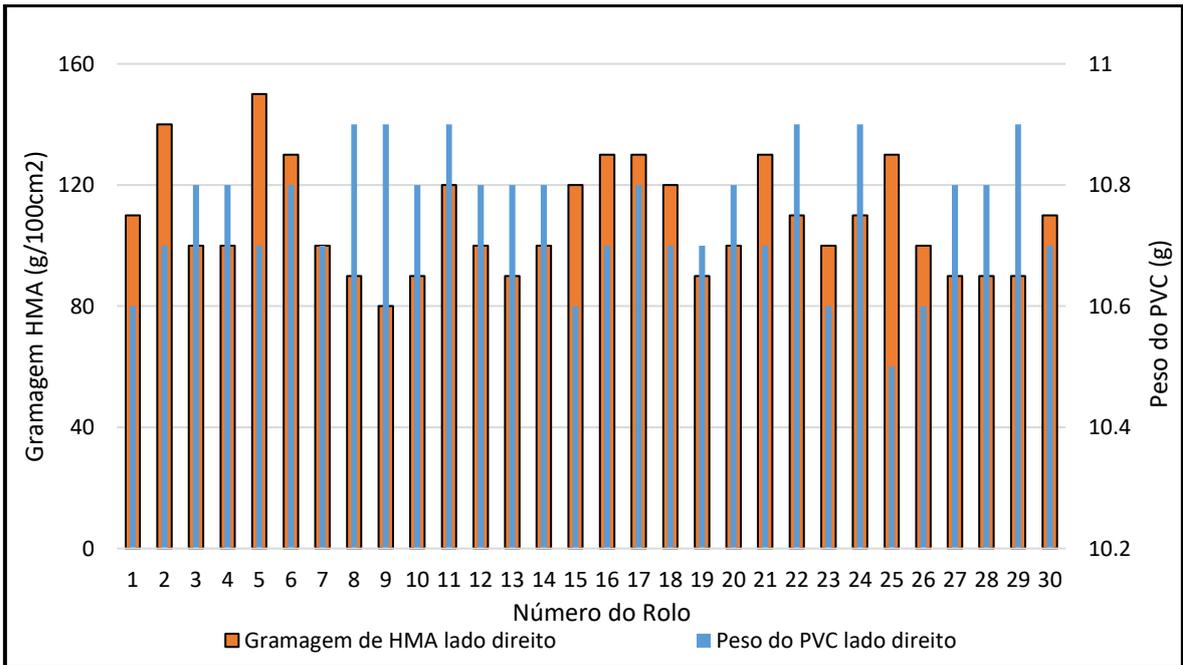


Figura 30 - Variação de gramagem de HMA e da massa de revestimento PVC retirado do lado direito do rolo, numa amostra de 30 rolos.

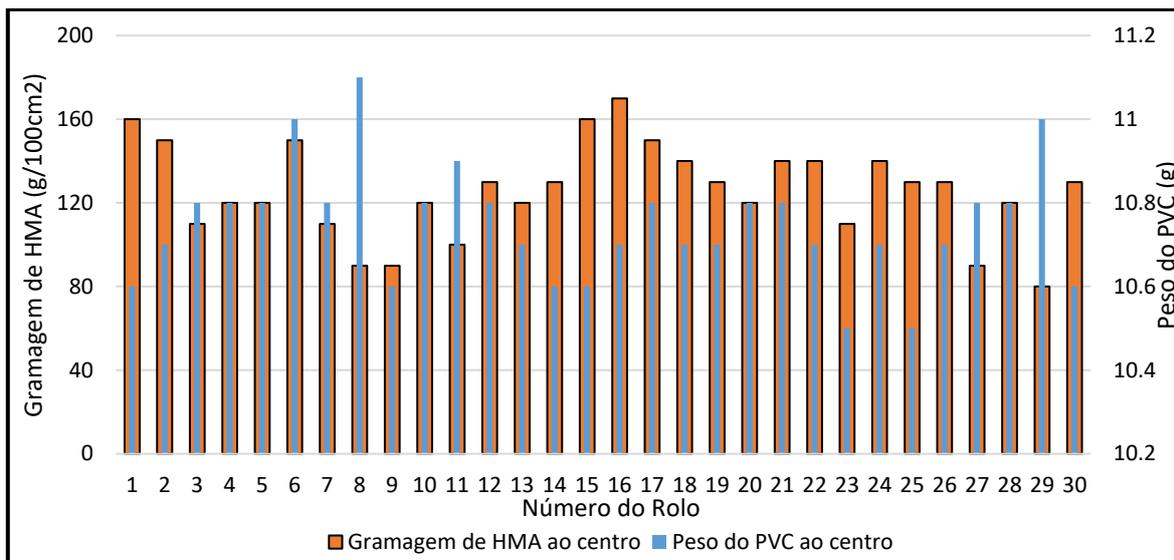


Figura 31 - Variação de gramagem de HMA e da massa de revestimento PVC retirado da parte central do rolo, numa amostra de 30 rolos.

Este estudo permitiu concluir que a variação de gramagem do *hot melt* não é condicionada pelas variações de espessura do rolo de revestimento nem pela posição do rolo onde o hot melt é depositado. A afinação da máquina é uma causa possível para o problema em questão, embora a incorreta limpeza dos rolos também possa causar diferentes gramagens ao longo do rolo: uma limpeza deficiente do *roller coater* pode explicar a presença de detritos de HMA ou impurezas que influenciam a homogeneidade de HMA no rolo dispensador e consequentemente a gramagem aplicada. Note-se também que gramagens excessivas (superiores a 120g/m<sup>2</sup>) representam também gastos desnecessários que penalizam a empresa e que podem ser evitados. Seria interessante num caso futuro estudar estas duas variáveis (limpeza e afinação de máquina) para perceber a disparidades de gramagem num mesmo rolo.

#### 4.1.3 Variáveis operatórias e medidas de prevenção/correção

Na Tabela 11 apresenta-se a listagem das variáveis operatórias que têm impacto na qualidade do processo de adesão.

Tabela 11 - Variáveis operatórias que afetam o processo de adesão

<b>Variáveis operatórias</b>	
1	Parâmetros mecânicos e de programação das máquinas
2	Gramagem
3	Tempo de aplicação de HMA
4	Temperatura de aplicação de HMA
5	Degradação de HMA

No processo de revestimento é necessário controlar os parâmetros de todas as máquinas para cada referência de peça (variável 1) por forma a não aplicar quantidades de HMA que não correspondem à referência em causa. A seleção de amostras para ensaios climáticos depois de revestidas é essencial para cumprir os requisitos dos clientes, dessa forma está assegurado que as variáveis operatórias de 1 a 5 estão a ser cumpridas. A confirmação de gramagem, (variável 2) é determinante para saber se a aplicação de HMA é uniforme, e não superior ou inferior ao indicado pelos fornecedores.

Saber se o tempo de aplicação de *hot melt* está dentro dos parâmetros ou se já foi ultrapassado devido ao tempo de cura, pode originar um lote de centenas de peças não conformes (variável 3). A validação de componentes para cada referência é um sistema implementado que evita erros humanos e que é essencial para que não sejam trocados componentes de projetos diferentes, evitando que, por exemplo, sejam aplicados *hot melt* à base de poliolefina em peças de ABS (variável 1). Trimestralmente será inspecionado o ciclo de temperaturas na ferramenta de laminação por vácuo, com aplicação de termopares acoplado com sistema de leitura, Este sistema de leitura permite a análise dos valores das temperaturas ao longo de todo o ciclo de produção, possibilitando a identificação de desvios relativamente aos valores desejados (variáveis 1 e 4).

A limpeza dos rolos de ambos os *roller coaters* é bastante importante, pois o facto de ambos terem o rolo aquecido (rolo onde é aplicado *hot melt* fundido), ocasiona HMA degradada no rolo que não só corre o risco de ser aplicada, resultando em defeitos, como pode ficar retida na zona entre o rolo doseador e o rolo aplicador e inibir a aplicação uniforme do HMA no rolo ou substrato. É também essencial ter os rolos limpos para permitirem a transferência de calor a todo o *hot melt* e evitarem, por outro lado, a acumulação de impurezas do ar no *hot melt* (variável 5).

A refrigeração das ferramentas de alumínio onde ocorre a junção de todas as partes é assegurada por água, que circula no seu interior. A limpeza dos filtros de água é essencial para garantir que a água flua para a ferramenta e assegure a temperatura correta para o HMA solidificar (variável 1 e 4).

As tubagens que fazem a ligação dos *pre melters* aos *roller coaters* precisam de ser limpas quando se muda o tipo de *hot melt*, para evitar contaminações. Além de uma purga é utilizado um termoplástico de cor azul, denominado *cleaner*, para limpar as tubagens por arrasto do *hot melt* que deve ser retirado (variável 1).

Na Tabela 12 apresenta-se uma proposta de medidas que irão ser testadas e que visam a prevenção dos efeitos negativos das variáveis operatórias assinaladas (listadas na Tabela 11).

Tabela 12- Proposta de medidas de controlo das variáveis operatórias e periodicidade das mesmas

Área	Medidas de controlo de Processo	Variável	Periodicidade
Processo (Revestimento)	Confirmação do cumprimento dos parâmetros/receitas das máquinas para cada ferramenta	1	Arranque de fabrico
	Retirar amostras do processo para testes climáticos	1,2,3,4,5	Quinzenal e/ou mensal
	Confirmação da gramagem de HMA rolo (BALTI)	2	Por rolo
	Confirmação da gramagem de HMA formato (PERSICO)	2	Arranque de fabrico
	Verificação/validação se o tempo de aplicação de <i>hot melt</i> está dentro dos parâmetros	3	Arranque de fabrico e durante produção
	Validação de componentes para cada referência (BOM) (PVC/Têxtil e HMA)	1	Arranque de fabrico e ou mudança de lote matéria-prima
	Controlo de temperatura na peça/complexo durante o ciclo	3	Trimestral
	Limpeza do tanque de HMA (BALTI)	5	No final de produção e/ou paragens superiores a uma hora
	Limpeza dos rolos ( <i>Roller Coater</i> PERSICO)	5	No final de produção e/ou paragens superiores a 15 min
	Limpeza dos pirómetros (FRIMO)	4	Arranque de produção
	Limpeza das ferramentas (bases) (FRIMO)	4	Uma vez por turno
	Limpeza das ferramentas (bases) (Persico)	4	Uma vez por turno
	Verificação de água e filtros (FRIMO)	4	Diário
Limpeza das tubagens dos <i>rollers coaters</i> (Com o <i>cleaner</i> especificado)	1,5	Mudanças de tipo de <i>Hot Melt</i>	

## 4.2 Estudo de problemas de adesividade

Durante o processo de aplicação de revestimentos foram detetados vários problemas de adesão, desde situações de ausência total de adesão a situações de fraca adesão.

O caso mais flagrante de total ausência de adesão foi detetado no revestimento do substrato Tribu A (substrato de ABS) que, em determinadas circunstâncias não evidenciou qualquer tipo de adesão ao substrato em zonas específicas (zonas assinaladas com os números 1 a 7 na fotografia da Figura 23). Neste caso, estudou-se a solução deste problema através da exploração dos efeitos de tratamentos superficiais com potencial para alterar o estado de superfície da peça, designadamente para aumentar a rugosidade da mesma ou diminuir o valor do seu ângulo de contacto. Os efeitos dos tratamentos superficiais foram avaliados através da medição do ângulo de contacto e da rugosidade nos pontos críticos.

Os casos de fraca adesão foram observados nas peças ABS/PU/Tecido.PU e PP/POL/Tecido-PE. Nestes casos procedeu-se ao estudo do impacto de algumas variáveis, designadamente a gramagem de HMA, o tratamento superficial e o tempo de aplicação de HMA na força da adesão. A avaliação da força de adesão foi efetuada através de testes de arrancamento

Os resultados recolhidos durante os estudos acima referidos serão analisados e discutidos nas secções que se seguem.

#### 4.2.1 Tratamentos de superfície

A Figura 32 caracteriza a rugosidade e o ângulo de contacto do substrato Tribu A (ABS), não sujeito a tratamento superficial, medidos em diferentes pontos da peça ABS (pontos numerados de 1 a 8 na Figura 23). Observa-se que os valores de rugosidade (média e máxima) oscilam entre um mínimo de  $0,89\ \mu\text{m}$  e um máximo de  $10,29\ \mu\text{m}$ . Esta oscilação de valores pode refletir as características do molde usado na moldação da peça por injeção. Observa-se também que, para o mesmo ponto de medida, a diferença entre os valores médios e máximos nunca ultrapassa  $3,5\ \mu\text{m}$ , o que indica que não existe grande variabilidade de rugosidade por zona. Na mesma figura apresentam-se também os valores dos ângulos de contacto medidos nos mesmos locais. Observa-se que o ângulo de contacto na superfície da peça nunca excede  $70^\circ$ , sendo sempre inferior ao valor de  $82^\circ$  referido na literatura para o ABS [25]. O ângulo de contacto varia entre  $46^\circ$  e  $67^\circ$ , situando-se esta gama de valores entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . Estes valores indicam uma molhabilidade parcial do substrato pela água. Comparando a variação do ângulo com a da rugosidade correspondente, em cada ponto, não se deteta uma correlação entre ambas. Podemos assim concluir que a variação do ângulo de contacto é independente da variação da rugosidade. As variações do ângulo de contacto observadas podem ser refletir efeitos de variáveis associadas ao processo de injeção das peças, nomeadamente, a presença de gorduras de desmoldante que podem não estar uniformemente distribuídas.

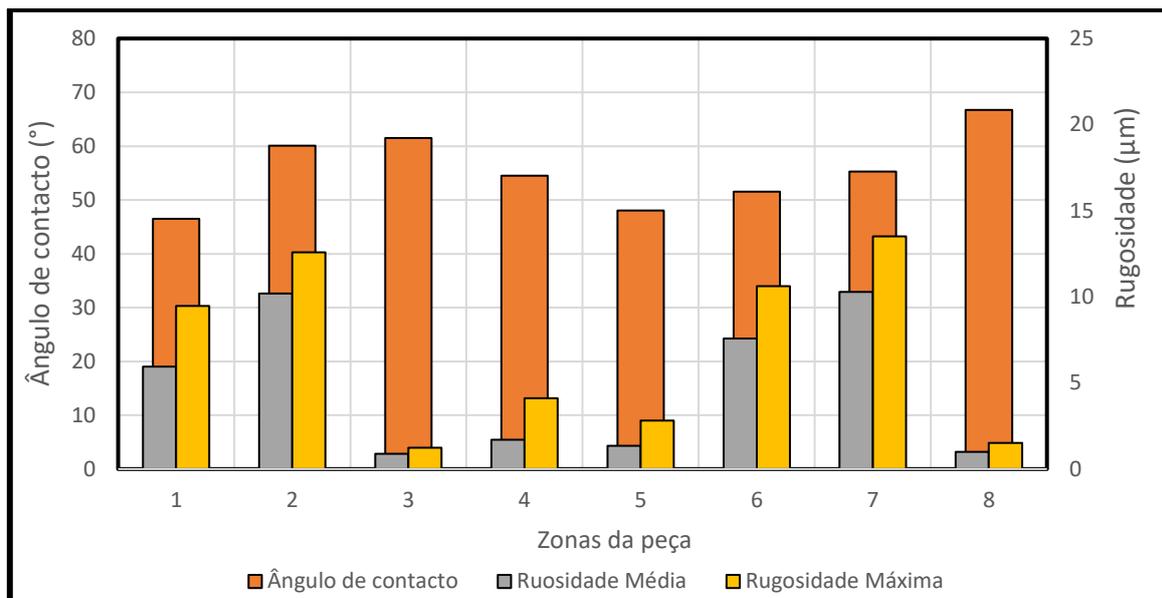


Figura 32 - Valores do ângulo de contacto e da rugosidade, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, não sujeita a qualquer tratamento superficial.

A Figura 33 descreve a variação da rugosidade e do ângulo de contacto, medidos no substrato Tribu A (ABS) em diferentes pontos da peça (pontos numerados de 1 a 8 na Figura 23), após limpeza com álcool isopropílico. Observa-se que os valores de rugosidade (média e máxima) oscilam entre um mínimo de 0,17 μm e um máximo de 9,57 μm, valores estes que podem refletir a variabilidade das características da superfície do molde usado na injeção da peça. Observa-se também que a diferença entre os valores médios e máximos nunca supera 3,7 μm, o que indica que não existe grande variabilidade de rugosidade por zona. Na mesma figura apresentam-se também os valores dos ângulos de contacto medidos nos mesmos locais já assinalados. Observa-se que o ângulo de contacto na superfície da peça se situa agora na gama 69° a 90°, o que indica valores (em média) superiores aos observados na mesma superfície, quando não tratada. Ainda assim, a gama de valores não evidencia uma grande discrepância relativamente ao valor de 82° descrito na literatura [25]. Estes valores indicam uma diminuição da molhabilidade do substrato pela água. O aumento do valor médio do ângulo após limpeza com álcool isopropílico pode ser interpretada como devendo-se à não eliminação de gorduras por parte do álcool: aparentemente, em vez de eliminar o desmoldante, o álcool poderá ter espalhado as mesmas sobre a superfície da amostra, tornando-a mais hidrofóbica [9] originando assim ângulos superiores aos observados na superfície não tratada.

Comparando a variação do ângulo com a variação da rugosidade em cada ponto, constatamos uma vez mais a inexistência de correlação entre ambos. É possível observar

pela análise da zona 5,6 e 8 que não existe correlação entre rugosidade e ângulo de contacto. Podemos assim concluir que as variações do ângulo de contacto não são condicionadas pelas variações de rugosidade.

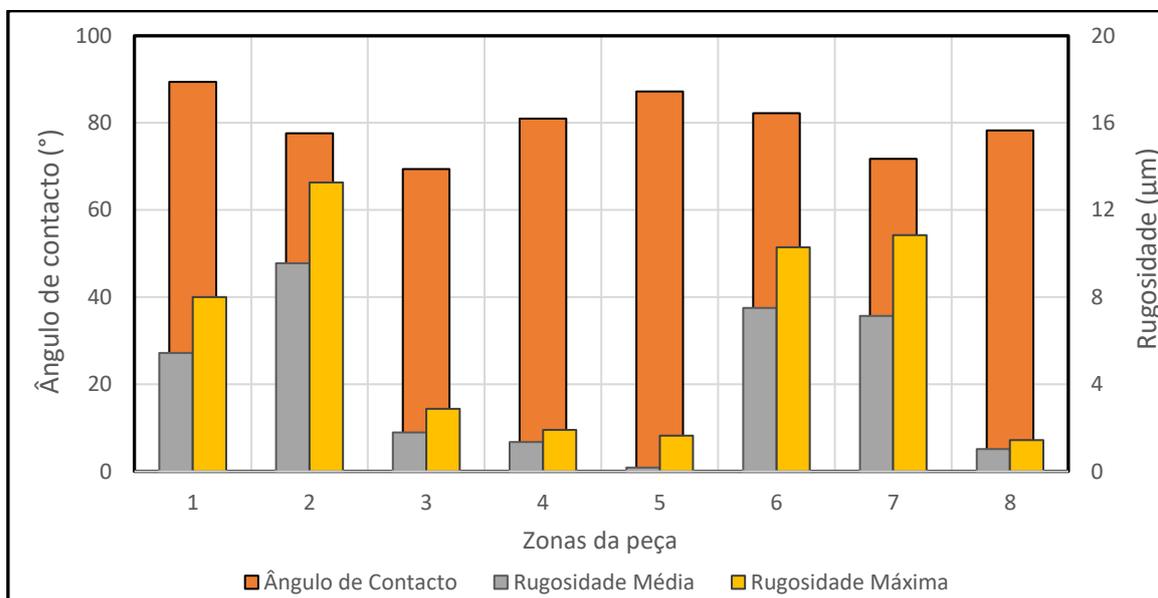


Figura 33- Valores do ângulo de contacto e da rugosidade, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, após limpeza com álcool isopropílico.

A Figura 34 caracteriza a rugosidade e ângulo de contacto da superfície do substrato Tribu A (ABS), após flamejamento, medidos em diferentes pontos das peças (pontos numerados de 1 a 8 na Figura 23). Observa-se que os valores de rugosidade (média e máxima) oscilam entre um mínimo de 0,61 µm e um máximo de 12,58 µm, denotando provavelmente a oscilação das propriedades de superfície do molde usado na fabricação da peça. Observa-se também que a diferença entre os valores médios e máximos é de cerca de 2,77 µm e 8,07 µm nunca superando o valor de 5,5 µm, o que indica que existe alguma variabilidade de rugosidade, nomeadamente na zona 6. Na mesma figura apresentam-se também os valores dos ângulos de contacto medidos nos mesmos locais já assinalados. Observa-se que o ângulo de contacto na superfície da peça se situa numa gama entre 31° e 64°, que representa um desvio significativo relativamente ao valor de 82° descrito na literatura [25]. Esta gama de valores, que apesar de denotar uma molhabilidade parcial do substrato pela água, indica no entanto que a flamagem tornou a superfície mais hidrofílica, por criação de radicais livres no substrato por via da oxidação da superfície. De acordo com a literatura a flamagem é usada de forma comum para tratamento de poliolefinas ao contrário do ABS, não foram encontrados dados para comparação com os resultados obtidos no presente estudo mas

só resultados de estudos efetuados para poliolefinas. Comparando a variação do ângulo com a da rugosidade correspondente, em cada ponto, concluímos novamente que a relação entre ambas é aleatória, não se identificando uma correlação.

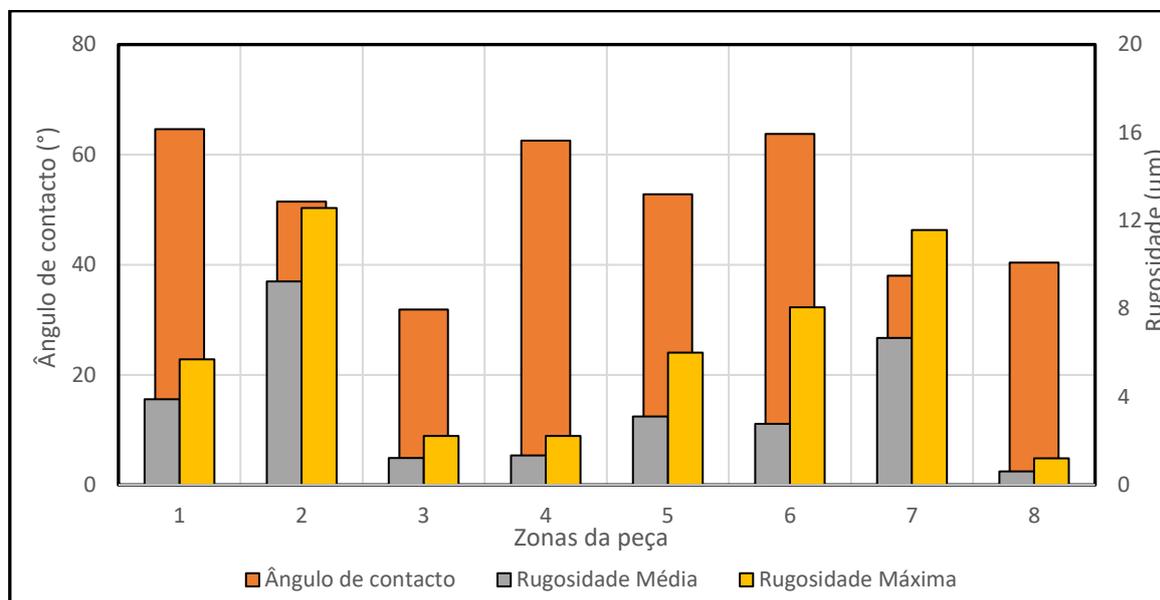


Figura 34- Valores do ângulo de contacto e da rugosidade, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, após flamejamento.

A Figura 35 descreve a variação da rugosidade e do ângulo de contacto na superfície do substrato Tribu A (ABS), após tratamento por plasma, e medida em diferentes pontos das peças ABS (pontos numerados de 1 a 8 na Figura 23). Observa-se que os valores de rugosidade (média e máxima) oscilam entre um mínimo de 1,23 µm e um máximo de 13,20 µm, valores estes que, como já atrás referido, são também indicadores das características do molde que moldou a peça em análise. Observa-se também que a diferença entre os valores médios e máximos nunca supera o valor de 5 µm, o que indica que existe alguma variabilidade de rugosidade na zona 7. Na mesma figura apresentam-se também os valores dos ângulos de contacto medidos nas mesmas zonas assinaladas. Observa-se que o ângulo de contacto da água com a superfície da peça se situa na gama 36° - 88°, o que traduz uma grande variabilidade, pois apresenta valores muito díspares. Uma das razões que pode justificar a elevada dispersão nos valores do ângulo de contacto (em particular o valor da zona 3 que é significativamente superior aos restantes) poderá ser a deficiente aplicação de plasma devido à complexidade da geometria da peça. Não obstante a dispersão de valores, identificam-se desvios significativos relativamente ao valor de 26° citado na literatura [25], sendo

esses desvios muito maiores que o esperado. Após provado a eficácia do tratamento superficial de plasma no ABS, não foi possível recriar os resultados neste trabalho.

A comparação das variações do ângulo com as da rugosidade correspondente, em cada ponto, indica não haver relação entre ambas, concluindo-se serem, também neste caso, variáveis sem interdependência.

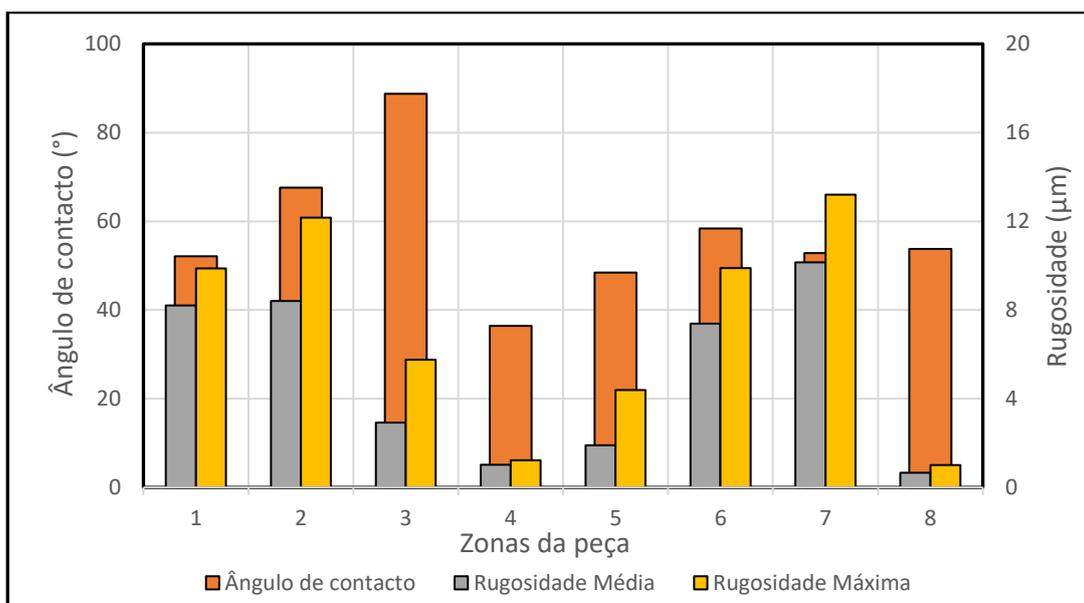


Figura 35 - Valores do ângulo de contacto e da rugosidade, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, após tratamento por plasma

Comparando globalmente os resultados de rugosidade após os diferentes tipos de tratamento superficial, constatamos que o flamejamento foi o tratamento que mais afetou a rugosidade da superfície da peça nalgumas zonas, sendo esse efeito mais notório nas zonas 1 e 6. Este facto pode dever-se ao maior contacto da chama nessas zonas (1 e 6), decompondo espécies químicas da superfície das peças e reduzindo a rugosidade das mesmas, sendo mais notório quando comparado com outras peças como no gráfico da Figura 36.

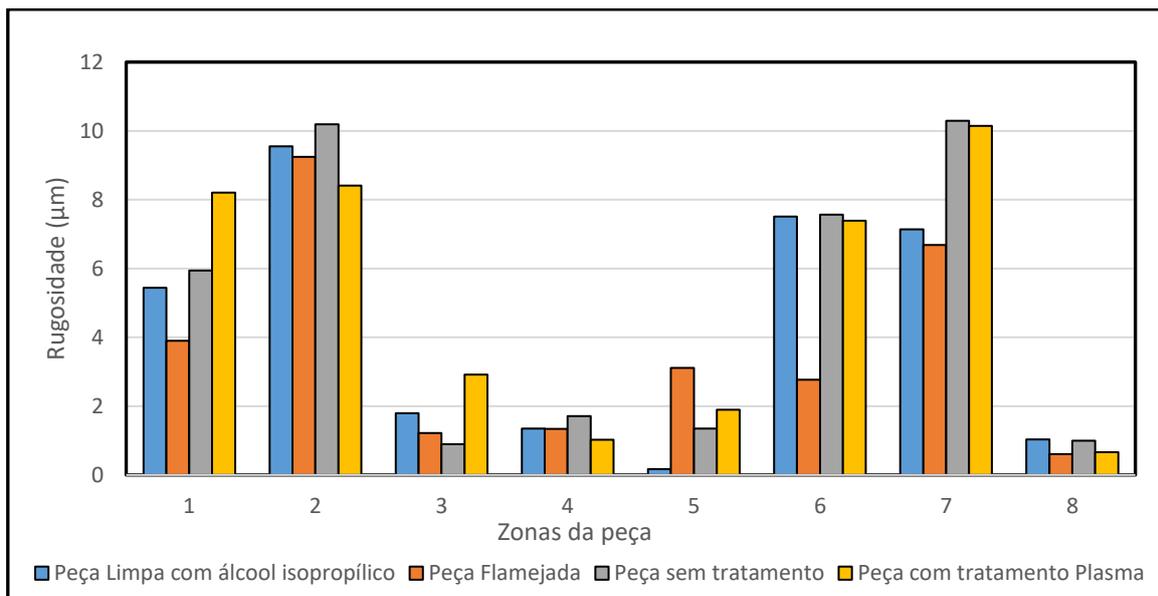


Figura 36 – Comparação dos valores de rugosidade, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, sem tratamento e sujeita a diferentes tipos de tratamento.

Comparando os resultados do ângulo de contacto, medidos após os diferentes tipos de tratamento superficial, observamos que o flamejamento da peça foi genericamente o tratamento mais eficaz para reduzir o ângulo de contacto. Não foi possível obter nenhuma tendência de diminuição ou aumento do ângulo de contacto, com o tratamento de plasma em relação à peça sem tratamento pois existem resultados ambíguos aquando da variação de zona. No sentido oposto, a limpeza com álcool isopropílico é a que confere genericamente o maior ângulo de contacto.

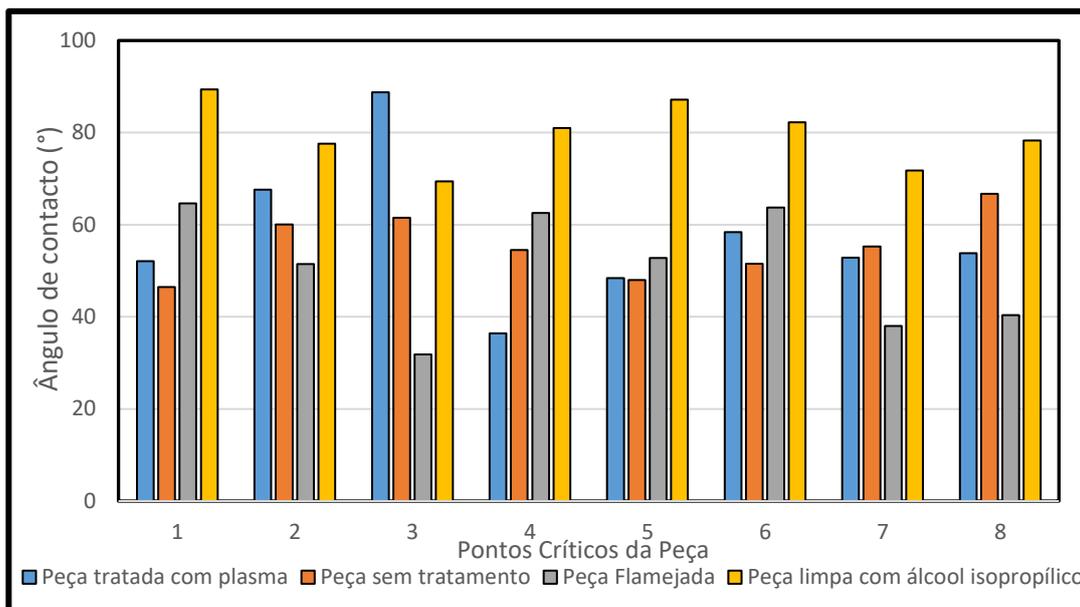


Figura 37 - Comparação dos valores de ângulo de contacto, medidos em diferentes zonas da superfície de uma peça de Tribu A, sem tratamento e sujeita a diferentes tipos de tratamento.

O facto da rugosidade da superfície contribuir para aumentar a superfície específica, potencia a adesão pois propicia áreas mais elevadas para interação com o adesivo e confere textura para fixação mecânica. Uma superfície rugosa é por isso desejável num polímero [10]. Segundo Kinloch [9] a rugosidade não é benéfica para a adesão caso o substrato seja hidrofóbico. É possível confirmar-se através dos gráficos das Figuras 36 e 37 que, no presente estudo, não se observa uma correlação direta entre ângulos de contacto e rugosidade. Verifica-se também que os ângulos de contacto medidos em zonas mais e menos rugosas são em tudo semelhantes: compare-se por exemplo as zonas 2 e 4 que evidenciam rugosidades muito diferentes e que no entanto, em termos de ângulos de contacto, são muito semelhantes. A mesma conclusão pode ser obtida por comparação das zonas 7 e 8.

Segundo Kinloch et al (1987) o valor do ângulo de contacto de ABS deveria baixar de 82° para 26°, quando a peça é tratada por plasma, o que não acontece em nenhum dos pontos críticos onde foi aplicado o tratamento por plasma. Ao tratamento por chama é-lhe reconhecida eficácia no caso das poliolefinas; no entanto, no caso do presente estudo em ABS, o tratamento por chama parece assumir alguma relevância embora produza resultados com elevada dispersão.

Para a resolução do problema podemos concluir que nenhum dos métodos de tratamento superficial testados garante, de forma reprodutível, a diminuição do ângulo de contacto e consequentemente melhoria da molhabilidade. São necessário mais estudo e em diferentes peças para tentar perceber a eficácia dos tratamentos superficiais na diminuição do ângulo de contacto num substrato de ABS.

Em particular, no caso do tratamento por chama, recomenda-se a repetição do estudo com variação sistemática do modo de aplicação da chama na superfície, com vista a assegurar reprodutibilidade nas condições de interação da chama com a superfície e a identificar as condições que resultam em baixos ângulos de contacto.

#### 4.2.2 Testes de Arrancamento

Estes testes foram realizados com o intuito de caracterizar a fraca adesão registada nas peças PP/POL/Tecido-PE e ABS/PU/Tecido. PU, bem como identificar as variáveis críticas subjacentes ao processo de adesão das mesmas.

Assim, foram realizados testes de arrancamento a diferentes amostras de peças revestidas em diferentes condições. Na Tabela 13 apresentam-se as condições experimentais usadas na preparação de cada amostra de PP/POL/Tecido-PE, nomeadamente: a quantidade de HMA, a temperatura de aplicação do HMA, o tempo de aplicação e a aplicação de tratamento superficial. A distância entre rolo doseador e rolo dispensador é um dado do equipamento com influência direta sobre a quantidade de HMA depositada.

Tabela 13 Valores de arrancamento para diferentes amostras de peças PP/POL/Tecido-PE

Amostras de peças PP/POL/Tecido-PE	Quantidade de HMA (g)	Temperatura de aplicação (°C)	Tempo de aplicação (s)	Plasma	Distância entre rolo doseador e dispensador (mm)	Máximo de força de arrancamento (N)
A12	12.8	150	30	Não	0.15	16.92
A1	1.4	150	30	Não	0.06	2.48
A100S	4	150	100	Não	0.09	15.02
A300S	4	150	300	Não	0.09	Não aplicável
AP	4	150	30	Sim	0.09	12.82
AN	4	150	30	Não	0.09	16.94

No gráfico da Figura 38 observa-se uma grande variabilidade da força de arrancamento ao longo do provete, correspondente a diferentes zonas de falha. A análise da superfície do substrato que sofreu o arrancamento mostra que os valores de menor força de arrancamento correspondem a falha adesiva e os valores mais elevados correspondem a falha estrutural no revestimento (Figuras 39 e 40).

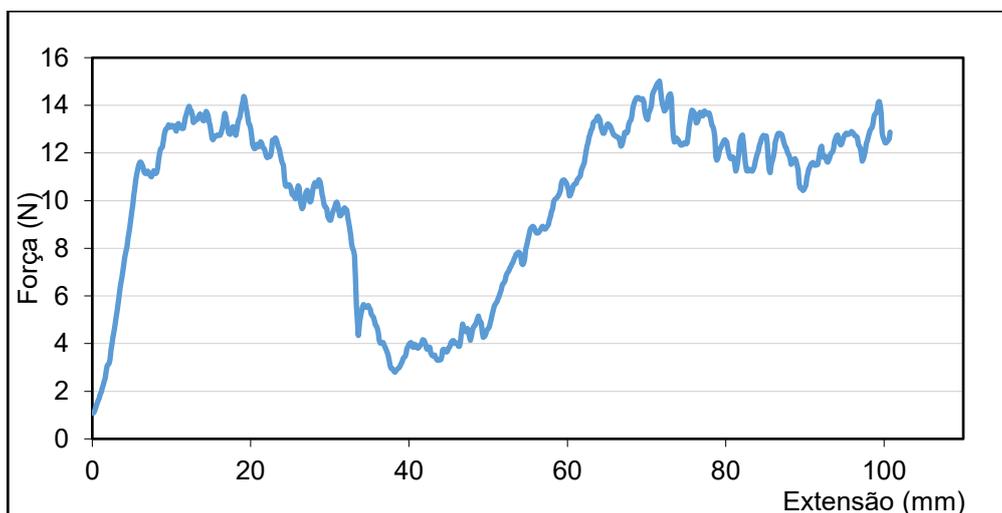


Figura 38 - Gráfico de arrancamento da amostra A100S

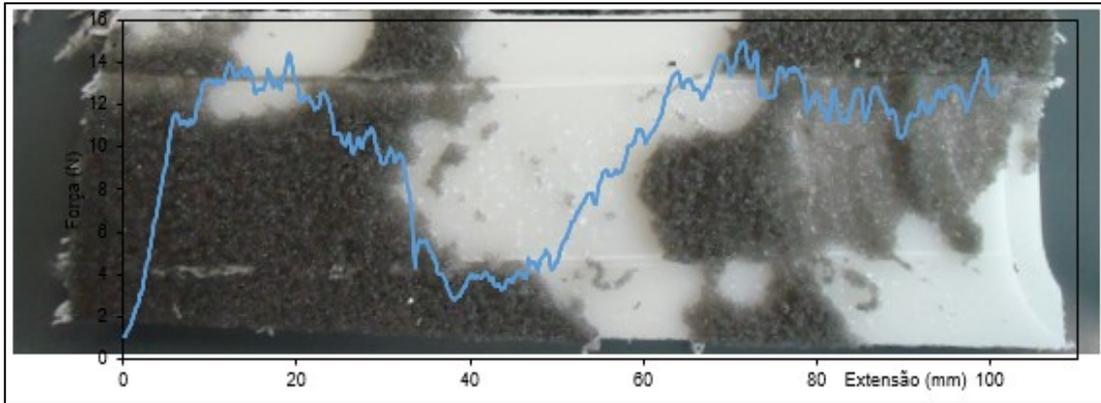


Figura 39 Substrato (visto do topo), após ensaio de arrancamento, sobreposto ao gráfico de arrancamento da amostra A100S (escala 1:1)

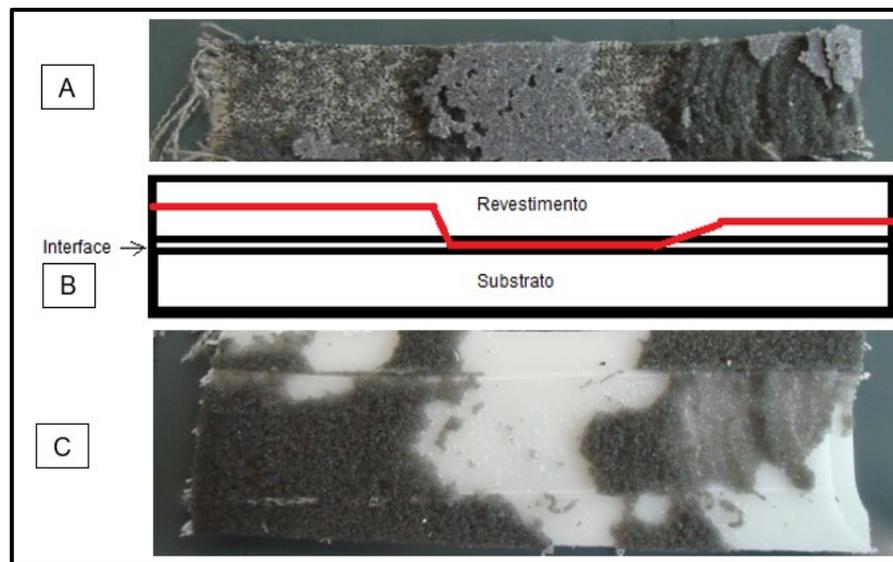


Figura 40 – Arrancamento da amostra A100S A) Revestimento sendo visível a zona de arrancamento; B) Esquematização do perfil da junta adesiva e falha assinalada a vermelho; C) Substrato sendo visível a zona de arrancamento

Como se observa na Figura 41 a amostra A12 só apresentou falha estrutural no revestimento. Por outro lado, a amostra A1, (Figura 42) teve um comportamento totalmente distinto, evidenciando um valor máximo de força de arrancamento baixo, o que é justificado por apenas ocorrer falha adesiva. As restantes amostras apresentam falhas mistas, ou seja, estruturais no revestimento e adesivas. Na amostra A300S não se

registou qualquer valor de força de arrancamento pois não ocorreu nenhum tipo de fenómeno de adesão entre revestimento e o substrato após 300 segundos.

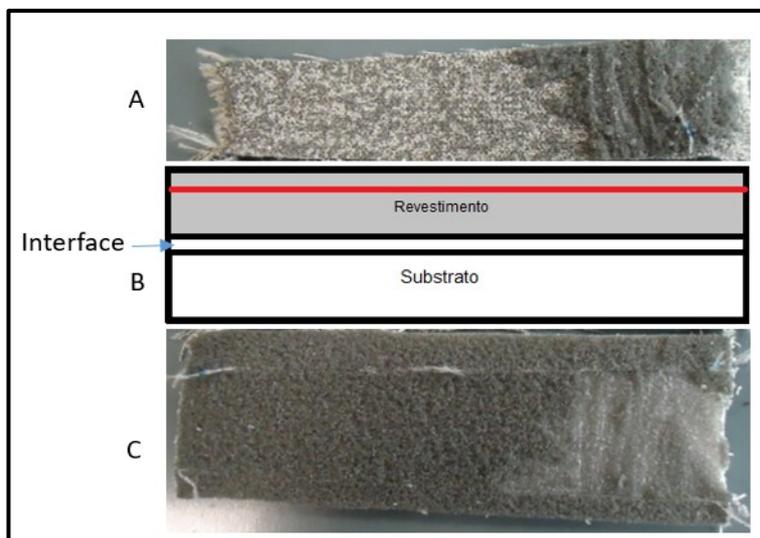


Figura 41 - Demonstração de uma falha coesiva no revestimento presente na amostra A12 A) Revestimento (visto inferior); B) Esquema do perfil da junta e falha assinalada a vermelho; C) Substrato (vista de topo) de cima

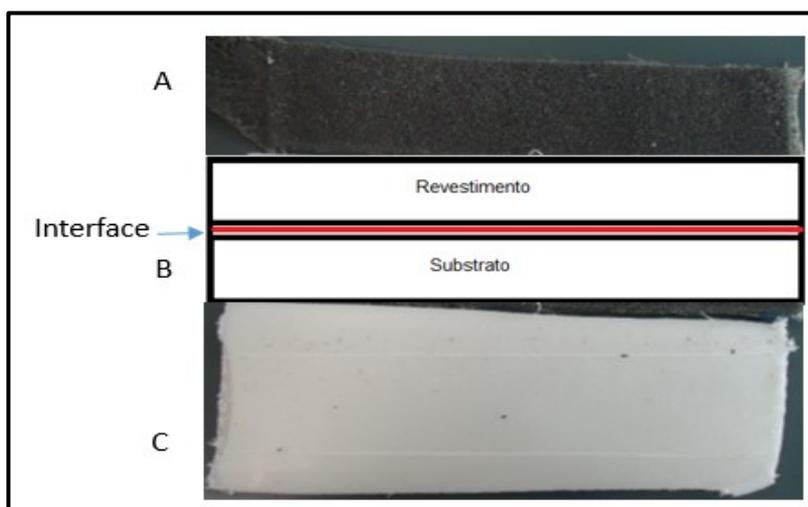


Figura 42 - Demonstração de uma falha adesiva na junta presente na amostra A1 A) Substrato visto de baixo; B) Esquema do perfil e falha assinalada a vermelho; C) substrato vista de topo

Tabela 14 Valores de arrancamento para diferentes amostras de peças  
ABS/PU/TECIDO. PU

<b>Amostras de peças ABS/PU/TECIDO. PU</b>	<b>Quantidade de HMA (g)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Tempo de aplicação (s)</b>	<b>Plasma</b>	<b>Máximo de força de arrancamento (N)</b>	<b>Média de força de arrancamento (N)</b>
B20	20.6	150	30	Não	69.8	60,312
B6	6	150	30	Não	71.9	61.76
B100S	12	150	100	Não	79.9	57.479
B300S	12	150	300	Não	72.5	60.487
BP	12	150	30	Sim	69.5	56.19
BN	12	150	30	Não	81.4	63.3

Todas as amostras ABS/PU/TECIDO. PU apresentaram um comportamento de falha estrutural no revestimento. Nestas circunstâncias, as alterações processuais introduzidas no processo não tiveram qualquer influência na adesão das peças. Na Figura 43 apresenta-se o resultado de um dos testes de arrancamento a que submeteram as amostras.

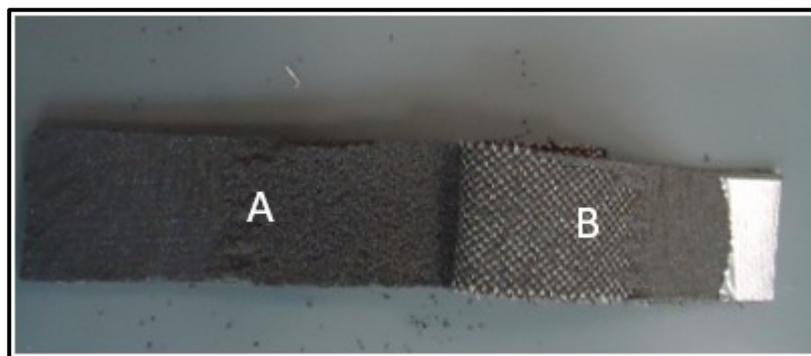


Figura 43 - Falha estrutural no revestimento na amostra B100S. A) Substrato junto com revestimento onde ocorreu falha (vista de topo); B) Superfície do revestimento onde ocorreu falha (vista inferior)

Segundo a Norma TL-496, para uma amostra de 50mm, os valores mínimos das forças de arrancamento entre o tecido e a espuma é de 15N enquanto o valor entre uma peça injetada e o revestimento é de 30N. Conhecendo estes valores normativos pode-se

avaliar as condições de resistência ao arrancamento para todos os ensaios da peça ABS/PU/Tecido. Conclui-se que para as amostras de ABS/PU/Tecido este valor está acima dos valores requeridos, salientando-se que a falha estrutural acontece na espuma. Na peça PP/POL/Tecido-PE revestida observa-se que o valor de 15N pretendido na adesão entre a espuma e o tecido é respeitado para as amostras AN e A12, enquanto as outras se encontram abaixo dos valores requeridos.

Com este estudo foi possível concluir que a peça PP/POL/Tecido-PE tem melhor capacidade de adesão uma vez que apresenta falhas estruturais em todas as amostras, o que demonstra que a força de adesão é superior à força estrutural do revestimento.

Nas amostras de ABS/PU/Tecido.PU é possível verificar que a ocorrência de falha adesiva implica uma força de arrancamento inferior àquela correspondente a uma falha estrutural. Também é notório que o tempo de aplicação é crucial, assim como a gramagem de HMA. A aplicação de HMA não é crítica se for superior a 100 g/m<sup>2</sup> (valor recomendado), mas em quantidades inferiores ao recomendado torna-se crítica para o processo. O tratamento superficial por plasma não se mostrou eficaz em nenhum dos casos, pois não proporcionou aumento da força de arrancamento. Sendo que estes fatores não são críticos para má adesão, o problema poderá advir da parametrização da máquina.

Aumentando a quantidade de HMA podemos melhorar a força de arrancamento em ambos os casos.



## 5. Conclusões

O presente trabalho de estágio decorreu na Simoldes – Plásticos, S.A., empresa sediada em Oliveira de Azeméis, na nova unidade de revestimento de componentes destinados ao interior automóvel, e teve como objetivo geral o controlo dos processos de revestimento de substratos poliméricos. Neste enquadramento pretendeu-se mapear os parâmetros que afetam o processo de adesão e estudar situações de adesão problemática, identificando causas e possíveis soluções. As componentes ou peças a revestir, fabricadas em diferentes polímeros (ABS ou PP), implicam diferentes adesivos hot melt e diferentes revestimentos (PVC e tecidos laminados com espumas) e destinam-se ao parapeito, medalhão e apoia braços do interior da porta automóvel.

O acompanhamento da unidade de revestimento durante os vários meses de estágio permitiu identificar uma multiplicidade de parâmetros que, por via direta ou indireta, afetam os processos de adesão do revestimento ao substrato. Definiram-se critérios de classificação dos diversos parâmetros: parâmetros que traduzem as condições ambientais de trabalho, parâmetros que refletem características dos materiais usados nos processos de revestimento e parâmetros operatórios, associados às condições de funcionamento dos vários equipamentos envolvidos. Foi também possível compreender a importância da variabilidade desses parâmetros e, nalguns casos, identificar a causa da variabilidade dos mesmos. Por exemplo, e neste contexto, o estudo da variabilidade da gramagem do hot melt sobre o rolo de revestimento evidenciou que a variabilidade da quantidade de HMA depositada sobre o rolo por parte do Roller Coater é independente da variação de densidades que o PVC apresenta, tendo sido possível concluir que se trata de um problema de afinação de equipamentos. Este estudo permitiu também identificar situações de gramagem excessiva, superior à necessária, e que representam custos para a empresa que podem ser evitados.

Para além da compreensão da relevância dos diversos parâmetros mapeados, foi possível identificar procedimentos ou medidas corretivas cuja implementação poderá possibilitar a prevenção de problemas e o controlo de variáveis relevantes no contexto dos processos de adesão. Estas medidas e respetiva periodicidade são aqui propostas (em forma de tabelas) como um contributo para a estratégia de controlo da unidade de revestimentos.

Foram também detetados problemas nos processos de adesão, registando-se situações de não adesão ou de fraca adesão. A abordagem destes problemas procurou por um lado a solução do problema pela via de tratamentos superficiais (caso da peça Tribu A em ABS

em que se observou total ausência de adesão do revestimento) ou a avaliação da força de adesão por recurso a testes de arrancamento (caso das peças em PP e em ABS, revestidas com tecidos laminados com espumas, em que se registou fraca adesão). No caso dos tratamentos superficiais que incluíram limpeza com álcool isopropílico, tratamento com chama e tratamento com plasma, os seus efeitos foram avaliados em termos de alterações de rugosidade e de ângulo de contacto. Observou-se que as variações de rugosidade, registadas após aplicação dos vários métodos, não evidenciaram tendências claramente definidas, tendo-se concluído que nenhum dos tratamentos foi claramente eficaz na alteração da rugosidade no sentido desejado (aumento). Porém, e no que se refere ao ângulo de contacto, embora a sua eventual correlação com a rugosidade não tivesse sido observada, mostrou-se que ele é afectado pelo tratamento com álcool isopropílico dado que este torna a superfície do ABS claramente mais hidrofóbica. Adicionalmente os resultados obtidos com o tratamento por chama apresentaram-se promissores, sugerindo a necessidade de estudos mais sistemáticos com vista a aprofundar o potencial desta técnica em condições de chama mais controlada.

No que se refere aos testes de arrancamento, observou-se que na peça PP/POL/Tecido-PE, gramagens mínimas de HMA assim como elevado tempo de aplicação são críticos e resultam em falhas adesivas ou ausência de adesão do substrato ao revestimento. Elevada gramagem de HMA revelou-se mais eficaz quando comparada com o tratamento superficial por plasma. Os testes de arrancamento nas amostras da peça ABS/PU/Tecido.PU mostraram que esta apresenta bons resultados quando sujeita a uma grande variabilidade de fatores, tanto de tratamento superficial, como de gramagem ou tempo de aplicação, serão necessários estudos para concluir se os problemas de adesão são de parâmetros de máquina. O adesivo apresentou sempre força de adesão do substrato ao revestimento maior que a força estrutural do revestimento.

Sugere-se que este estudo seja continuado com o estudo do ângulo de contacto em peças injetadas de ABS, de forma a perceber qual o tratamento superficial eficaz para efeitos de adesão. Também teria interesse, no contexto do estudo dos HMA, caracterizar a cura com tempos e humidades relativas diferentes, assim como caracterizar os HMA na vertente de degradação pela temperatura, estudos estes que se afiguram importantes do ponto de vista industrial.

Fazer um estudo exaustivo de caracterização dos *hot melt* seria uma grande mais-valia para o aprofundar de conhecimento na área da adesão e para o processo industrial.

O conhecimento de todas as características dos *hot melt* será uma mais valia para

o controlo do processo e para a redução dos tempos de ciclo, aumentando a rentabilidade do processo.



## 6. Bibliografia

- [1] K. Szeteiová, "Automotive materials plastics in automotive markets today," p. 7, 2010.
- [2] "EuPC - European Plastics Converters - Automotive." [Online]. Available: <http://www.plasticsconverters.eu/organisation/division/automotive>. [Accessed: 06-Nov-2016].
- [3] "2016 Editors' Choice for Best Cars, Trucks, Crossovers, SUVs, and Hybrids – Car and Driver." [Online]. Available: <http://www.caranddriver.com/features/2016-editors-choice-for-best-cars-trucks-crossovers-suvs-and-hybrids>.
- [4] B.P. Bhardwaj, "The Complete Book on Production of Automobile Components & Allied Products," NPCS, 2012.
- [5] McWilliams and A, "Advanced Materials, Lightweight Materials in Transportation, report, Report Code: AVM056A," pp. 1–6, 2007.
- [6] M. Chanda and S. Roy and B. Raton, "Plastics technology handbook," *CRC Press/Taylor & Francis Group*, vol. 8, no. 6. CRC PRESS, p. 361, 2007.
- [7] S. Moritomi, T. Watanabe, and S. Kanzaki, "Polypropylene Compounds for Automotive Applications," *SUMITOMO KAGAKU" R&D Rep. 1*, pp. 1–16, 2010.
- [8] S. K. (Sadhan K. De, J. R. White, and Rapra Technology Limited., *Rubber technologist's handbook*. Rapra Technology Ltd, 2001.
- [9] K. W. Allen, *Adhesion and Adhesives*. 2001.
- [10] L. F. M. da Silva, A. Öchsner, and R. D. Adams, *Handbook of Adhesion Technology*. 2011.
- [11] A. I. Rusanov and V. A. Prokhorov, "Interfacial Tensiometry," *Stud. Interface Sci.*, vol. 3, pp. 328–350, 1996.
- [12] V. M. Starov, M. G. Velarde, and C. J. Radke, "Surface Forces and the Equilibrium of Liquids on Solid Substrates," *Wetting Spreading Dyn.*, pp. 1–30, 2007.
- [13] C. E. Frazier, "Adhesion and adhesives," in *Encyclopedia of Forest Sciences*, 2004, pp. 1261–1269.
- [14] Schneberger, *Adhesives in Manufacturing*. 1983.

- [15] W. Li, L. Bouzidi, and S. S. Narine, "Current Research and Development Status and Prospect of Hot-Melt Adhesives : A Review," *Am. Chem. Soc.*, vol. 47, no. 9, pp. 7524–7532, 2008.
- [16] R. L. Patrick, *Treatise on Adhesion and Adhesives, Volume 5*. 1981.
- [17] T. E. Rolando, *Solvent-Free Adhesives*. 1998.
- [18] K. L. Mittal and A. Pizzi, *Handbook of Sealant Technology*. Taylor and Francis Group, LLC, 2009.
- [19] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P. J. Pigram, "Adhesion of polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 9, pp. 948–968, 2009.
- [20] E. M. Petrie, "Reactive hot-melt adhesives for better structural bonding," *Met. Finish.*, vol. 106, no. 5, pp. 39–43, 2008.
- [21] P. C. Hiemenz and T. P. Lodge, *Polymer Chemistry, Second Edition*. 2007.
- [22] A. Science, *Surfaces, chemistry plications*. Amesterdam: Elsevier, 2002.
- [23] K. A. Coating, "Pur Hotmelt Adhesives," 2015. [Online]. Available: [https://www.kleiberit.com/fileadmin/user\\_upload/pdf/Infoblaetter/englisch/PUR\\_HM\\_Uebersicht\\_Prospekt\\_GB\\_US.pdf](https://www.kleiberit.com/fileadmin/user_upload/pdf/Infoblaetter/englisch/PUR_HM_Uebersicht_Prospekt_GB_US.pdf). [Accessed: 18-Oct-2016].
- [24] P. Cognard, *Handbook of Adhesives and Sealants: Basic Concepts and High Tech Bonding*. Elsevier, 2005.
- [25] E. M. P. Jun, "Adhesive Bonding of Polyolefin," 2013.
- [26] "Automotive OES Interior Bonding." Sika Automotive GmbH, Hamburg.
- [27] E. M. Liston, "Plasma Treatment for Improved Bonding: A Review," *J. Adhes.*, vol. 30, no. 1–4, pp. 199–218, 1989.
- [28] "balti - hotmelt application systems Balti." [Online]. Available: <http://www.balti.ch/>. [Accessed: 18-Jan-2016].
- [29] "ProFlex Hot Melt Gluing Systems for Industrial Assembly Applications from Hot Melt Technologies, Inc." [Online]. Available: <http://www.hotmelt-tech.com/proflex.php#prettyPhoto>. [Accessed: 18-Jan-2016].
- [30] Frimo, "Frimo," 2016. [Online]. Available: <http://www.frimo.com/en/products/frimo->

technologies/laminating/vacuum-laminating.html. [Accessed: 13-Nov-2016].

- [31] M. W. G. Robert A. Luhman, Gary K. Kuhn, Kenneth J. Perrington, Karl M. Kropp, "Hot Melt Adhesive Applicator."
- [32] "Improving Vehicle Interior Environmental Quality - Sustainability Report 2014/15 - Ford Motor Company." [Online]. Available: <http://corporate.ford.com/microsites/sustainability-report-2014-15/environment-products-materials-air.html>. [Accessed: 15-Jan-2016].
- [33] "Volvo Brand Guidelines." [Online]. Available: <http://pt.slideshare.net/ariellasm/volvo-brand-guidelines>. [Accessed: 15-Jan-2016].
- [34] "Garantia Automóvel." [Online]. Available: <http://www.seat.pt/pos-venda/garantia-automovel/garantia-2-anos.html>. [Accessed: 15-Jan-2016].
- [35] "Automotive Tests & Standards," *Volkswagen SAE Stand. Test*.