



Gustavo André Castro **OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE**
Ferreira Marques **ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO EM**
BLOCO – COMPORTAMENTO TÉRMICO



Gustavo André Castro **OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE**
Ferreira Marques **ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO EM**
 BLOCO – COMPORTAMENTO TÉRMICO

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientada pelo Doutor João Carlos Moura Bordado, Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Dedicado à Ana, à Maria e ao André, pela motivação e alegria que trazem à minha vida.

Um sorriso vosso faz-me ultrapassar as montanhas mais altas.

o júri

presidente

Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor João Carlos Moura Bordado
Professor Catedrático da Universidade de Lisboa (coorientador)

Doutora Maria de Lurdes dos Santos Cristiano
Professora Associada com Agregação da Universidade do Algarve

Doutora Maria Helena Mendes Gil
Professora Catedrática Aposentada Convidada da Universidade de Coimbra

Doutor Fernão Domingos de Montenegro Baptista Malheiro de Magalhães
Professor Auxiliar da Universidade do Porto

Doutor Artur Jorge de Faria Ferreira
Professor Coordenador da Universidade de Aveiro

agradecimentos

A experiência de desenvolver uma tese de doutoramento em ambiente empresarial exige uma grande dose de persistência, motivação e dedicação, e muitos são os momentos em que é mais fácil adiar ou desistir do que seguir em frente. Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais por me terem inculcado estes três valores fundamentais.

Conjugar os conhecimentos teóricos do dia-a-dia com um estudo mais metódico e profundo associado a um trabalho de doutoramento foi um desafio. Tal não seria possível sem a ajuda dos meus colegas da Flexipol, em particular o Diretor Geral Eng.^o Adriano Rocha, e as minhas colegas do Departamento de IDi, Eng.^a Sílvia Teixeira e Eng.^a Diana Dias.

Na parte académica agradeço a supervisão científica e técnica da minha orientadora Prof.^a Doutora Ana Barros e do meu co-orientador Prof. Doutor João Moura Bordado, que foram essenciais para a conjugação dos conhecimentos industriais e a sua fundamentação científica. Agradeço ainda toda a disponibilidade e paciência do Doutor José Condeço do IST na explicação do funcionamento do *software* estatístico JMP e treino na utilização do SEM. O apoio prestado pelas Eng.^a Ana Caço e Eng.^a Celeste Azevedo da Universidade de Aveiro na utilização das técnicas de FTIR e DMA. Um grande obrigado à Doutora Susana França de Sá da UNL pela disponibilidade e ajuda no tratamento dos espectros de FTIR.

palavras-chave poliuretano, espumas flexíveis, poliéter, poliéster, envelhecimento, termo-oxidação, hidrólise, laminação à chama, degradação térmica, processo de produção

resumo As exigências na indústria automível em matéria de segurança, de desempenho e de ambiente são crescentes, pelo que a indústria das espumas flexíveis de poliuretano tem investido e desenvolvido tecnologias e processos diferenciadores com o intuito de responder a essas exigências. Apesar disso, desconhecem-se ainda em detalhe: (i) os mecanismos envolvidos na degradação térmica e hidrolítica; (ii) todos os fundamentos que justificam a aderência da espuma ao tecido durante o processo de laminação à chama. Este trabalho incidiu sobre estas questões. Quanto à durabilidade das espumas, pretendeu-se otimizar duas formulações de base poliéter e uma de base poliéster, pela alteração individual da natureza e quantidade de certos componentes, para minimizar os efeitos de envelhecimentos acelerados (testes de desempenho aplicados às espumas flexíveis de poliuretano). As espumas foram submetidas a dois métodos de envelhecimento húmido e a um de envelhecimento seco. Nas espumas poliéter, em envelhecimento seco, o nível e a proporção de isómeros de isocianato e a quantidade de estireno de acrilonitrilo (SAN) têm impacto significativo. Nos envelhecimentos húmidos, a utilização de aditivos e a quantidade de SAN são os componentes com maior impacto. Nas espumas poliéster, a utilização de ignifugantes é o fator mais relevante. Para esclarecer quais os fenómenos químicos e físicos envolvidos na deterioração das espumas recorreu-se a técnicas de caracterização química e estrutural. Foi ainda realizado um envelhecimento seco sob atmosfera de azoto. A termo-oxidação dos segmentos flexíveis será a principal via reacional pela qual ocorre a alteração da tração à rutura e da cor da espuma. As alterações provocadas pela organização dos segmentos rígidos serão a principal via de diminuição da dureza. Com o planeamento de experiências estudou-se variações de diferentes componentes em simultâneo. O conhecimento obtido permitiu desenvolver e aprovar espumas de base poliéter e poliéster nas OEM Daimler, GM e VW.

No estudo da tecnologia de laminação à chama, partiu-se de duas formulações, uma à base de poliéter e outra à base de poliéster, de igual massa específica. À referência poliéter foram impostas algumas variações de formulação. As espumas poliéster evidenciaram um melhor comportamento no processo de laminação à chama do que as poliéter, nas quais é necessário adequar a formulação para uma melhoria de resultados. O principal mecanismo de aderência será a despolimerização e repolimerização através da ligação uretano. A estabilidade térmica, a viscosidade e a afinidade química entre o resíduo viscoso e o tecido são aspetos fundamentais na aderência; a estrutura e a tensão superficial do tecido têm também um contributo importante. Foi feita uma caracterização química e estrutural das amostras selecionadas para esclarecimento dos fenómenos térmicos envolvidos no processo de laminação à chama. Para aumentar o conhecimento sobre o processo, recorreu-se à otimização de parâmetros de máquina através do planeamento de experiências. O conhecimento obtido no âmbito da laminação à chama permitiu a melhoria significativa de várias espumas de base poliéter e foi fundamental para um suporte técnico adequado aos clientes.

keywords polyurethane, flexible foams, polyether, polyester, ageing, thermal oxidation, hydrolysis, flame lamination, thermal degradation, production process

abstract The safety, performance and environmental demands of the automotive industry are increasing, so the flexible polyurethane foam industry has invested and developed differentiating technologies and processes to meet these requirements. Despite this, the following aspects are still unknown in detail: (i) the mechanisms involved in thermal and hydrolytic degradation; (ii) all the fundamentals that justify the adhesion of the foam to the fabric during the flame lamination process. This work focused on these issues.

Regarding the durability of the foams, it was intended to optimize two formulations of polyether base and one of polyester base, by changing, individually, the nature and quantity of certain components, in order to minimize the effects of accelerated aging (performance tests applied to flexible polyurethane foams). The foams were subjected to two methods of humid aging and one of dry aging. Concerning the dry aging of polyether foams, the level and proportion of isocyanate isomers and the amount of SAN have a significant impact. In humid aging, the use of additives and the amount of SAN are the components with the greatest impact. In polyester foams, the use of flame retardants is the most relevant factor. To clarify the chemical and physical phenomena involved in the deterioration of the foams, chemical and structural characterization techniques were used. Dry aging was further performed under a nitrogen atmosphere. The thermal oxidation of the flexible segments should be the main reaction pathway by which the changes in traction and color of the foam occur. The changes caused by the organization of the hard segments should be the main way of decreasing hardness. With design of experiments, different component variations were studied simultaneously. The knowledge obtained allowed the development and approval of polyether and polyester based foams in Daimler, GM and VW OEMs.

In the study of the flame lamination technology, two formulations of the same specific mass, one based on polyether and the other based on polyester, were used. Some formulation variations were imposed to the polyether reference. Polyester foams showed a better behaviour in the flame lamination process than polyether foams, in which is necessary to adjust the formulation for improved results. The main adhesion mechanism will be depolymerization and repolymerization through the urethane bond. The thermal stability, viscosity and chemical affinity between the viscous residue and the fabric are fundamental aspects in adhesion; the structure and the surface tension of the fabric also have an important contribution. A chemical and structural characterization of the selected samples was made to clarify the thermal phenomena involved in the flame lamination process. To increase knowledge about the process, machine parameter optimization through design of experiments was carried out. The knowledge obtained in the field of flame lamination allowed the significant improvement of several polyether based foams and was fundamental for an adequate technical support to the customers.

ÍNDICE

Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxix
Acrónimos.....	xxxv
Nomenclatura	xxxvii
1. Introdução Geral	1
1.1 Química dos poliuretanos.....	1
1.1.1 História.....	1
1.1.2 Química dos poliuretanos.....	2
1.1.3 Enquadramento no mercado.....	4
1.1.4 Aplicações	6
1.2 Espumas flexíveis de poliuretano – processo produtivo	8
1.2.1 Componentes, reações de polimerização e morfologia.....	8
1.2.2 Tecnologia de produção de espuma flexível em bloco	13
1.2.3 Mercado, aplicações e desafios	15
1.2.4 Durabilidade	17
1.3 Âmbito da tese e organização.....	18
2. Estado da arte e da técnica	21
2.1 Durabilidade e estrutura macromolecular	22
2.2 Tecnologia de laminação à chama.....	36
3. Metodologia.....	45
3.1 Durabilidade e estrutura macromolecular	45
3.1.1 Otimização iterativa de espumas flexíveis à escala laboratorial e piloto	45
3.1.2 Otimização de formulação recorrendo ao planeamento de experiências	48
3.1.3 Caracterização de espumas antes e após os processos de envelhecimento para identificação de vias reacionais	49
3.1.4 Estudo do comportamento das espumas nos processos de envelhecimento húmido e seco.....	51
3.2 Tecnologia de laminação à chama.....	54

3.2.1	Otimização iterativa de formulações e do processo de laminação à chama à escala laboratorial e piloto	54
3.2.2	Otimização do processo recorrendo ao planeamento de experiências	57
3.2.3	Caracterização de espumas antes e após o processo de laminação à chama, para identificação de vias reacionais	57
3.2.4	Estudo do comportamento das espumas no processo de laminação à chama.....	59
4.	Durabilidade e estrutura macromolecular	63
4.1	Análise de resultados: otimização de espumas flexíveis	63
4.1.1	Otimização iterativa de formulações e propriedades físicas, à escala laboratorial	63
4.1.2	Otimização iterativa de formulações e propriedades físicas, à escala piloto	81
4.1.3	Estudo de durabilidade em atmosfera de azoto.....	94
4.1.4	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	97
4.1.5	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	115
4.1.6	Análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varrimento (TGA-DSC)..	133
4.1.7	Análise por calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	138
4.1.8	Tempo de indução de oxidação (OIT).....	138
4.1.9	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	141
4.2	Otimização de formulação base poliéter com recurso ao planeamento de experiências (DOE).....	145
5.	Tecnologia de laminação à chama	159
5.1	Análise de resultados	159
5.1.1	Otimização iterativa de formulações e do processo de laminação à chama à escala laboratorial e piloto	159
5.1.2	Otimização do processo recorrendo ao planeamento de experiências	170
5.1.3	Caracterização de espumas antes e após o processo de laminação à chama, para identificação de vias reacionais	176
5.1.3.1	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	176
5.1.3.2	Análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial (TGA/DSC)	178
5.1.3.3	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	187
5.1.3.4	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	193
6.	Conclusões e perspetivas de trabalho futuro.....	197

6.1	Principais conclusões do estudo	197
6.1.1	Durabilidade e estabilidade molecular	197
6.1.2	Tecnologia de laminação à chama.....	199
6.2	Perspetivas para trabalho futuro	201
7.	Bibliografia.....	205
	Anexo A – Esquemas da metodologia	213
	Anexo B – Métodos experimentais e de caracterização de amostras	217
	B.1 Métodos gerais.....	217
	B.1.1 Determinação de propriedades físicas e mecânicas de espumas flexíveis de poliuretano.....	217
	B.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	221
	B.1.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	222
	B.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)	224
	B.1.5 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	224
	B.1.6 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	226
	B.2 Métodos aplicados no estudo da durabilidade e estrutura macromolecular.....	232
	B.2.1 Métodos aplicados no estudo do envelhecimento seco acelerado	232
	B.2.2 Métodos aplicados no estudo do envelhecimento húmido acelerado.....	234
	B.3 Métodos aplicados no estudo da tecnologia de laminação à chama	238
	B.3.1 Avaliação do desempenho de aderência do complexo bilaminar espuma-tecido	238
	Anexo C – Equações de previsão de propriedades geradas no JMP® 13.....	240
	Anexo D – Propriedades físicas: espumas usadas em ensaios de laminação à chama.....	245

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Principais estruturas de ressonância do grupo isocianato [4]	2
Figura 1-2 Procura de polímeros por tipologia em 2013 na Europa [7]	4
Figura 1-3 Percentagem do volume de mercado europeu associado a cada país da União Europeia, Noruega e Suíça [10]	5
Figura 1-4 Divisão de mercado mundial por área de aplicação de poliuretano em 2015 (adaptado de [11])	7
Figura 1-5 Volume de negócios associado às aplicações de poliuretano nos Estados Unidos da América – dados de 2014 e 2015 em milhões de dólares americanos (USD) e estimativas de acordo com o crescimento esperado entre 2016 e 2021 (adaptado de [11])	7
Figura 1-6 Estruturas dos isómeros 2,4-TDI (esquerda) e 2,6-TDI (direita)	8
Figura 1-7 Representação esquemática da primeira etapa da reação de expansão (reação de gás)	9
Figura 1-8 Representação esquemática da reação de formação de ureia (segunda etapa da reação de gás).....	9
Figura 1-9 Representação esquemática da reação de formação de uretano (reação de gel)	9
Figura 1-10 Representação esquemática da reação de formação de alofanato	10
Figura 1-11 Representação esquemática da reação de formação de biureto.....	10
Figura 1-12 Estados conceptuais de uma espuma (adaptado de [4])	12
Figura 1-13 Representação de estrutura com diferentes fases em espumas flexíveis de poliuretano convencionais produzidas em bloco (adaptado de [4]).....	12
Figura 1-14 Comparação de tamanhos das várias texturas que ocorrem numa espuma flexível de poliuretano (adaptado de [4])	13
Figura 1-15 Tecnologia <i>Hennecke – Planibloc</i> (adaptado de [26]).....	15
Figura 1-16 Representação esquemática do sistema de <i>Planibloc</i> (adaptado de [24])	15
Figura 2-1 Modelo esquemático da estrutura de segmentos rígidos e flexíveis de uma espuma flexível de poliuretano – efeito da temperatura (adaptado de [31])	21

Figura 2-2 Dureza (tensão de compressão) em função do tempo e da temperatura (adaptado de [32]).....	23
Figura 2-3 Deformação remanescente em função do tempo (adaptado de [32])	23
Figura 2-4 Resistência à tração em função do tempo (adaptado de [32])	24
Figura 2-5 Alongamento à rutura em função do tempo (adaptado de [32])	24
Figura 2-6 Resistência ao calor de espumas flexíveis de poliuretano em função do tempo e da temperatura (adaptado de [32]).....	25
Figura 2-7 Termo-oxidação em poliuretanos de base poliéter (adaptado de [28])	27
Figura 2-8 Termo-oxidação em poliuretanos de base poliéster (adaptado de [28])	28
Figura 2-9 Representação esquemática da difusão da água para o interior da matriz polimérica (adaptado de [39])	31
Figura 2-10 Esquema da hidrólise do grupo éster (adaptado de [32])	31
Figura 2-11 Hidrólise de poliuretanos de base poliéter (adaptado de [41])	32
Figura 2-12 Grupos propícios a sofrer ataque hidrolítico em poliuretanos de base poliéter (adaptado de [29]).....	32
Figura 2-13 Ataque hidrolítico nas ligações alofanato (adaptado de [41]).....	32
Figura 2-14 Hidrólise do grupo ureia (baseado em [42])	33
Figura 2-15 Dissociação do biureto em ureia e isocianato	39
Figura 2-16 Dissociação do alofanato em uretano e isocianato	39
Figura 2-17 Decomposição da ureia em amina e diisocianato	40
Figura 2-18 Vias reacionais possíveis para a decomposição do uretano.....	41
Figura 3-1 Exemplo de curva característica de determinação de OIT [58].....	52
Figura 3-2 Esquematização da máquina de laminação à chama laboratorial utilizada neste estudo	55
Figura 3-3 Tratamento de repelência no tecido	56
Figura 4-1 Representação esquemática de polimerização graft de polioli poliéter com copolímero de SAN (adaptado de [61]).....	66
Figura 4-2 Exemplo de provete de tração/alongamento à rutura de espuma poliéster após envelhecimento em autoclave	81

Figura 4-3 Resultados de variação de dureza em envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)	83
Figura 4-4 Resultados de variação de massa em envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)	83
Figura 4-5 Resultados do coeficiente de difusão em função do tempo de exposição às condições de envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)	84
Figura 4-6 Resultados de variação de dureza em envelhecimento húmido em autoclave – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)	85
Figura 4-7 Resultados de variação de tração em envelhecimento húmido em autoclave – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)	85
Figura 4-8 Resultados de variação de alongamento à rutura em envelhecimento húmido em autoclave – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)	86
Figura 4-9 Resultados de variação de dureza em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)	87
Figura 4-10 Resultados de variação de massa em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)	87
Figura 4-11 Resultados de variação de tração em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)	88
Figura 4-12 Resultados de variação de alongamento à rutura em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)	88
Figura 4-13 Resultados de variação de dureza em envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)	90
Figura 4-14 Resultados de variação de massa em envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)	90
Figura 4-15 Resultados do coeficiente de difusão em função do tempo de exposição às condições de envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)	91
Figura 4-16 Resultados de variação de dureza em envelhecimento húmido em autoclave – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)	91

Figura 4-17 Resultados de variação de tração em envelhecimento húmido em autoclave – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)	92
Figura 4-18 Resultados de variação de dureza em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)	92
Figura 4-19 Resultados de variação de tração em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)	93
Figura 4-20 Resultados de variação de massa em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)	93
Figura 4-21 Espuma PE_D42 (5) no estado inicial (à esquerda), após envelhecimento seco em atmosfera inerte (ao centro) e após envelhecimento seco em atmosfera de ar (à direita)	95
Figura 4-22 Espuma PE_D42 (6) no estado inicial (à esquerda), após envelhecimento seco em atmosfera inerte (ao centro) e após envelhecimento seco em atmosfera de ar (à direita)	96
Figura 4-23 Corte de provete de tração após envelhecimento em azoto	96
Figura 4-24 Comparação entre espetros de amostras PE_D42 em estado normal (antes de envelhecimento)	102
Figura 4-25 Comparação entre espetros de amostras PE_D42 #5 em estado normal e após envelhecimento seco	104
Figura 4-26 Comparação entre espetros de amostras PE_D42 #6 em estado normal e após envelhecimento seco e envelhecimento húmido	105
Figura 4-27 Comparação entre espetros de amostras PE_D42 #7 em estado normal e após envelhecimento húmido.....	106
Figura 4-28 Comparação entre espetros de amostras PE_D27 em estado normal (antes de envelhecimento)	107
Figura 4-29 Comparação entre espetros de amostras PE_D27 #2 em estado normal e após envelhecimento seco e envelhecimento húmido	108
Figura 4-30 Comparação entre espetros de amostras PE_D27 #3 em estado normal e após envelhecimento seco	110
Figura 4-31 Comparação entre espetros de amostras PE_D27 #7 em estado normal e após envelhecimento húmido.....	111

Figura 4-32 Comparação entre espectros de amostras PES em estado normal (antes de envelhecimento)	112
Figura 4-33 Comparação entre espectros de amostras PES #1 em estado normal e após envelhecimento seco e envelhecimento húmido	113
Figura 4-34 Comparação entre espectros de amostras PES #7 em estado normal e após envelhecimento seco e envelhecimento húmido	114
Figura 4-35 Curvas de módulo de carga e de Tan δ de amostras a diferentes escalas de produção: PE_D42 #5 (baixa pressão) e PE_D42 (5) (alta pressão) no seu estado normal	118
Figura 4-36 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D42 #5 no estado normal e após envelhecimento seco.....	120
Figura 4-37 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D42 #7 no estado normal e após envelhecimento húmido	121
Figura 4-38 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D42 #6 no estado normal, após envelhecimento seco e após envelhecimento húmido	123
Figura 4-39 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D27 #3 no estado normal e após envelhecimento seco.....	124
Figura 4-40 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D27 #7 no estado normal e após envelhecimento húmido	126
Figura 4-41 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D27 #2 no estado normal, após envelhecimento seco e após envelhecimento húmido	127
Figura 4-42 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PES #1 no estado normal, após envelhecimento seco e após envelhecimento húmido	128
Figura 4-43 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PES #7 no estado normal e após envelhecimento seco.....	130
Figura 4-44 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D42 produzida apenas com polioli convencional, no estado normal.....	132
Figura 4-45 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D27 produzida apenas com polioli convencional, no estado normal.....	132

Figura 4-46 Resultados de caracterização analítica por TGA-DSC da amostra PE_D42 (5) em atmosfera de ar e em atmosfera de azoto (espuma OK em envelhecimento seco).....	133
Figura 4-47 Resultados de caracterização analítica por TGA-DSC da amostra PE_D42 (6) em atmosfera de ar e em atmosfera de azoto (espuma NOK em envelhecimento seco)	134
Figura 4-48 Resultados de caracterização analítica por TGA-DSC da amostra PE_D27 (2) em atmosfera de ar e em atmosfera de azoto (espuma NOK em envelhecimento seco)	134
Figura 4-49 Resultados de caracterização analítica por TGA-DSC da amostra PE_D27 (3) em atmosfera de ar e em atmosfera de azoto (espuma OK em envelhecimento seco).....	135
Figura 4-50 Comparação do fluxo de calor (por TGA-DSC) com Tan δ (por DMA) na espuma PE_D42, formulação 5	135
Figura 4-51 Comparação do fluxo de calor (por TGA-DSC) com Tan δ (por DMA) na espuma PE_D42, formulação 6	136
Figura 4-52 Comparação do fluxo de calor (por TGA-DSC) com Tan δ (por DMA) na espuma PE_D27, formulação 2	136
Figura 4-53 Comparação do fluxo de calor (por TGA-DSC) com Tan δ (por DMA) na espuma PE_D27, formulação 2	137
Figura 4-54 Resultados de DSC em atmosfera de ar de duas amostras de espuma PE_D42 preparadas à escala laboratorial de alta pressão	138
Figura 4-55 Resultado de método de OIT aplicado a uma amostra PE_D42 (6), de escala piloto alta pressão, a 150 °C durante 2 horas	139
Figura 4-56 Resultado de método de OIT aplicado a uma amostra PE_D42 (6), de escala piloto alta pressão, a 150 °C durante 2 horas	140
Figura 4-57 Resultado de método de OIT aplicado a uma amostra PE_D42 5 a 220 °C durante 50 minutos	140
Figura 4-58 Resultado de método de OIT aplicado a uma amostra PE_D42 5 a 220 °C durante 2 horas, em atmosfera de azoto (inerte)	141
Figura 4-59 Esquema das opções utilizadas no JMP® para obter um primeiro ajuste aos resultados obtidos após realização dos ensaios estipulados	147

Figura 4-60 Sumário de todos os efeitos envolvidos no modelo inicial gerado pelo JMP® e dos seus valores-p (<i>PValue</i>) após a 1ª iteração.....	148
Figura 4-61 Sumário dos efeitos mais importantes para o modelo de ajuste gerado pelo JMP® e dos seus valores-p (<i>PValue</i>) após a 1ª iteração.....	148
Figura 4-62 Representação gráfica da funcionalidade “ <i>Profiler</i> ” do JMP®, que representa a tendência de comportamento das variáveis de resposta em função dos fatores em estudo – resultados da 1ª iteração.....	151
Figura 4-63 Sumário de todos os efeitos envolvidos no modelo inicial gerado pelo JMP® e dos seus valores-p (<i>PValue</i>) após a 2ª iteração.....	152
Figura 4-64 Sumário dos efeitos mais importantes para o modelo de ajuste gerado pelo JMP® e dos seus valores-p (<i>PValue</i>) após a 2ª iteração.....	154
Figura 4-65 Representação gráfica da funcionalidade “ <i>Profiler</i> ” do JMP®, que representa a tendência de comportamento das variáveis de resposta em função dos fatores em estudo – resultados da 2ª iteração.....	155
Figura 5-1 Mecanismo reacional envolvido na incorporação do aditivo FB.....	163
Figura 5-2 Ampliação da estrutura celular do provete de espuma após passagem pela chama no processo de laminação à chama.....	166
Figura 5-3 Material residual resultante do processo de laminação à chama	167
Figura 5-4 Imagens do corte transversal das amostras estudadas, recolhidas por SEM, após laminação à chama	168
Figura 5-5 Amostra do tecido com relevo utilizado para este estudo. ‘Cara Boa’ à esquerda. ‘Cara má’ à direita	169
Figura 5-6 Imagens do corte transversal das amostras estudadas, recolhidas por SEM, após laminação à chama	170
Figura 5-7 Sumário de todos os efeitos envolvidos no modelo inicial gerado pelo JMP® e dos seus valores-p (<i>PValue</i>).....	172
Figura 5-8 Representação gráfica da funcionalidade “ <i>Profiler</i> ” do JMP®, que representa a tendência de comportamento das variáveis de resposta em função dos fatores em estudo.....	173

Figura 5-9 Curvas de módulo de carga e Tan δ em função da temperatura das espumas PES (1) e PE (1).....	176
Figura 5-10 Variação de entalpia dos fenómenos exotérmicos ocorridos nas amostras poliéter em ar atmosférico, na gama de temperaturas entre os 50 °C e os 400 °C	178
Figura 5-11 Perda de massa das espumas poliéter analisadas em atmosfera oxidativa, correspondentes à variação controlada da temperatura entre os 50 °C e os 500 °C	180
Figura 5-12 Variação de entalpia dos fenómenos endotérmicos em ambiente inerte, na gama de temperaturas entre os 50 °C e os 400 °C	181
Figura 5-13 Variação de massa das amostras poliéter em ambiente inerte.....	182
Figura 5-14 Perda de massa das espumas poliéter analisadas em atmosfera inerte.....	182
Figura 5-15 Representação gráfica $\ln(k)$ versus $1/T$ para uma velocidade de 10°C/min amostra PE(1)	186
Figura 5-16 Espectro FTIR-ATR correspondente ao ensaio PE (1)	187
Figura 5-17 Espectro FTIR-ATR correspondente ao ensaio PE(7)	189
Figura 5-18 Espectro FTIR-ATR correspondente aos ensaios PE(1), PE(2) e PE(3) – Análise 2h após a laminação à chama.....	190
Figura 5-19 Acompanhamento da intensidade de absorção da banda correspondente ao $-N=C=O$	192
Figura 5-20 Estudo cinético banda NCO – variação do pico de absorvância ao longo do tempo (2255-2285 cm^{-1})	193
Figura B-1 Representação esquemática do funcionamento de um equipamento para ensaios de tração [94].....	218
Figura B-2 Representação esquemática do provete a considerar para ensaios de tração e alongamento à rutura [95]	219
Figura B-3 Detalhe do porta-provetes utilizado no método aplicado à determinação da velocidade de combustão	220
Figura B-4 Ilustração da metodologia da técnica (adaptado de [98])	222
Figura B-5 Curva típica do módulo de carga <i>versus</i> temperatura: 1 – Patamar de Fusão; 2 – Patamar borrachoso; 3 – Patamar vítreo.....	223

Figura B-6 Representação esquemática de funcionamento de aparelho de DSC por compensação de energia (adaptado de [101])	225
Figura B-7 Representação esquemática dos tipos de curva de TG e DSC para vários fenômenos térmicos (adaptado de [101])	226
Figura B-8 Esquema simplificado do aparelho de SEM [105]	227
Figura B-9 Aparelho de SEM utilizado para recolha de imagens das amostras em estudo (modelo FEG-SEM JEOL JSM7001F)	228
Figura B-10 Amostras antes (a) e após (b) a aplicação de revestimento de paládio e ouro	228
Figura B-11 Exemplo de modelo de compósito central, aplicado a 3 fatores (X1, X2, X3) (adaptado de [107])	230
Figura B-12 Formulário de introdução de respostas no JMP® 13 (adaptado de [107])	230
Figura B-13 Formulário de introdução de fatores no JMP® 13 (adaptado de [107])	230
Figura B-14 Esquema de montagem necessário para ensaio de envelhecimento húmido em estufa – norma VW PV 3959 (o provete de espuma é apoiado no suporte metálico)	235

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1 Principais reações que intervêm na polimerização e identificação do tipo de estrutura resultante [4].....	3
Tabela 3-1 Identificação das espumas de poliuretano tomadas como base para o trabalho de estudo de envelhecimentos	46
Tabela 3-2 Identificação das variações induzidas na espuma PE_D42	46
Tabela 3-3 Identificação das variações induzidas na espuma PE_D27	46
Tabela 3-4 Identificação das variações induzidas na espuma PES	47
Tabela 3-5 Valores mínimos e máximos dos fatores utilizados para a otimização por DOE	49
Tabela 3-6 Condições de análise de FTIR das amostras PE_D42, PE_D27 e PES OK e NOK, antes e após envelhecimentos.....	49
Tabela 3-7 Parâmetros da análise DMA	50
Tabela 3-8 Condições de análise SEM.....	50
Tabela 3-9 Parâmetros de análise TGA-DSC.....	51
Tabela 3-10 Parâmetros de análise DSC	51
Tabela 3-11 Parâmetros da análise OIT	52
Tabela 3-12 Variações para a formulação-tipo em estudo - Massa específica 35 kg/m ³	55
Tabela 3-13 Parâmetros de máquina aplicados no processo de laminação à chama	56
Tabela 3-14 Formulação selecionada para o DOE.....	57
Tabela 3-15 Amostras selecionadas para análise FTIR/ATR.....	58
Tabela 3-16 Parâmetros da análise FTIR/ATR.....	58
Tabela 3-17 Amostras selecionadas para análise DMA	60
Tabela 3-18 Parâmetros da análise DMA.....	60
Tabela 3-19 Parâmetros da análise de TGA-DSC.....	61
Tabela 4-1 Cálculos relativos à estrutura polimérica da espuma – variações na formulação base PE_D42	65

Tabela 4-2 Resultados médios obtidos em estado normal nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéter de massa específica 42 kg/m ³ (resultados prévios aos envelhecimentos)	67
Tabela 4-3 Resultados médios obtidos após envelhecimentos nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéter de massa específica 42 kg/m ³ , apresentados em forma de diferença face aos provetes de estado normal	69
Tabela 4-4 Aplicação do critério de decisão estipulado para determinação de formulações consideradas OK e NOK para envelhecimento seco e envelhecimento húmido na espuma PE_D42	70
Tabela 4-5 Especificações de máximo de variação de propriedades físicas em envelhecimentos	70
Tabela 4-6 Exemplos de provetes envelhecidos de espuma de base poliéter e massa específica 42 kg/m ³	71
Tabela 4-7 Cálculos relativos à estrutura polimérica da espuma – variações na formulação base PE_D27	73
Tabela 4-8 Resultados médios obtidos em estado normal nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéter de massa específica 27 kg/m ³ (resultados prévios aos envelhecimentos)	73
Tabela 4-9 Resultados médios obtidos após envelhecimentos nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéter de massa específica 27 kg/m ³ , apresentados em forma de diferença face aos provetes de estado normal	74
Tabela 4-10 Aplicação do critério de decisão estipulado para determinação de formulações consideradas OK e NOK para envelhecimento seco e envelhecimento húmido na espuma PE_D27	75
Tabela 4-11 Exemplos de provetes envelhecidos de espuma de base poliéter e massa específica 27 kg/m ³	76
Tabela 4-12 Cálculos relativos à estrutura polimérica da espuma – variações na formulação base PES.....	77
Tabela 4-13 Resultados médios obtidos em estado normal nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéster (resultados prévios aos envelhecimentos)	78

Tabela 4-14 Resultados médios obtidos após envelhecimentos nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéster, apresentados em forma de diferença face aos provetes de estado normal.....	78
Tabela 4-15 Aplicação do critério de decisão estipulado para determinação de formulações consideradas OK e NOK para envelhecimento seco e envelhecimento húmido na espuma PES .	80
Tabela 4-16 Exemplos de provetes envelhecidos de espuma de base poliéster e massa específica 42 kg/m ³	80
Tabela 4-17 Propriedades iniciais das formulações com base na espuma PE_D42 produzidas à escala piloto.....	82
Tabela 4-18 Propriedades iniciais das formulações com base na espuma PE_D27 produzidas à escala piloto.....	89
Tabela 4-19 Dados de determinação da percentagem de sólidos em suspensão numa amostra de água recolhida após ensaio de envelhecimento húmido pelo método da OEM VW de provete de espuma PE_D42 (7).....	94
Tabela 4-20 Resultados após envelhecimento seco realizado em atmosfera de azoto e em ar (PE_D42 OK e NOK).....	94
Tabela 4-21 Tabela atribuições picos FTIR - Poliéter em estado normal (antes de envelhecimento)	99
Tabela 4-22 Tabela atribuições picos FTIR - Poliéster em estado normal (antes de envelhecimento)	101
Tabela 4-23 Compilação das amostras de escala laboratorial de baixa pressão analisadas por DMA	118
Tabela 4-24 Temperaturas de transição vítrea (PE_D42 #5)	120
Tabela 4-25 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D42 #5)	120
Tabela 4-26 Temperaturas de transição vítrea (PE_D42 #7)	122
Tabela 4-27 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D42 #7)	122
Tabela 4-28 Temperaturas de transição vítrea (PE_D42 #6)	123
Tabela 4-29 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D42 #6)	124
Tabela 4-30 Temperaturas de transição vítrea (PE_D27 #3)	125

Tabela 4-31 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D27 #3)	125
Tabela 4-32 Temperaturas de transição vítrea (PE_D27 #7)	126
Tabela 4-33 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D27 #7)	126
Tabela 4-34 Temperaturas de transição vítrea (PE_D27 #2)	127
Tabela 4-35 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D27 #2)	128
Tabela 4-36 Temperaturas de transição vítrea (PES #1)	128
Tabela 4-37 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PES #1)	129
Tabela 4-38 Temperaturas de transição vítrea (PES #7)	130
Tabela 4-39 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PES #7)	131
Tabela 4-40 Resultados médios dos ensaios de OIT	141
Tabela 4-41 Imagens das amostras estudadas recolhidas por SEM, no estado normal, após envelhecimento seco e após envelhecimento húmido.....	144
Tabela 4-42 Indicação dos ensaios a realizar com base no DOE gerado através do <i>software</i> JMP®	145
Tabela 4-43 Transposição dos ensaios realizados na parte laboratorial de envelhecimentos húmidos e secos na espuma base PE_D42 para o JMP®	146
Tabela 4-44 Descrição das propriedades (variáveis de saída) estudadas no DOE no <i>software</i> JMP®	146
Tabela 4-45 Sumário dos resultados da análise estatística dos modelos associados a cada uma das variáveis de resposta após a 1ª iteração	149
Tabela 4-46 Pontos considerados para a segunda iteração.....	152
Tabela 4-47 Resultados dos ensaios correspondentes à 2ª iteração (resultados previstos vs reais)	153
Tabela 4-48 Sumário dos resultados de análise estatística dos modelos associados a cada uma das variáveis de resposta após a 2ª iteração	156
Tabela 5-1 Seleção de um conjunto de propriedades físicas medidas de acordo com a norma GMW16853 (2013)	160
Tabela 5-2 Seleção de um conjunto de propriedades físicas medidas de acordo com a norma B67 7050 (2014)	160

Tabela 5-3 Cálculos relativos à estrutura polimérica da espuma – variações nas formulações D35	161
Tabela 5-4 Avaliação de desempenho das formulações em estudo. Leitura da aderência após laminação à chama	161
Tabela 5-5 Balanço de massa às referências de espuma em análise após processo de laminação à chama (valores médios; 3 réplicas para provetes do cimo, meio e fundo do bloco)	164
Tabela 5-6 Perda de espessura das referências de espuma em análise após processo de laminação à chama (valores médios; 3 réplicas para provetes do cimo, meio e fundo do bloco)	165
Tabela 5-7 Balanço de massa efetuado para o compósito bilaminar da espuma PU-Poliéster	166
Tabela 5-8 Avaliação do desempenho dos compósitos bilaminares em tecidos com diferentes tratamentos repelentes. Leitura da aderência após laminação à chama em condições STD	167
Tabela 5-9 Avaliação de desempenho dos compósitos bilaminares em tecidos com texturas. Leitura da aderência após laminação à chama em condições STD	169
Tabela 5-10 Resultados dos ensaios propostos pelo <i>software</i> de DOE para a referência de espuma (7) com desempenho NOK	172
Tabela 5-11 Sumário dos resultados de análise estatística dos modelos associados a cada uma das variáveis de resposta	174
Tabela 5-12 Parâmetros de máquina propostos pelo DOE, aplicados na experiência de confirmação	175
Tabela 5-13 Resultados obtidos após ajuste previsto pela 1ª iteração - Experiência de confirmação	175
Tabela 5-14 Transição vítrea dos materiais em análise, por leitura do pico máximo da curva $\tan \delta$ vs. Temperatura	177
Tabela 5-15 Caracterização das curvas DMA para a temperatura de 23,0 °C	178
Tabela 5-16 Temperaturas de decomposição térmica obtidas pela análise de termogravimetria	179
Tabela 5-17 Perda de massa correspondente ao único estágio de decomposição térmica	180
Tabela 5-18 Perda de massa correspondente aos dois estágios de decomposição térmica	183
Tabela 5-19 Temperaturas da superfície da espuma após passagem pela chama no processo de laminação (3 leituras)	183

Tabela 5-20 Temperaturas de decomposição térmica em ambiente inerte.....	183
Tabela 5-21 Identificação dos dois estágios de decomposição pelo modelo cinético de Arrhenius	186
Tabela 5-22 Interpretação espectral correspondente ao ensaio PE(1)	188
Tabela 5-23 Interpretação espectral correspondente ao material residual pirolisado do ensaio (7)	189
Tabela 5-24 Avaliação de desempenho das formulações em estudo. Leitura da aderência após laminação à chama e arrefecimento forçado	191
Tabela 5-25 Fatores com influência no estudo cinético da banda -NCO	193
Tabela 5-26 Imagens das amostras estudadas, recolhidas por SEM, no estado normal e após laminação à chama	194
Tabela B-1 Condições do método de ensaio de envelhecimento seco em estufa (norma Daimler DBL 5450).....	233
Tabela B-2 Condições do método de ensaio de envelhecimento húmido em autoclave (norma Daimler DBL 5450)	234
Tabela B-3 Condições do método de ensaio de envelhecimento húmido em estufa (norma VW PV 3959).....	235
Tabela D-1 Monitorização das propriedades físicas de acordo com a norma GMW16853 (2013) - Requisitos específicos GM para produto	245
Tabela D-2 Monitorização das propriedades físicas de acordo com a norma B67 7050 (2014) - Requisitos específicos PSA para produto	246

ACRÓNIMOS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
CLD	<i>Compression Load Deflection</i>
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>
DOE	<i>Design of Experiments</i>
DR	Deformação remanescente
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EO	Óxido de etileno
FB	<i>Flame Bonding</i>
FC	Fluorocarbonetos
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GM	<i>General Motors</i>
GMW	<i>General Motors Worldwide</i>
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>
HS	<i>Hard segments</i>
ISO	<i>International Standards Organization</i>
ISOPA	<i>European Diisocyanate and Polyol Producers Association</i>
IST	Instituto Superior Técnico
MDI	Diisocianato de difenilmetano
OEM	<i>Original Equipment Manufacturer</i>

OIT	<i>Oxidation Induction Time</i>
PE	Poliéter
PES	Poliéster
PMDI	Diisocianato de difenilmetano polimérico
PO	Óxido de propileno
PSA	<i>Peugeot Société Anonyme</i>
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
SAN	Estireno-acrilonitrilo
SAXS	<i>Small Angle X-Ray Scattering</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SEM-EDX	<i>Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
SS	<i>Soft segments</i>
STD	<i>Standard</i>
TDI	Diisocianato de tolueno
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta
VW	<i>Volkswagen</i>
WAXS	<i>Wide Angle X-Ray Scattering</i>

NOMENCLATURA

%HR	Percentagem de humidade relativa
A	Área
Å	Ångström
Abs	Absorvância
A _p	Fator pré-exponencial
bar	Bar (unidade de pressão)
C _p	Calor específico
D	Coeficiente de difusão
Da	Dalton
e	Espessura
E _a	Energia de ativação
F	Força
g	Gramma
g pol	Gramma de polímero
h	Hora
K	Graus Kelvin
kt	Quilotonelada
L	Comprimento
Li	Limite inferior
Ls	Limite superior
m	Metro

M_{∞}	Valor de equilíbrio de água difundida
min	Minuto
mL	Mililitro
M_t	Rácio de massa de água ganha
N	Newton
°C	Graus Celsius
Pa	Pascal
pphp	<i>Parts per hundred polyol</i>
R	Constante universal dos gases perfeitos
s	Segundo
T	Temperatura
t	Tempo
Tan δ	Fator de amortecimento
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{on}	Temperatura de decomposição inicial
T_p	Temperatura de decomposição térmica máxima
V	Volume
W	Massa
z	Altura
β	Fluxo de calor
Δ	Variação / Diferença
α	Conversão

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Química dos poliuretanos

1.1.1 História

A origem do poliuretano (PU) remonta ao ano de 1937 e tem a assinatura do cientista Otto Bayer (1902–1982) e da sua equipa. O primeiro trabalho desenvolvido, nos laboratórios I.G. Farbenindustrie da Bayer AG em Leverkusen, na Alemanha, focou-se na síntese de fibras pela poliadição de isocianatos, polióis poliéster e outros reagentes, na tentativa de desenvolver um material concorrente às poliamidas, já na altura patenteadas pela Dupont.

Apesar de este trabalho ter sido inicialmente ignorado pela incompatibilidade do material com o Nylon, o seu resultado revelou mais tarde a distinta capacidade e versatilidade da reação de síntese de poliuretanos. Deste trabalho resultou também a patente alemã DRP 728981, registada a 13 de novembro de 1937, *A process for the production of polyurethanes and polyureas*, na qual intervieram Otto Bayer, Werner Siefken, Heinrich Rinke, L. Orthner e H. Schild [1].

Durante a Segunda Guerra Mundial, foram testemunhados vários avanços na aplicação generalizada do poliuretano como substituto direto da borracha, que à data era extremamente dispendiosa, sendo a matéria-prima difícil de se obter. Ainda durante este período, foram também desenvolvidos outro tipo de aplicações, nomeadamente em adesivos e elastómeros.

Após a Segunda Guerra Mundial, no ano de 1952, o diisocianato de tolueno (TDI) passou a ser produzido à escala industrial e com ele registou-se um grande impulso na produção de poliuretanos. Nos anos que se seguiram, os polióis poliéster começaram a ser gradualmente substituídos por polióis poliéter, devido às suas múltiplas vantagens na competitividade, na flexibilidade das propriedades obtidas, na facilidade de manipulação e na estabilidade hidrolítica.

Com o progresso da ciência e tecnologia, vários aditivos, agentes de expansão, polióis e isocianatos foram ficando disponíveis no mercado. Com isto assistiu-se também a novos avanços na produção de espumas de PU flexíveis (1960) e espumas de PU rígidas (1967) [2].

Até aos dias de hoje, o mercado dos poliuretanos percorreu já um vasto caminho. É uma história de sucesso e um negócio que envolve biliões de dólares no Mundo. A versatilidade deste polímero orgânico tornou-o capaz de ser o substituto de materiais escassos, promovendo o seu uso em inúmeras aplicações.

1.1.2 Química dos poliuretanos

A química dos poliuretanos é essencialmente baseada na reação do grupo funcional isocianato com componentes com grupos hidroxilo (-OH), da qual resulta o grupo uretano. Apesar da sua extrema importância na reação de síntese dos poliuretanos, este não é, por vezes, o grupo funcional maioritário. A versatilidade dos poliuretanos advém também da sua capacidade em incorporar outros grupos funcionais na sua cadeia polimérica.

Os isocianatos são componentes que possuem um ou vários grupos (-N=C=O) altamente reativos. Por norma, estes grupos reagem rapidamente com os componentes que possuem átomos de hidrogénio ativos [3], tais como os polióis, a água, os extensores de cadeia, entre outros.

A reatividade do grupo isocianato pode ser explicada considerando as hipóteses das estruturas de ressonância apresentadas na Figura 1-1.

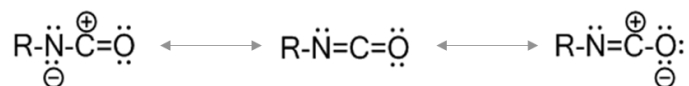


Figura 1-1 Principais estruturas de ressonância do grupo isocianato [4]

Na grande maioria dos poliuretanos as reações com isocianatos ocorrem através da adição à dupla ligação C=N. Por sua vez, o centro nucleofílico que contém o átomo de hidrogénio ativo ataca o grupo carbonilo. Por esta ordem, o átomo de hidrogénio ativo é então adicionado ao nitrogénio.

O impedimento esteroquímico do componente com hidrogénio ativo relativamente ao grupo isocianato determina o seu efeito sobre as reações nas quais intervém. Deste ponto de vista, a natureza do álcool é de extrema importância. Um álcool primário é mais reativo que um secundário, que por sua vez é mais reativo que um terciário. Relativamente a outros componentes que tenham um hidrogénio ativo, a reatividade relativa com o grupo isocianato segue a seguinte ordem [4]:



A Tabela 1-1 resume as principais reações de polimerização nas quais intervém o grupo isocianato [5, 6]. Na secção 1.2.1 estas reações serão apresentadas com maior detalhe.

Tabela 1-1 Principais reações que intervêm na polimerização e identificação do tipo de estrutura resultante [4]

Componentes	Reação	Produtos
Álcool	$\text{R-N=C=O} + \text{H-O-R}' \xrightarrow{-\Delta} \text{R-NH-C(=O)-O-R}'$ <p>Isocianato Álcool Uretano</p>	Uretano
Amina	$\text{R-N=C=O} + \text{R}'\text{-NH}_2 \xrightarrow{-\Delta} \text{R}'\text{-NH-C(=O)-NH-R}$ <p>Isocianato Amina Ureia</p>	Ureia
Água	$\text{R-N=C=O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R-NH-C(=O)-OH}$ <p>Isocianato Água Ácido Carbâmico</p> <p> $\text{R-NH}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{CALOR}$ Amina Dióxido Carbono </p>	Amina
Uretano	$\text{R}''\text{-NH-C(=O)-O-R}' + \text{R-N=C=O} \xrightleftharpoons[110^\circ\text{C}]{\Delta} \text{R}''\text{-NH-C(=O)-NH-C(=O)-O-R}'$ <p>Uretano Isocianato Alofanato</p>	Alofanato
Ureia	$\text{R}'\text{-NH-C(=O)-NH-R}' + \text{R-N=C=O} \xrightleftharpoons[110^\circ\text{C}]{\Delta} \text{R}'\text{-NH-C(=O)-NH-C(=O)-NH-R}$ <p>Ureia Isocianato Biureto</p>	Biureto

1.1.3 Enquadramento no mercado

Devido à versatilidade de aplicações em que o poliuretano pode ser utilizado, este é um polímero com uma elevada quota de mercado, que tem vindo a crescer continuamente. O poliuretano insere-se na classe dos polímeros, sendo a produção de polímeros uma importante contribuidora para a criação de emprego na Europa e no mundo.

A título de exemplo, no ano de 2013 o volume de negócios associado à indústria dos polímeros foi, no seu todo, de 320 biliões de euros nos 27 países membros da União Europeia. No mesmo ano, a indústria dos polímeros originava emprego para 1,45 milhões de pessoas na Europa [7].

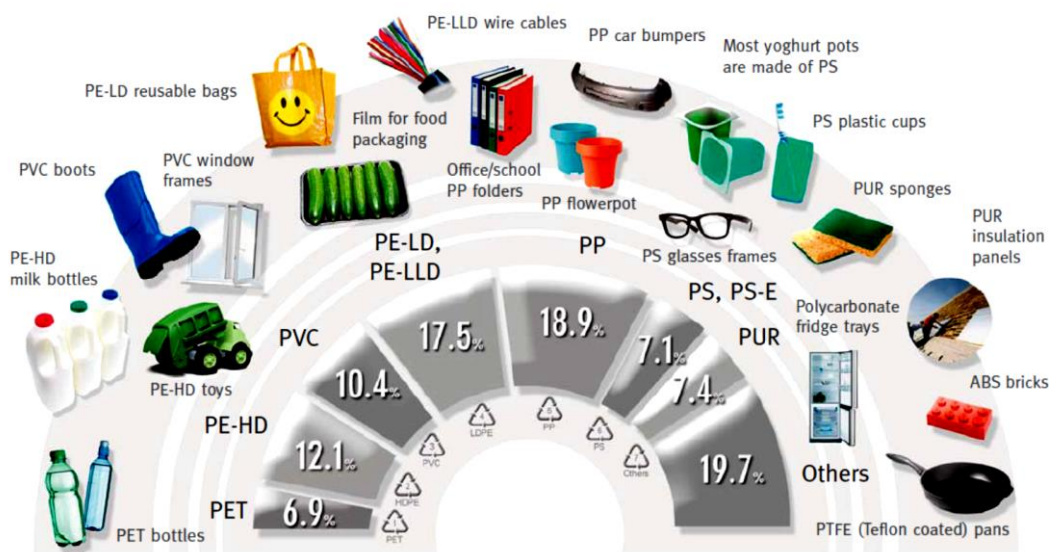


Figura 1-2 Procura de polímeros por tipologia em 2013 na Europa [7]

De acordo com a Figura 1-2, também no ano de 2013, os poliuretanos constituíam 7,4% da procura de polímeros na Europa [7]. Já em 2016, os poliuretanos surgem com 7,5% da quota de mercado de plásticos europeu, notando-se uma relativa estabilização da procura deste tipo de material [8]. Em termos de aplicações, em 2015, o PU foi o segundo tipo de polímero mais utilizado pela indústria automóvel, atrás apenas do polipropileno [8].

Os poliuretanos provêm, como referido atrás, da reação entre isocianato e polioliol, sendo utilizados também outros aditivos para a sua produção. De entre as empresas com maior presença no mercado das matérias-primas destacam-se, por exemplo: a Covestro AG (Grupo Bayer, Alemanha), o Wanhua Chemical Group Co. Ltd. (China), a BASF SE (Alemanha), a Huntsman Corporation (Estados Unidos da América), a Mitsui Chemicals & SKC Polyurethanes, Inc. (Coreia), a The Dow Chemical Company (Estados Unidos da América)[9].

De acordo com o estudo realizado pela ISOPA (*European Diisocyanate and Polyol Producers Association*) em 2014, o valor económico associado ao mercado europeu dos poliuretanos era de

cerca de 207 bilhões de euros, estando dividido por países membros da União Europeia, Noruega e Suíça de acordo com o indicado na Figura 1-3. Estes dados têm em conta a totalidade das empresas do ramo não só da produção de poliuretano, mas também dos seus consumidores e empresas de produção de bens com base em poliuretano. Os países com maior impacto na indústria dos poliuretanos são, a nível europeu, a Alemanha e a Itália, correspondendo a 17,4% e 12,7% do volume de negócios total, respetivamente [10].

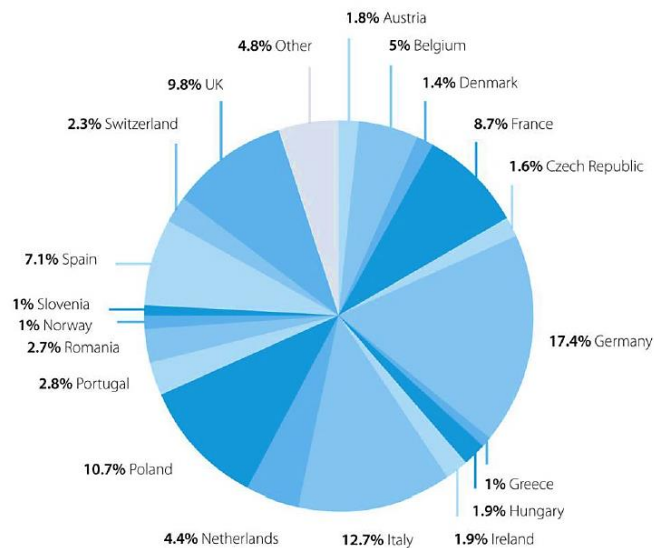


Figura 1-3 Percentagem do volume de mercado europeu associado a cada país da União Europeia, Noruega e Suíça [10]

Em 2015, a procura global de poliuretano esteve na ordem dos 45 bilhões de euros, estando prevista uma taxa de crescimento anual de 7% entre 2016 e 2021 [11], pelo que é notória a crescente importância deste material polimérico no mercado mundial, esperando-se atingir os 89 bilhões de euros em 2025. Este aumento progressivo está relacionado com a crescente incorporação de poliuretano em vários bens de consumo, por exemplo sob a forma de adesivos, revestimentos e materiais de isolamento, entre outros [12].

A indústria dos poliuretanos é muito impulsionada pelos maiores produtores, que detêm aproximadamente 60% de quota de mercado, estando também os preços dos produtos finais muito dependentes de grandes multinacionais como a BASF e a The Dow Chemical Company que, além de serem os principais produtores de matérias-primas, começam a fazer também acordos com empresas de base regional de forma a alargar os seus negócios a economias emergentes.

Os produtos de poliuretano estão altamente suscetíveis a flutuações no preço das matérias-primas utilizadas em maior escala (polióis e isocianatos), também devido ao facto de estas serem derivados do petróleo [11], o que dificulta o trabalho das empresas de menor expressão, que podem não conseguir absorver o aumento de custos sem que este seja espelhado no preço final dos produtos que comercializam.

Tendo em conta a distribuição da procura mundial de poliuretanos, a China tem vindo a ser o maior consumidor asiático de poliuretano, devido não só à sua forte procura interna mas também devido à sua elevada capacidade de produção. Na América do Norte, os Estados Unidos da América foram os detentores, em 2013, de 83% do mercado.

Com a elevada competitividade e foco na inovação e desenvolvimento de aplicações, os investimentos em Investigação e Desenvolvimento são cada vez mais fulcrais para o sucesso no setor, havendo já uma consciencialização da importância não só de melhoria de desempenho dos produtos como também da necessidade de investir na utilização e desenvolvimento de soluções de origem natural [13]. As matérias-primas utilizadas na produção de poliuretanos caem na classificação de Especialidades Químicas, em parte pela importância que assumem as atividades de Investigação e Desenvolvimento.

1.1.4 Aplicações

O poliuretano é considerado um dos materiais poliméricos mais versáteis e abrangentes do mercado de polímeros, uma vez que pode, de acordo com a sua produção e processamento, tomar as mais variadas formas e intervir nas mais variadas aplicações finais [14].

De acordo com o estudo da *Grand View Research*, em 2013 as espumas (flexíveis e rígidas) eram o tipo de produto de poliuretano com maiores quotas de mercado em termos de peso: 38% para as espumas flexíveis; 26% para as espumas rígidas. O mercado global de poliuretano contava em 2013 com cerca de 16000 kt, e espera-se que se aproxime das 22000 kt em 2020, com uma taxa de crescimento prevista de 5% entre 2014 e 2020. Para o mesmo período, o segmento de mercado mais promissor tenderá a ser o ramo automóvel, com um crescimento estimado de 5,3% [13].

Além das espumas, o poliuretano pode ser comercializado como revestimentos, adesivos e selantes, elastómeros, entre outros [15]. Estes produtos são aplicados em vários segmentos, como mobiliário, colchoaria, automóvel, calçado, construção ou embalagens. A Figura 1-4 demonstra esquematicamente a distribuição do consumo de poliuretanos por área de mercado, no ano de 2015 [11].



Figura 1-4 Divisão de mercado mundial por área de aplicação de poliuretano em 2015 (adaptado de [11])

De acordo com as previsões para o mercado americano apresentadas na Figura 1-5, o volume de negócios associado às espumas continuará a ser o mais relevante, assim como terá tendência a crescer, impulsionando o aumento global das receitas geradas pelo mercado de PU nos Estados Unidos da América.

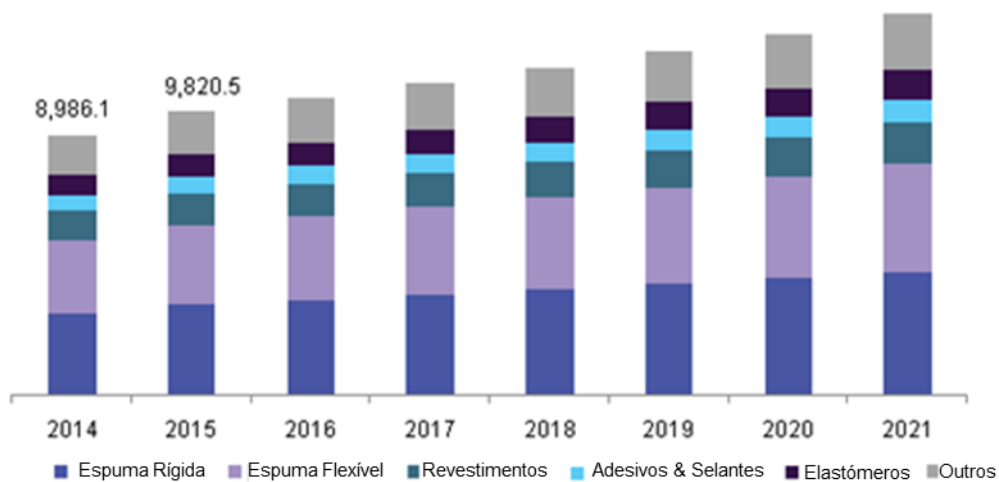


Figura 1-5 Volume de negócios associado às aplicações de poliuretano nos Estados Unidos da América – dados de 2014 e 2015 em milhões de dólares americanos (USD) e estimativas de acordo com o crescimento esperado entre 2016 e 2021 (adaptado de [11])

A utilização de materiais com base em poliuretano nas várias aplicações está relacionada com a necessidade de se utilizar materiais leves e duráveis. No caso particular da indústria automóvel, a utilização de poliuretanos contribui para a diminuição de custos de energia e combustível, pela diminuição do peso dos automóveis [11].

1.2 Espumas flexíveis de poliuretano – processo produtivo

1.2.1 Componentes, reações de polimerização e morfologia

A produção de espumas flexíveis de poliuretano pressupõe não só a utilização de polióis e isocianatos, mas também vários outros componentes, como sejam a água, catalisadores, tensoativos e outros aditivos.

A formação de espumas flexíveis de poliuretano tem por base duas reações principais, as chamadas reações de gel (reação de polimerização) e de formação de gás (reação de expansão). Normalmente para a produção de espumas flexíveis são selecionados polióis (polímeros com vários grupos hidroxilo) de funcionalidade superior a 2 e isocianatos de funcionalidade 2, de forma a dar origem a polímeros reticulados, estando o grau de reticulação relacionado com parâmetros como a massa molecular e a funcionalidade das matérias-primas utilizadas.

O tipo de isocianato mais utilizado na indústria de espumas flexíveis de poliuretano é o diisocianato de tolueno (TDI), comercializado sob a forma de misturas de isómeros. As misturas mais comuns são 80% de isómero 2,4 com 20% de isómero 2,6 (T-80) e 65% de isómero 2,4 com 35% de isómero 2,6 (T-65). Os isómeros de TDI referidos diferem na posição dos grupos NCO no anel aromático, como apresentado na Figura 1-6 [16].

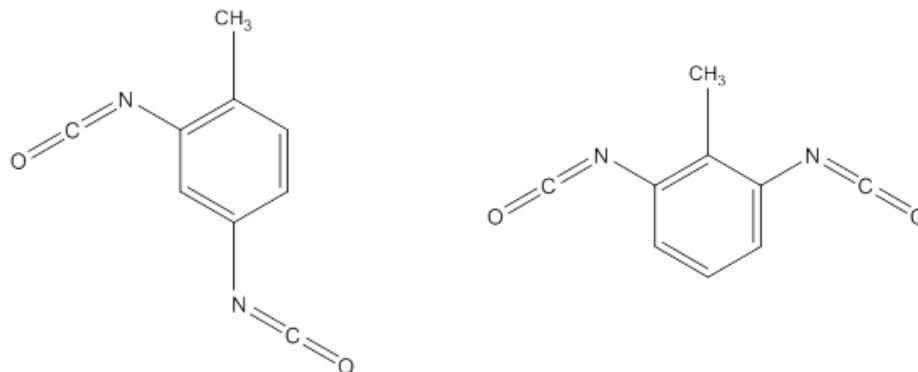


Figura 1-6 Estruturas dos isómeros 2,4-TDI (esquerda) e 2,6-TDI (direita)

De acordo com o referido atrás em 1.1.2, para se formar uma espuma flexível de poliuretano é necessário que ocorram as reações de polimerização (reação de gel) e de expansão (reação de gás).

Na reação de gás, o isocianato reage com a água para formar uma amina primária e CO₂. Como tal, esta reação vai impactar na expansão celular da espuma. O dióxido de carbono gerado é considerado um “expansor químico”. Como produto intermédio da reação de gás forma-se o ácido carbâmico (Figura 1-7).

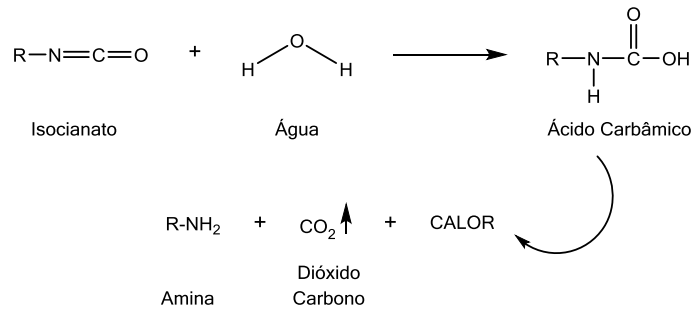


Figura 1-7 Representação esquemática da primeira etapa da reação de expansão (reação de gás)

A amina formada na reação de gás vai reagir com um novo grupo isocianato, dando origem a uma ureia (representada na Figura 1-8).

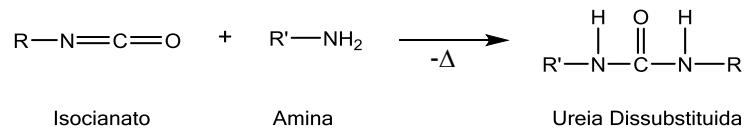


Figura 1-8 Representação esquemática da reação de formação de ureia (segunda etapa da reação de gás)

Os grupos ureia têm um papel fundamental nas propriedades dos poliuretanos, visto que permitem a formação de “reticulações físicas” através de pontes de hidrogénio. No caso de espumas com alto teor de água, pode mesmo haver lugar à formação de estruturas altamente ordenadas, habitualmente designadas por bolas de ureia.

A reação entre o isocianato e os grupos OH dos polióis origina a formação de grupos uretano, sendo chamada a reação de gel (Figura 1-9). A reação de gel contribui para o crescimento da cadeia polimérica e o aumento de viscosidade da mistura reacional. No caso das espumas flexíveis, a utilização de polióis ou isocianatos de funcionalidade superior a 2 promove a formação de reticulações e, desta forma, de um polímero termo-endurecível.

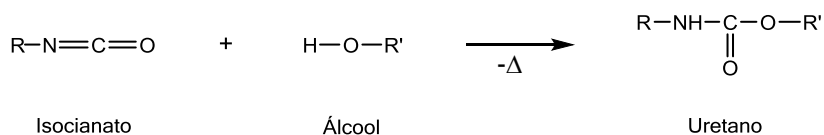


Figura 1-9 Representação esquemática da reação de formação de uretano (reação de gel)

Além da reação de gel e de gás, a frequente utilização de excesso de isocianato promove a formação de grupos alofanato e biureto, pela reação do isocianato com uretano ou ureia, respetivamente. Estes são os compostos menos estáveis da cadeia. A sua decomposição térmica ocorre a tipicamente a temperaturas entre os 110 °C e os 170 °C (Figura 1-10 e Figura 1-11) [17].

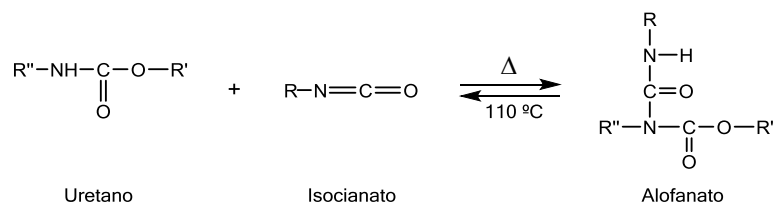


Figura 1-10 Representação esquemática da reação de formação de alofanato

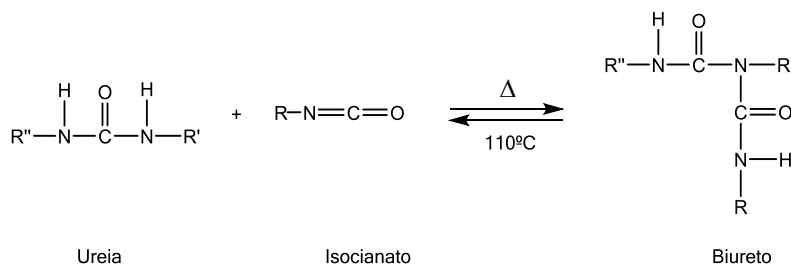


Figura 1-11 Representação esquemática da reação de formação de biureto

Além das matérias-primas base das reações acima apresentadas, as espumas flexíveis de poliuretano são produzidas com recurso a outros componentes, como por exemplo catalisadores, tensoativos, corantes, pigmentos, ignifugantes, biocidas, estabilizadores UV, entre outros.

Os catalisadores são utilizados para acelerar as reações de polimerização. Os catalisadores convencionais não são incorporados no polímero e acabam por parcialmente volatilizar com o elevar da temperatura durante as reações de polimerização e expansão, que se caracterizam como exotérmicas. Os catalisadores podem ser considerados “de gel” ou “de gás”, conforme contribuam para o acelerar da reação de gel ou de formação de gás, respetivamente. Alguns complexos de estanho e aminas terciárias são utilizados como catalisadores em espumas flexíveis de poliuretano. Com a crescente preocupação com a emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) têm sido utilizados cada vez mais catalisadores reativos ou de elevada massa molecular [18]. Estes catalisadores podem ficar ligados à matriz polimérica através de ligações covalentes ou por fortes ligações físicas.

Os tensoativos são compostos que reduzem a tensão superficial do meio reacional, sendo normalmente utilizados silicones constituídos por uma cadeia de polidimetilsiloxano com grupos penderes de copolímeros de óxidos de etileno e propileno, para este fim. Estes garantem a estabilização e emulsificação na mistura reativa, contribuindo também para a nucleação da espuma, pois através da diminuição da tensão superficial da mistura permitem a incorporação de pequenas bolhas de ar na mistura, ar esse que vai formar os núcleos das células. É importante manter uma concentração adequada destes componentes na mistura, pois a incorporação em demasia de tensoativos na formulação pode provocar a não abertura das células, o que não é desejável quando se pretende obter espumas flexíveis de célula aberta, o que é frequentemente o caso.

Para que as espumas cumpram alguns requisitos relativamente à capacidade de retardar a propagação de chama, muitas vezes incorporam-se os chamados ignífugantes na formulação. Os requisitos de baixa combustibilidade estão intimamente ligados com a aplicação de espumas flexíveis de poliuretano no interior do habitáculo dos automóveis.

Podem ser também aplicados aditivos biocidas, para redução do alojamento de microrganismos nas espumas, e tendem a ser utilizados mais na área da colchoaria.

Ao nível do aspeto da espuma, a introdução de cores é feita pela incorporação de pigmentos ou corantes nas formulações. Por outro lado, a utilização de estabilizadores UV é importante nas espumas de cores mais claras, principalmente brancas, quando a questão da oxidação é importante para os clientes e precisa de ser evitada ou, pelo menos, reduzida. Durante o processo de produção de espumas flexíveis em bloco, podem atingir-se temperaturas de cerca de 165 °C [19]. A estas temperaturas os poliuretanos estão sujeitos a termo-oxidação, portanto muitas vezes são utilizados antioxidantes para a minimizar [20, 21].

Morfologia

Como referido anteriormente, as espumas flexíveis de poliuretano têm a particularidade de terem uma morfologia de célula aberta, sendo este um fator crítico para a estabilidade dimensional das espumas. O gás de expansão utilizado na produção destes polímeros celulares é quase sempre o CO₂, sendo que este gás permeia muito mais rapidamente do que o N₂, que é o principal constituinte do ar, através das membranas do interior das células para o exterior. Assim, as células em cujas membranas estão fechadas, apresentam uma pressão interna inferior à pressão atmosférica. Esta diferença de pressão pode provocar o colapso parcial da estrutura celular destas células, originando uma instabilidade dimensional da espuma [22].

O processo de abertura das células nas espumas flexíveis de poliuretano é algo complexo, havendo diversas variáveis a contribuir para esse fenómeno, como a cinética da reação, a cinética de crescimento celular, a morfologia das membranas celulares ou a separação de fases [4]. De uma forma resumida, o mecanismo mais aceite passa pela precipitação da ureia, que a partir de certa concentração deixa de ser solúvel. Esta precipitação da ureia origina zonas de maior pressão na matriz polimérica das membranas. Este facto, associado com o comportamento plástico de Bingham da matriz polimérica, provoca um rompimento parcial ou total das membranas, ocorrendo assim o fenómeno de abertura celular [23]. Há também a hipótese de se dar o rebentamento das células por falta de tensioativo.

A Figura 1-12 resume o comportamento de um segmento de espuma em expansão, de acordo com a viscosidade do sistema. É necessário que se atinja uma viscosidade certa, e que o crescimento não seja demasiado abrupto para que, ao atingir a altura máxima de crescimento, a espuma mantenha a estrutura [4].

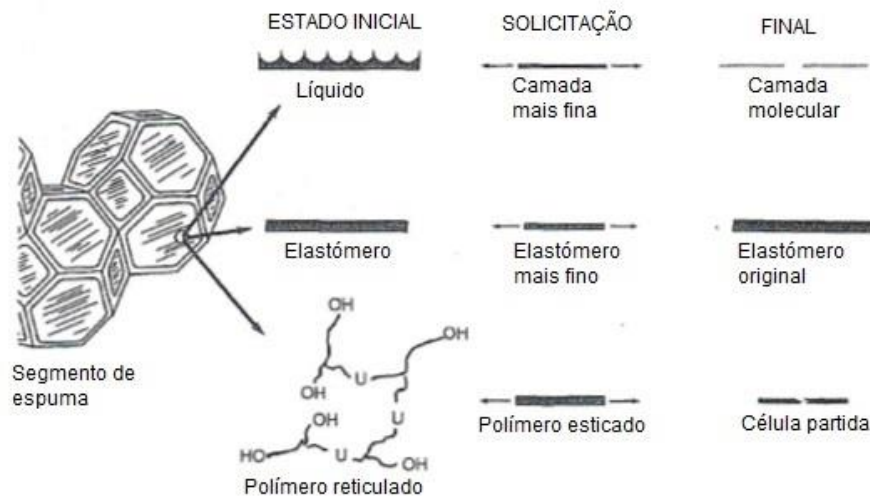


Figura 1-12 Estados conceituais de uma espuma (adaptado de [4])

A Figura 1-13 apresenta as diferentes morfologias de uma espuma flexível de poliuretano, que variam de acordo com um maior ou menor nível de água incorporada na mistura reativa. O esquema da Figura 1-14 faz a comparação dos tamanhos de algumas estruturas associadas à estrutura macromolecular de uma espuma flexível.

Dependendo das proporções das várias matérias-primas e de alguns parâmetros de processo de produção podem obter-se espumas com maior ou menor número de células. A morfologia celular de cada espuma vai ter impacto nas suas propriedades mecânicas e pode interferir na sua maior ou menor durabilidade.

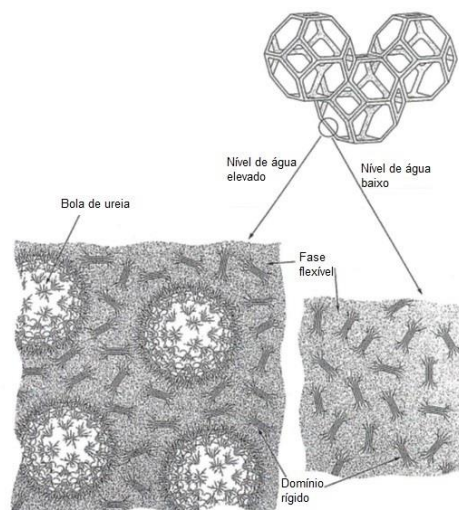


Figura 1-13 Representação de estrutura com diferentes fases em espumas flexíveis de poliuretano convencionais produzidas em bloco (adaptado de [4])

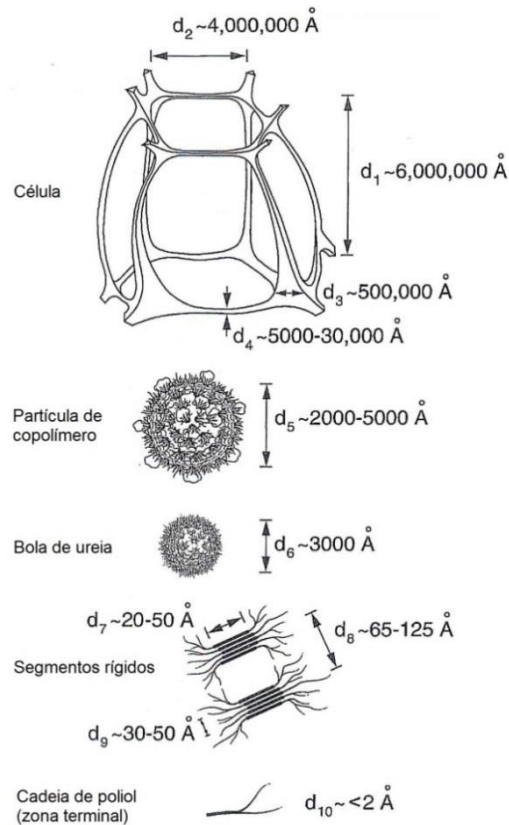


Figura 1-14 Comparação de tamanhos das várias texturas que ocorrem numa espuma flexível de poliuretano (adaptado de [4])

1.2.2 Tecnologia de produção de espuma flexível em bloco

A tecnologia de produção de espumas flexíveis em bloco tem a versatilidade de poder operar em processo contínuo ou descontínuo. No entanto, ao dia de hoje, a espumação (produção de espuma) contínua a alta pressão ganhou destaque e constitui a base da produção de produtos para diferentes aplicações nas quais se inserem espumas flexíveis em bloco.

O processo em contínuo, caracteriza-se por teoricamente ser possível fabricar continuamente blocos de espuma, tendo em conta uma capacidade ilimitada de armazenamento e estabilização das matérias-primas e uma capacidade ilimitada de espaço de cura dos blocos de espuma. O que na realidade não é viável. Neste tipo de processo a dosagem das matérias-primas é feita por linhas independentes a uma cabeça de mistura. Esta possui um agitador mecânico, responsável pela homogeneização das matérias-primas e pelo início do processo de nucleação das espumas flexíveis. Na atualidade, a tecnologia mais utilizada é a de alta pressão. Com esta tecnologia, o isocianato é injetado na cabeça de mistura a pressões que variam entre 50 e 100 bar. A tecnologia de alta pressão permite também a introdução de grandes quantidades de ar dissolvido na cabeça de mistura. Este ar dissolvido, ao sofrer uma queda de pressão na cabeça de mistura, passa a estar ocluído e através da energia mecânica fornecida pelo agitador vai formar vários núcleos, que

posteriormente darão origem às células que compõem a estrutura morfológica. Após o processo de nucleação, segue-se o crescimento das células e, finalmente, o rebentamento das mesmas, visível através da desgaseificação da espuma, o bloco de espuma atinge a sua altura máxima. Neste encadeamento, o produto semiacabado (bloco de espuma cortado com o comprimento pretendido) é transferido para um processo de cura e armazenamento, sendo posteriormente redimensionado nos formatos desejados.

Existem diferentes tecnologias e uma ampla gama de configurações e instalações para o fabrico contínuo de blocos. Espumas à base de poliéster com aplicação em colchoaria (colchões e almofadas) são normalmente produzidas em máquinas do tipo *Maxfoam*, em que a mistura reacional é doseada ao transportador já em fase de creme ou *Vertifoam*, em que o bloco é tracionado na vertical. Por outro lado, para aplicações técnicas as espumas são, por norma, produzidas em máquinas de alta pressão em que a mistura reacional é doseada no estado líquido, ocorrendo a sua expansão em máquinas com transportadores convencionais (UBT) com inclinação variável. No entanto, existe também uma tecnologia em que parte do transportador é constituído por uma série de placas cujo ângulo pode ser modificado individualmente (QFM). Este transportador tem a vantagem de diminuir a dispersão da massa específica ao longo da altura dos blocos de espuma. No caso do fabrico da espuma de poliuretano base poliéster, a utilização de transportadores convencionais é a via de processamento mais comum. A tecnologia de alta pressão é utilizada para a produção de uma gama alargada de espumas poliéster e poliéster com uma estrutura celular regular e com um elevado número de células por centímetro [4].

Associado aos transportadores, existem tecnologias para a obtenção de uma geometria o mais retangular possível dos blocos de espuma, minimizando desta forma os desperdícios associados à produção e transformação dos mesmos. O sistema *Planibloc* consiste num sistema de placas suspensas com contrapesos que, numa primeira fase da reação, permite uma melhor distribuição da mistura reacional e que, numa segunda fase, pressiona a mistura expandida, obrigando-a a deslocar-se para as laterais, minimizando os defeitos na geometria provocados pelo atrito entre a espuma e as paredes laterais do túnel de espumação. O peso das placas é cuidadosamente ajustado para evitar a instabilidade da espuma ainda em crescimento. Com este sistema, ao túnel de espumação é alimentado um papel revestido com um filme de polietileno. O papel atua também como isolante e reduz a perda de gás durante o crescimento da espuma [24, 25]. Apresentam-se abaixo duas imagens indicativas do processo Hennecke e do Planibloc (Figura 1-15 e Figura 1-16)

O processo Draka e Petzetakis, associado ao sistema RS, também permite a produção de blocos com uma geometria retangular melhorada. Este sistema é composto por um garfo que altera a inclinação de um filme plástico dispensado nas laterais do bloco, filme plástico este que na fase final da expansão da espuma, quando o bloco já quase atingiu a altura máxima é puxado lentamente para cima pelo sistema RS. Desta forma é minimizado o atrito entre as paredes laterais do transportador e a mistura reacional em expansão [4, 24].

Com estes processos são obtidos blocos retangulares com topo plano de alto rendimento e qualidade [26].

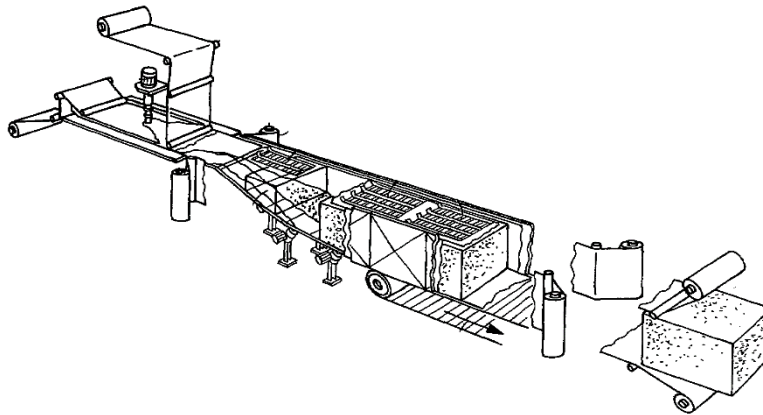


Figura 1-15 Tecnologia Hennecke – Planibloc (adaptado de [26])

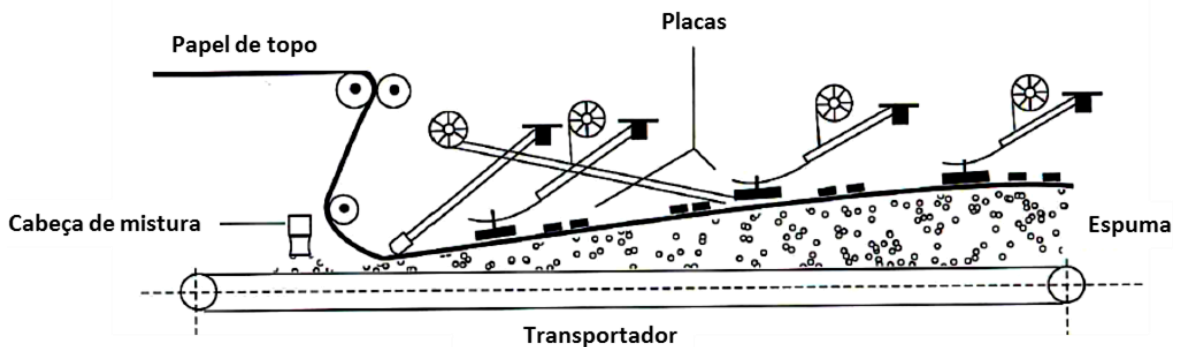


Figura 1-16 Representação esquemática do sistema de Planibloc (adaptado de [24])

1.2.3 Mercado, aplicações e desafios

Num mercado tão amplo como o das espumas flexíveis de poliuretano, a possibilidade de obter variações de produtos pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas comercialmente disponíveis é inestimável. Este tipo de espumas pode ser produzido numa ampla faixa de massas específicas, com os mais variados graus de dureza. Dada esta sua particularidade, centenas de aplicações foram desenvolvidas para atender a diversos segmentos de mercado, nomeadamente na colchoaria, no mobiliário, no calçado e na indústria automóvel.

Produção de espuma flexível em bloco – breve sumário

2016 foi um ano desafiante para os produtores de espuma flexível de poliuretano. Afetados pelas crescentes exigências do mercado e pelos suprimentos dos principais fornecedores de matérias-primas, estes passaram por sérias dificuldades comerciais. No entanto, não deixaram de registar um crescimento sólido com uma produção aproximada de 1,7 milhões de toneladas na Europa. A produção de espumas poliéster apresentou um crescimento baixo. Este efeito foi

promovido pelo aumento da produção de espumas técnicas em todo o mundo, o que compensou o decréscimo de vendas para mercados tradicionais como o calçado e a confecção e a recente preferência por espumas poliéter para a produção de têxteis laminados. Por outro lado, também os fabricantes de aditivos reportaram uma necessidade dos seus clientes de obtenção de espumas de maior massa específica, de forma a produzirem “mais espuma com menos TDI”, o que se justifica pelo incrível aumento de preços desta matéria-prima durante o último ano, muito influenciado pela quebra de produção motivada por algumas avarias e paragens para manutenção programada, assim como o próprio encerramento, desde 2015, de algumas fábricas com capacidades produtivas elevadas [27].

Relativamente ao mercado ibérico, está a registar-se alguma recuperação após o período de crise financeira. Mais importante, foi o crescimento de 5% no mercado automóvel no conjunto de Portugal e Espanha, durante o ano de 2016, com o aumento do número de veículos produzidos nestes países. No total da produção de espuma em bloco, registou-se, nos países ibéricos, um crescimento de 10,7% na produção de espuma flexível de poliuretano em bloco no ano de 2016, face ao ano transato [27].

Produção de espuma flexível em bloco para a indústria automóvel

As exigências na indústria automóvel, nomeadamente no que respeita às questões de segurança, de desempenho e ambientais, são efetivamente crescentes. Além das questões relacionadas com propriedades físicas relevantes para a aplicação no interior automóvel, algumas das principais exigências são também ao nível das emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) e ao nível de *fogging*. Este tipo de exigências relaciona-se com a necessidade de assegurar a qualidade do ar no interior do habitáculo do automóvel, por forma a eliminar perigos para a saúde dos utilizadores. Como resultado, a indústria das espumas flexíveis de poliuretano tem sido um dos setores industriais afetados por estas alterações. Face a essas exigências, este setor tem vindo a investir e a desenvolver tecnologias e processos diferenciadores, com o intuito de oferecer soluções e materiais que permitam tornar os automóveis mais seguros, mais ecológicos e mais fiáveis.

Com a evolução das preocupações relacionadas com a indústria automóvel, cada fornecedor deixou de ser apenas um subcontratado para passar a assumir responsabilidade pela qualidade do seu produto. O cumprimento de normas e requisitos para cada componente é imperativo para o sucesso de todos os intervenientes na cadeia de valor do produto final.

A complexidade de exigências implica o desenvolvimento de espumas com diferentes especificidades consoante o tipo de aplicação no interior dos veículos. A este nível as espumas flexíveis surgem em várias estruturas, desde assentos, encostos de cabeça, painéis de porta, *tabliers*, apoios de braço ou tejadilhos, acopladas a componentes de revestimento em tecido e/ou plástico (PVC, por exemplo).

Os assentos e painéis laterais para portas dos veículos são compostos por tecidos, peles ou peles sintéticas laminados com espumas flexíveis de PU. Também neste âmbito, a laminação à chama surge como uma técnica bastante utilizada e portanto cujo estudo é de interesse para as empresas produtoras de espuma. Neste processo, uma espuma flexível produzida em bloco, depois de transformada em rolo, é submetida a uma chama que provoca a decomposição superficial da mesma, transformando-a num material viscoso com propriedades adesivas. A superfície modificada da espuma é depois pressionada contra um tecido originando um compósito espuma-tecido posteriormente utilizado no fabrico de capas para assentos, painéis de porta, apoios de cabeça, apoios de braço e tetos.

1.2.4 Durabilidade

A durabilidade de um material está intrinsecamente ligada à sua capacidade de resistir aos ataques constantes do meio em que está inserido, que podem alterar e até mesmo danificar o material de forma irremediável, tanto ao nível físico como ao nível químico. Assim, de um ponto de vista da utilização final do produto, é da máxima importância que se proceda à realização de testes específicos de aferição da resistência do material ou produto a comercializar em ambientes severos. Para tal, existem e são constantemente desenvolvidos vários métodos de ensaio de envelhecimento acelerado. Estes testes permitem num espaço de tempo mais curto avaliar a durabilidade que determinado produto irá ter quando aplicado no seu destino funcional.

Qualquer mecanismo de envelhecimento que ocorra num polímero é sinónimo de um processo químico ou físico que promove a alteração da estrutura química, da morfologia ou da composição do mesmo. De acordo com a maioria dos ensaios de envelhecimento aplicados a espumas flexíveis de poliuretano, este processo de degradação é gerado pela interação entre o material e o ambiente a que este é sujeito, caracterizado por certas condições de humidade e temperatura e pela composição da atmosfera, que pode ser oxidativa ou inerte. Habitualmente, recorre-se à determinação de mudanças ao nível de propriedades mecânicas, térmicas e químicas, com o objetivo de se compreender a evolução do fenómeno de envelhecimento em cada tipo de espuma.

A investigação em volta da degradação térmica de poliuretano constitui uma importante perspetiva na determinação das condições ótimas de desenvolvimento, processamento e incremento do desempenho ao nível da estabilidade térmica. Os fenómenos de envelhecimento químico afetam quimicamente a estrutura de um polímero, sob a forma de mecanismos de termo-oxidação e/ou decomposição térmica. A uma dada temperatura, estes poderão induzir quebras nas cadeias macromoleculares levando à formação de radicais livres na estrutura polimérica. Da bibliografia, a termo-oxidação ocorre a temperaturas inferiores, até cerca de 140-150 °C. Com o aumento desta temperatura, podem ser induzidos fenómenos de degradação térmica, em que ocorre decomposição do material [28].

Além do efeito da temperatura no polímero, há que ter em conta a variável humidade. Quanto mais elevado for o teor de humidade do meio, maior o ataque hidrolítico, que tende a provocar quebra de ligações de hidrogénio e ataque aos grupos éster, quando presentes, e aos grupos uretano e ureia, reduzindo a estabilidade e a perda, no limite, da estrutura tridimensional da espuma. O ataque hidrolítico é considerado também um envelhecimento físico, pela perda de estrutura do polímero [29]. Por outro lado, o facto de a atmosfera ser oxidativa (com presença de oxigénio) ou inerte (por exemplo, azoto ou hélio), é mais um fator com implicações no comportamento do polímero, considerando-se que uma atmosfera inerte vai contribuir para a redução da oxidação do material e, por conseguinte, o polímero manterá as suas propriedades físicas e mecânicas sem alteração [30].

1.3 Âmbito da tese e organização

O presente trabalho foi realizado em ambiente empresarial, na empresa Flexipol – Espumas Sintéticas, SA, criada em 1964, com uma presença sólida no mercado automóvel, e que tem demonstrado preocupação em continuar a apresentar não só produtos mas também soluções de alto valor acrescentado, tirando o melhor partido das oportunidades que decorrem dum mercado crescente em dimensão e em exigências. Como resposta a estes desafios, os investimentos em Investigação, Desenvolvimento e Inovação são cada vez mais fortes. No entanto, a falta de conhecimento sobre o impacto de algumas variáveis de formulação e processo no desempenho das espumas flexíveis de poliuretano no produto final surge como um entrave a esta estratégia. Estas novas perspetivas de desenvolvimento e de estudo têm sido estabelecidas com principal enfoque na otimização de produto e processo.

Assim, este projeto de doutoramento surge no seguimento das preocupações relacionadas com o impacto de certas matérias-primas no comportamento da espuma produzida e, portanto, pretende-se sobretudo avaliar e correlacionar a influência de diferentes matérias-primas no desempenho de espumas flexíveis de poliuretano sob condições de envelhecimento húmido e seco e na aplicação à tecnologia de laminação à chama. Este conhecimento terá extrema importância em situações de necessidade de otimização de formulações com vista ao cumprimento de requisitos estabelecidos pelos diversos construtores automóveis (OEM - *Original Equipment Manufacturer*).

Apesar de todos os esforços na correlação dos vários mecanismos envolvidos na oxidação e degradação térmica de um polímero de poliuretano, continua a existir uma forte carência de informação sobre o impacto de cada um destes fenómenos no efeito de despolimerização da matriz polimérica. A influência de certas matérias-primas na otimização do seu desempenho térmico também é ainda desconhecida. Assim, pretende-se estabelecer correlações entre as diferentes matérias-primas, a estrutura do polímero e as propriedades térmicas da espuma, incluindo estudos da cinética de despolimerização e re-polimerização envolvidos na degradação de um polímero de poliuretano.

O presente trabalho encontra-se dividido em 6 capítulos principais, de acordo com o descrito a seguir.

Na “Introdução” faz-se uma pequena contextualização sobre as espumas de poliuretano, um enquadramento sobre a empresa na qual se desenvolveu o trabalho de doutoramento aqui formalizado e há ainda referência aos objetivos que se pretendeu atingir com o trabalho.

No capítulo de “Estado da arte e da técnica” (capítulo 2) faz-se uma revisão sobre o conhecimento atual acerca dos fenómenos de envelhecimento por ação da temperatura e/ou da humidade e dos fenómenos envolvidos na degradação da matriz polimérica durante o processo de laminação à chama.

Na “Metodologia” (capítulo 3) são explicados os vários métodos utilizados. Há ainda referência ao planeamento de experiências (DOE), ferramenta bastante utilizada tanto no meio científico como no meio industrial aplicada principalmente a trabalhos de investigação.

A descrição e discussão dos resultados obtidos através dos estudos sobre “durabilidade e estrutura macromolecular” e “tecnologia de laminação à chama” são apresentados nos capítulos 4 e 5, respetivamente.

Por fim, no capítulo de “Conclusões e trabalho futuro”, são compiladas as várias lições retiradas dos resultados obtidos e da literatura consultada, assim como a enumeração de alguns pontos considerados interessantes para estudo posterior.

2. ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA

Na indústria de espumas flexíveis de poliuretano, a estabilidade térmica do material é da máxima importância, uma vez que vai influenciar, por um lado, a durabilidade da estrutura macromolecular da espuma e, por outro, a capacidade de aderência da espuma ao tecido no processo de laminação à chama.

No presente trabalho, é importante clarificar dois conceitos relacionados com a estabilidade térmica do polímero de poliuretano: degradação térmica e decomposição térmica. Por degradação térmica entendem-se alterações da cadeia polimérica que podem ser químicas ou físicas, mas sem que isso implique a deformação da estrutura macromolecular apresentada pela espuma de PU. Pelo contrário, a decomposição térmica pressupõe que haja uma degradação da conformação tridimensional habitual de uma espuma flexível de poliuretano, não havendo retorno à estrutura macromolecular inicial.

Como fenómeno de degradação térmica pode considerar-se a termo-oxidação, que ocorre tipicamente para temperaturas abaixo dos 200 °C, em que ocorre a formação de radicais livres e com isso a diminuição de desempenho do material. A temperatura mais elevada são propícios fenómenos de decomposição térmica, como por exemplo a pirólise, na qual ocorre despolimerização, com libertação de produtos gasosos e formação de um resíduo. Com a decomposição térmica, as espumas flexíveis de poliuretano deixam de o ser, perdendo as propriedades que as caracterizam.

A Figura 2-1 é ilustrativa de alterações que se podem registar ao nível macromolecular da estrutura do polímero de poliuretano por ação da temperatura. No decorrer deste capítulo será feita uma revisão aos possíveis mecanismos e vias reacionais envolvidos na perda de durabilidade das espumas flexíveis de poliuretano, assim como aos fenómenos pelos quais a espuma passa no processo de laminação à chama.

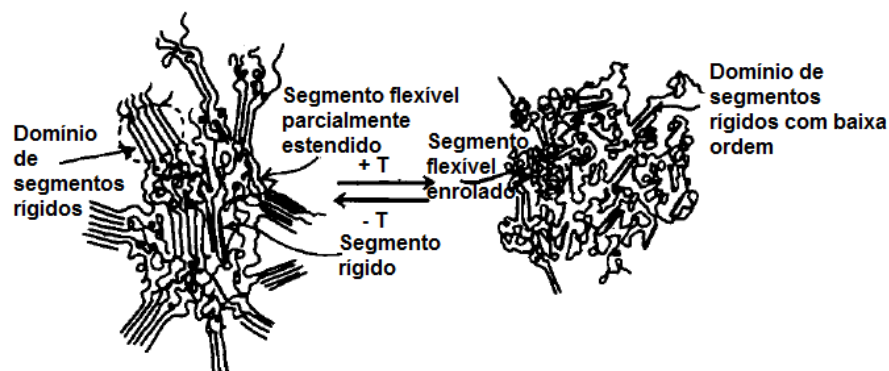


Figura 2-1 Modelo esquemático da estrutura de segmentos rígidos e flexíveis de uma espuma flexível de poliuretano – efeito da temperatura (adaptado de [31])

2.1 Durabilidade e estrutura macromolecular

Com o aumento da temperatura, a estrutura do poliuretano sofre alterações. Nas espumas flexíveis, a degradação pode ocorrer em dois a três estágios, com o ataque aos segmentos rígidos (*hard segments*, HS) e segmentos flexíveis (*soft segments*, SS) da matriz polimérica.

Os segmentos rígidos são constituídos pelas estruturas correspondentes ao isocianato e moléculas extensoras de cadeia de baixo peso molecular, como dióis e diaminas; têm uma elevada interação entre cadeias devido às pontes de hidrogénio que se formam entre os grupos funcionais uretano e ureia. Este tipo de segmentos caracterizam-se por terem uma elevada rigidez e polaridade. Por sua vez, os segmentos flexíveis constituem a parte flexível do polímero, sendo formados por dióis de cadeia longa ou polióis. Estes segmentos são pouco polares. Assim, pode identificar-se separação de fases na estrutura, pela incompatibilidade entre domínio rígido e domínio flexível. Esta separação de fases é influenciada pelo tipo de isocianato, polioli, extensor de cadeia e quantidade de água utilizados, pelo rácio NCO:OH, pelos tamanhos dos segmentos rígidos e dos segmentos flexíveis, pelo método de síntese da espuma, entre outros [28].

Não existem grandes estudos sobre a durabilidade de espumas flexíveis de poliuretano e como fazer a previsão da mesma através de diferentes ensaios de envelhecimento acelerado. Algumas OEM's, nomeadamente a Daimler (Mercedes-Benz), fizeram estudos que pretendiam correlacionar ensaios de envelhecimento acelerado com a durabilidade do material. A partir desses estudos definiram métodos e especificações que as espumas de PU deveriam cumprir para garantir a durabilidade dos materiais.

No trabalho de Schulz-Sluka, são obtidos dados de evolução da dureza de uma amostra de espuma flexível a várias temperaturas (envelhecimento seco). Verifica-se que ocorre, para todas as temperaturas selecionadas (entre 100 °C e 180 °C), uma diminuição até um mínimo e, a partir daí, nova subida. Conforme a temperatura vai sendo superior, o mínimo de dureza é atingido mais cedo [32].

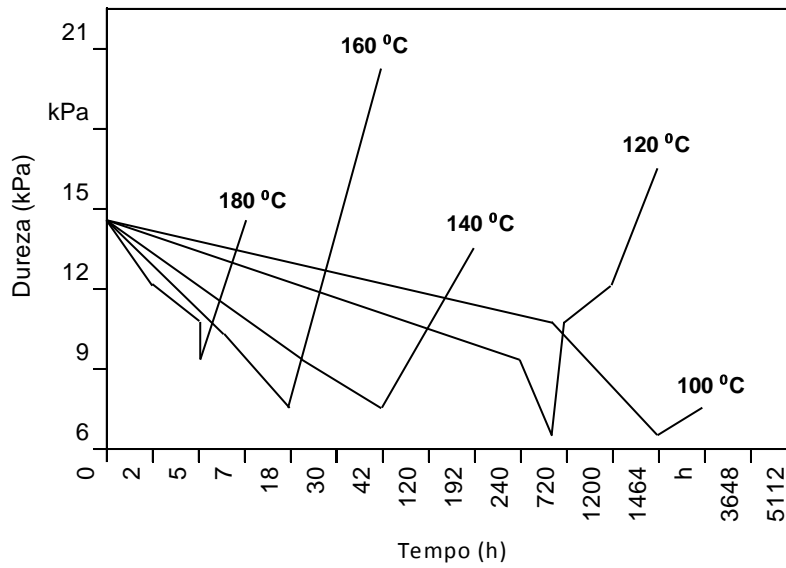


Figura 2-2 Dureza (tensão de compressão) em função do tempo e da temperatura (adaptado de [32])

Relativamente à deformação remanescente, esta tem uma alteração não muito pronunciada durante uma fase inicial a partir da qual passa a ter um aumento exponencial. Quando mais alta a temperatura menor o tempo para atingir esse aumento exponencial.

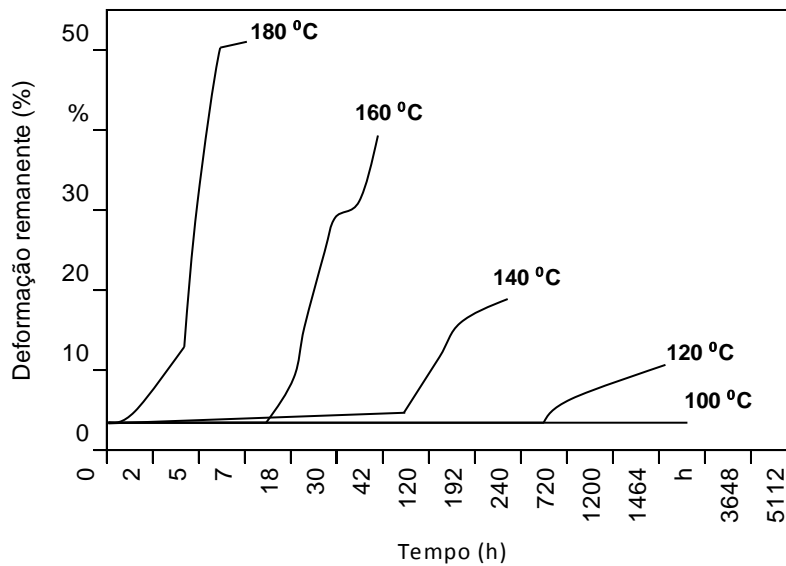


Figura 2-3 Deformação remanescente em função do tempo e da temperatura (adaptado de [32])

O mesmo trabalho indica a evolução nas propriedades mecânicas tração e alongamento à rutura a várias temperaturas, para uma mesma espuma. Comparando os dados, é possível perceber que também estas propriedades não evoluem da mesma forma entre si.

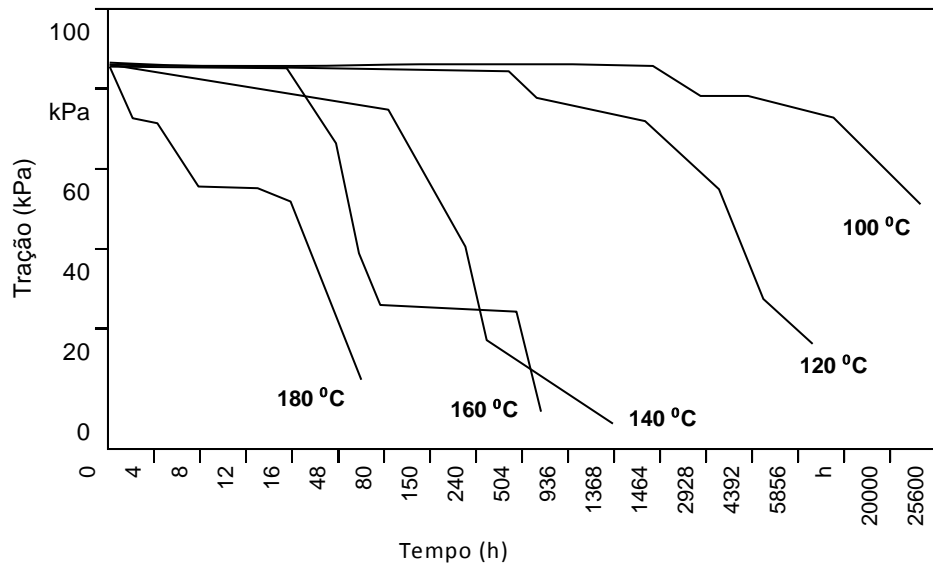


Figura 2-4 Resistência à tração em função do tempo e da temperatura (adaptado de [32])

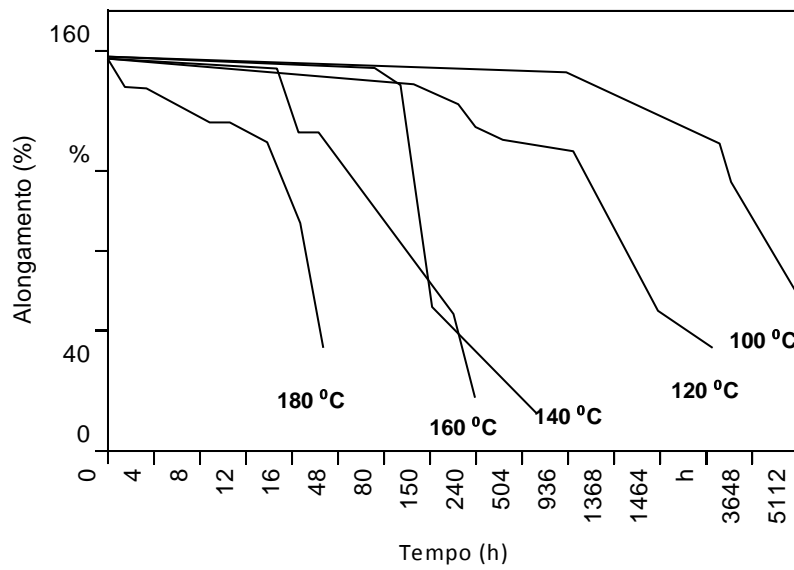


Figura 2-5 Alongamento à ruptura em função do tempo e da temperatura (adaptado de [32])

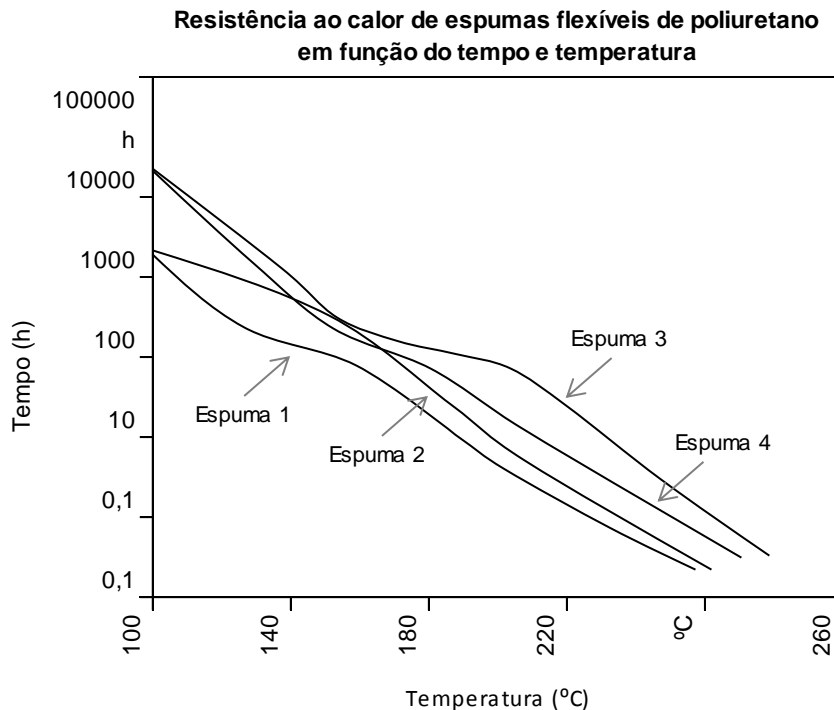


Figura 2-6 Resistência ao calor de espumas flexíveis de poliuretano em função do tempo e da temperatura (adaptado de [32])

Há indicações na literatura de que não se obtém uma mesma tendência de perda de propriedades físicas de dureza e de tração e tal deve-se ao facto de as solicitações impostas ao material serem de natureza diferente [32].

Mais recentemente, foram publicados artigos ligados à conservação e restauro de obras de arte em espumas flexíveis de poliuretano, tanto base poliéter como poliéster, em que utilizam técnicas de caracterização como TGA, DSC e quimioluminescência. A utilização destas técnicas centrou-se em espumas sem envelhecimento e depois de submetidas a envelhecimentos acelerados com temperatura, com temperatura e humidade e com radiação UV e temperatura. No entanto, as condições de envelhecimento acelerado são algo distantes das utilizadas na indústria automóvel [29].

Termo-oxidação

Em condições oxidativas, isto é, numa atmosfera com oxigénio, como por exemplo a atmosfera de ar, o poliuretano sofre oxidação, à semelhança do que acontece com outros materiais. Se à temperatura ambiente essa oxidação pode ser um processo mais demorado até ser visível pela alteração de coloração da espuma, o mesmo não acontece quando se eleva a temperatura. Com ela denota-se a alteração da tonalidade do material e a perda de propriedades físicas. A descoloração da espuma é particularmente identificável em amostras de espuma com cor clara, em

que se vai notando o amarelecimento e, progressivamente, um escurecimento cada vez mais intenso.

A termo-oxidação ocorre normalmente entre os 90 °C e os 180 °C. Dada a componente cinética associada a este fenómeno, está também dependente do tempo de exposição a uma determinada temperatura [28]. Assim, pela combinação da presença de oxigénio (O_2) na atmosfera com a temperatura e com o tempo de exposição a este ambiente, o poliuretano tende a oxidar, originando mudanças nas propriedades físicas iniciais e a alteração de cor do material.

No processo de termo-oxidação, produzem-se radicais livres (R^*). Esses radicais R^* reagem com o oxigénio do meio de forma rápida, formando-se radicais peróxido (ROO^*). Por sua vez, os ROO^* vão reagir com a cadeia de poliuretano, dando origem a hidroperóxidos ($ROOH$). A presença de calor é responsável por promover a decomposição dos hidroperóxidos em mais radicais livres que voltam a iniciar a degradação do poliuretano. Os segmentos flexíveis são considerados os mais suscetíveis de sofrer termo-oxidação [28].

Em espumas flexíveis de poliuretano de base poliéter, o mecanismo de termo-oxidação segue o esquema apresentado na Figura 2-7 que, de forma geral, pode ser considerado como um processo de despolimerização seguido de uma rutura radicalar da cadeia de polioliol com formação de radicais livres. O facto de se formarem radicais livres pode ser a explicação para a formação de produtos gasosos com o aquecimento da espuma. O processo de termo-oxidação em poliuretanos poliéter inicia-se pelo ataque oxidativo nas pontes éter, havendo a eliminação de um hidrogénio do segmento flexível. Seguidamente, ocorre a quebra da ligação C-O, o que origina um “descompactamento” das cadeias de poliéter [28].

De acordo com o trabalho de Sá [33], identifica-se por espectroscopia de infravermelhos (FTIR) uma diminuição de intensidade entre os 3500 e 3400 cm^{-1} , que é atribuída à formação de produtos de oxidação como hidroperóxidos, álcoois e ácidos carboxílicos. O alargamento e o deslocamento do pico de 1725 para 1730 cm^{-1} desta banda de C=O pode também corroborar a formação de espécies de ácidos carboxílicos, devido à quebra de cadeias dos segmentos flexíveis.

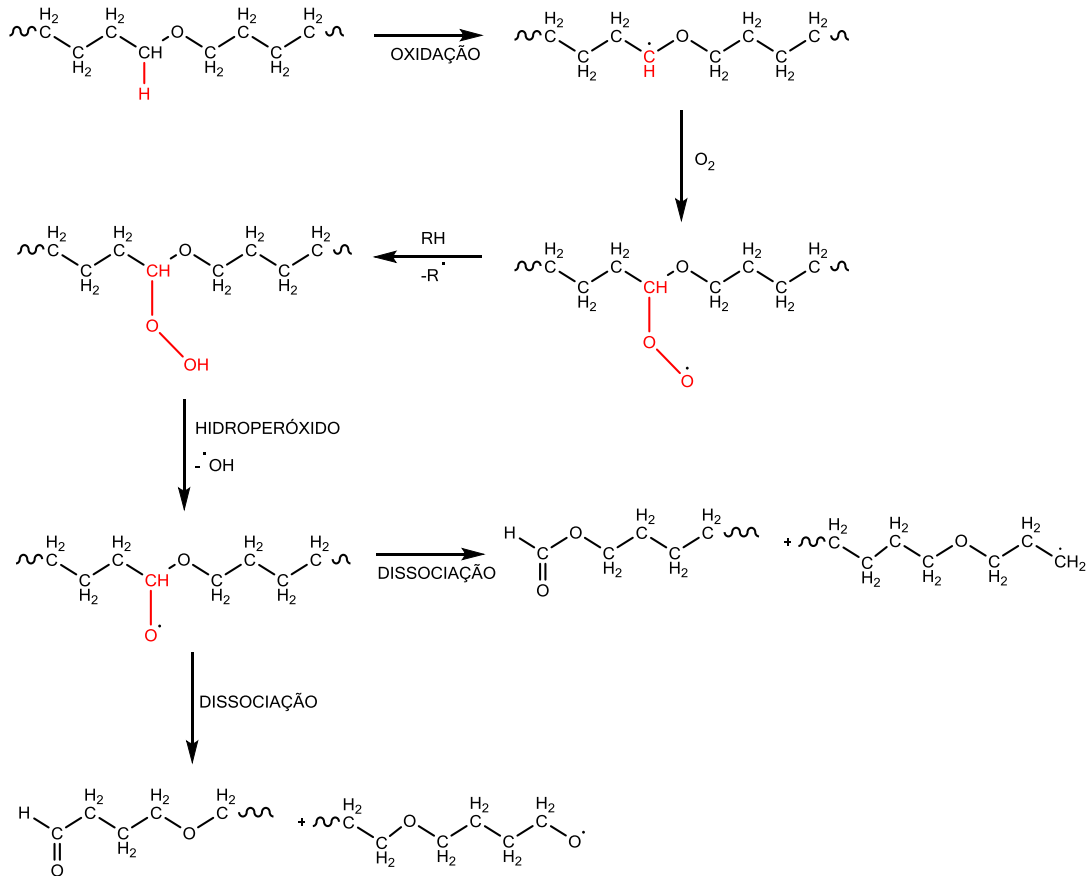


Figura 2-7 Termo-oxidação em poliuretanos de base poliéter (adaptado de [28])

No caso de espumas flexíveis de poliuretano de base poliéster, a termo-oxidação pode ocorrer por várias vias reacionais, de acordo com o apresentado na Figura 2-8. Neste esquema, há referência às vias pelas quais pode haver formação de um carvão ou resíduo sólido. A formação desse resíduo acontecerá para temperaturas de ordem muito superior às envolvidas apenas na oxidação. Em paralelo com o que ocorre em poliuretanos de base poliéter, nos poliuretanos poliéster a oxidação inicia-se pelo ataque nas ligações poliéster. Apesar disso, os poliuretanos poliéster são menos suscetíveis a sofrer termo-oxidação do que os poliuretanos poliéter [28].

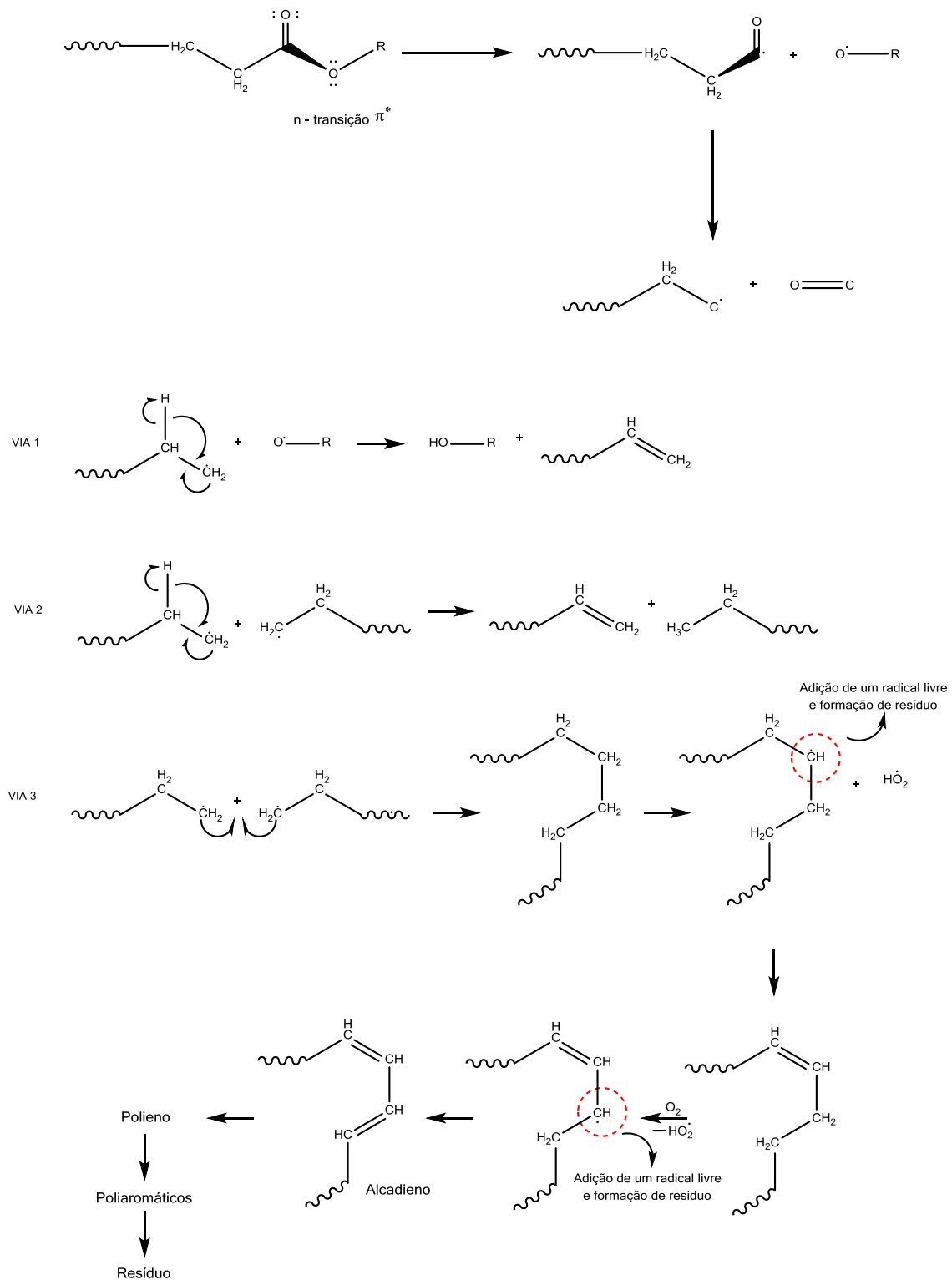


Figura 2-8 Termo-oxidação em poliuretanos de base poliéster (adaptado de [28])

O problema da oxidação reveste-se de grande importância, uma vez que o aspeto visual da espuma é habitualmente muito valorizado, principalmente em aplicações nas quais a espuma esteja exposta ou seja visível através de outro material ao qual esteja acoplado. A variação de cor é característica

da termo-oxidação, o que foi provado pelo estudo de Yarahmadi *et al* [30], em que se verificou que, para um mesmo período de exposição a elevadas temperaturas, a espuma em ambiente oxidativo (neste caso, atmosfera de ar) sofreu um escurecimento forte, para tons de castanho escuro, enquanto que a espuma mantida em atmosfera de azoto (gás inerte) não sofreu descoloração muito significativa.

Um fator que pode também induzir a oxidação é a exposição da espuma flexível a óxidos de azoto (NO_x). Estes compostos gasosos são provenientes por exemplo da combustão nos motores de automóveis ou empilhadores, pelo que esta oxidação é comum em armazéns.

Para fazer face ao problema da oxidação de espumas de poliuretano, a empresa Wm. T. Burnett Ip, Llc desenvolveu o método patenteado com o registo US9102779 B2, que consiste na introdução de até 15% de uma combinação de um fosfito éster reativo e um fosfito éster não-reativo (5% de tri(dipropilenoglicol)fosfito e 10% de poli(dipropilenoglicol)fenil fosfito) na formulação da espuma. Apesar de estes compostos serem ésteres, foram incorporados nesse trabalho em formulações de espumas flexíveis de poliuretano de base poliéter. Com a referida mistura de fosfitos foi possível obter espuma com estrutura celular bem definida, propriedades físicas consistentes, estabilidade térmica aceitável e boa resposta em testes de estabilidade de cor. Adicionalmente, a combinação de fosfitos reativos e não-reativos promove uma melhor moldagem térmica e induz um melhor comportamento em laminação à chama, pelo aumento de aderência da espuma ao tecido [34].

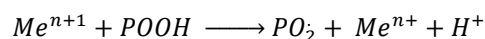
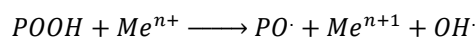
A perda de propriedades das espumas flexíveis de poliuretano provocadas em envelhecimento seco podem estar associadas à escolha dos catalisadores a utilizar. Neste sentido, vão sendo desenvolvidos esforços para solucionar esta questão.

Recentemente, em Agosto de 2017, foi publicada uma patente por parte da Evonik Degussa GmbH (US20170226264 A1), na qual a empresa protege um novo catalisador cuja incorporação em formulações de espumas flexíveis de poliuretano permite melhorar a resistência ao calor e, além disso, reduzir as emissões de amins para o ambiente. Este catalisador é um composto que contém azoto de fórmula não divulgada e que permite obter espumas com valores de emissões muito baixas, próximas de valores nulos. Por outro lado, com a utilização deste novo catalisador, após ensaios de envelhecimento seco apenas se observou uma redução de 0,1 kPa na medição de dureza por $\text{CLD}_{40\%}$, contra uma perda de 1,3 kPa com a utilização de outro catalisador amínico de baixas emissões. A dureza de ambas as formulações eram semelhantes antes de sofrerem envelhecimentos, verificando-se uma resistência ao envelhecimento seco muito superior na formulação com incorporação do novo catalisador. Este facto foi inesperado, uma vez que é habitual com o recurso a catalisadores de baixas emissões obter-se espumas nas quais se identificam perdas elevadas de propriedades após estarem sujeitas às condições de envelhecimento seco acelerado. O novo catalisador permite também reduzir o tempo de crescimento da espuma relativamente ao uso de amins reativas. Assim, o novo catalisador referenciado nesta nova patente

(ainda pendente), será um catalisador amínico de baixas emissões, com elevada atividade e seletividade relativamente à reação de gás, apropriado e indicado para a produção de espumas flexíveis de poliuretano resistentes ao envelhecimento seco. Este catalisador foi testado em espumas produzidas em bloco e em espumas moldadas, em espumas convencionais e de alta resiliência [35].

Também relativamente ao amarelecimento das espumas de poliuretano foi registada a patente US20040048940, em 2004, na qual dois inventores (Hideya Kinoshita e Noriyuki Yamaguchi) estabelecem uma forma de produção de espuma de base poliéter com inibição do amarelecimento. Para tal, determinam que a espuma deve ser produzida com recurso a um poliálcool poliéter com ligações éster e vários anéis benzénicos, sendo preferencialmente um poliálcool à base de ácido ftálico. O referido poliálcool deve conter um antioxidante de massa molecular de, preferencialmente, mais de 600 g/mol (massas moleculares baixas potenciam a volatilização e, portanto, a eliminação do antioxidante, deixando de exercer o seu efeito na espuma). Além do poliálcool com antioxidante incorporado, deve também ser considerado na formulação da espuma a introdução de um composto absorvente de radiação UV, numa proporção de 0,1 a 3,0 pphp. A formulação deve ainda conter um agente anti-NO_x, numa proporção de 0,5 a 6 pphp [36].

Outra questão que pode desencadear a oxidação das espumas poderá ser a presença de certos metais e iões metálicos, pois podem reagir com os hidroperóxidos, de acordo com:



Os metais mais propícios à indução da oxidação serão, por ordem decrescente, cobre, manganésio, ferro, crómio, cobalto e níquel. Por outro lado, a degradação através da oxidação pode ser reduzida com recurso a iões de alumínio, titânio, zinco ou vanádio [37].

Hidrólise

Se para além da temperatura se elevar também a humidade relativa, a ocorrência de hidrólise é favorecida. Aqui, por ação da água que migra para o interior da espuma flexível de poliuretano, ocorre o ataque hidrolítico nos grupos uretano. Em espumas de poliuretano poliéster dá-se também o ataque nos grupos éster, pelo que esta tipologia de espuma é mais suscetível à hidrólise do que espumas de base poliéter (contrariamente ao que ocorre para a termo-oxidação, em que as espumas de base poliéster são as mais resistentes).

A difusão da água para o interior da espuma ocorre devido à estrutura celular do material, sendo que os espaços vazios são ocupados pela humidade. Além da morfologia, também a polaridade da cadeia polimérica influencia a interação da água com o polímero. A morfologia do polímero está

relacionada com o volume livre existente na matriz polimérica e, conseqüentemente, com o grau de cristalinidade da mesma. A polaridade da cadeia, e conseqüente assimetria da estrutura molecular, implica que um polímero polar seja mais sensível à difusão da água, pois contém geralmente um maior volume livre. A interação líquido-polímero fica dependente da velocidade de difusão das moléculas de água para dentro do polímero e aumenta com o aumento da temperatura [38]. Na Figura 2-9 encontra-se esquematizada, de forma genérica, a difusão da água para o interior da matriz polimérica. Este processo compromete a integridade da matriz polimérica na medida em que a interação da água na cadeia macromolecular provoca uma diminuição da massa molecular do polímero (reação de despolimerização).

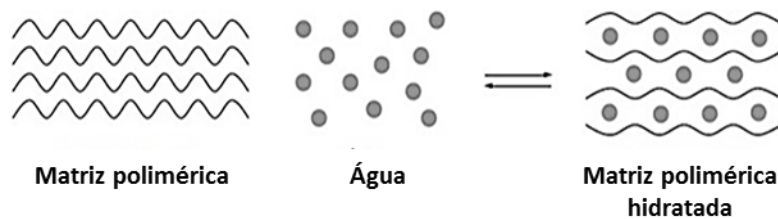


Figura 2-9 Representação esquemática da difusão da água para o interior da matriz polimérica (adaptado de [39])

De acordo com a literatura, a absorção da água para o interior da espuma dá-se em três estágios. No primeiro estágio, verifica-se um rápido aumento de massa do provete, até que esse ganho de massa estabiliza durante o período correspondente ao segundo estágio. Por fim, no terceiro estágio, volta a existir aumento de massa do provete, o que ocorre para condições de temperatura mais elevada. Pensa-se que este fenómeno se deve à ocorrência de microfissuras ao ser ultrapassado o limite de solubilidade do polímero. Desta forma, é induzida uma maior difusão da água ao longo dos poros [40].

Durante a hidrólise de poliuretanos de base poliéster, é referida na bibliografia a formação de grupos álcool, ácidos carboxílicos e aminas. Os grupos amina são formados através da quebra das ligações uretano; por sua vez, os ácidos são característicos da degradação dos grupos éster deste polímero tal como dos grupos álcool, como se pode verificar na Figura 2-10. É possível então afirmar que, no caso das espumas poliéster, o principal mecanismo para a quebra das cadeias é através do ataque hidrolítico nos grupos éster e nos grupos uretano.

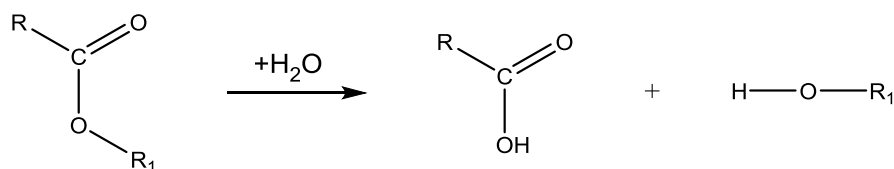


Figura 2-10 Esquema da hidrólise do grupo éster (adaptado de [32])

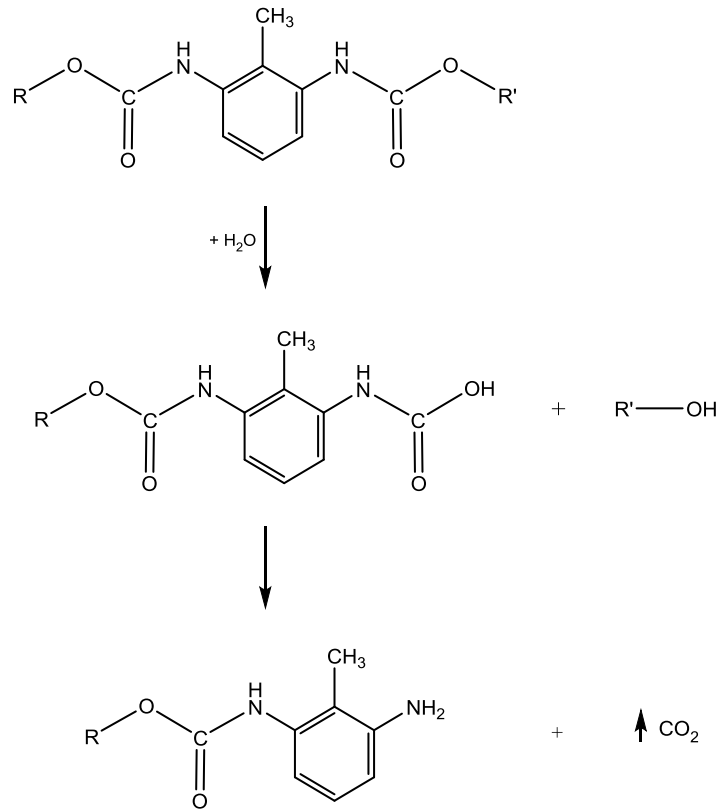


Figura 2-11 Hidrólise de poliuretanos de base poliéter (adaptado de [41])

Por seu turno, as espumas de poliuretano de base poliéter são menos suscetíveis à ocorrência de hidrólise do que as de base poliéster pois, neste caso, o ataque hidrolítico dá-se principalmente nos grupos uretano, deixando os grupos poliéter inalterados, de acordo com a Figura 2-12 [28, 29].

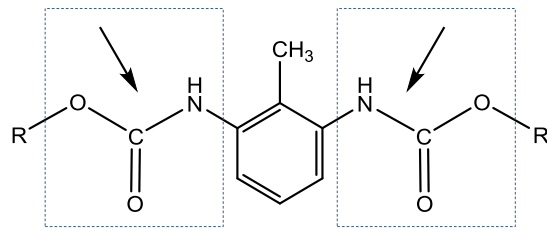


Figura 2-12 Grupos propícios a sofrer ataque hidrolítico em poliuretanos de base poliéter (adaptado de [29])

Pode também acontecer alguma degradação por hidrólise de grupos alofanato (Figura 2-13) [29].

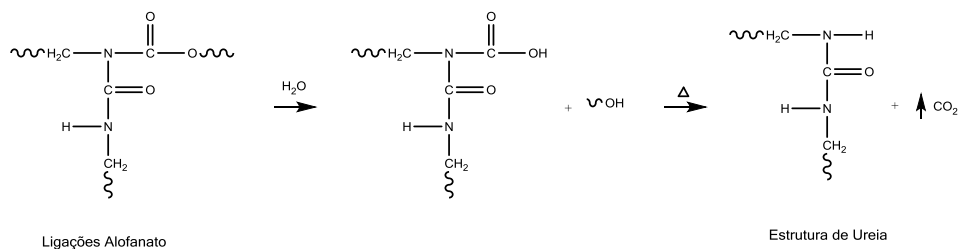


Figura 2-13 Ataque hidrolítico nas ligações alofanato (adaptado de [41])

Em suma, na hidrólise dos poliuretanos, independentemente da natureza do polioliol, a cadeia uretano é quebrada dando origem a dióxido de carbono como produto secundário. O ataque hidrolítico dá-se no grupo uretano e o polímero, após o ataque, apresenta aminas no grupo terminal.

De acordo com outro trabalho, foi colocada a possibilidade de a hidrólise acontecer com mais facilidade nos grupos alofanato, biureto e ureia, relativamente ao grupo uretano [42]. Com o ataque hidrolítico, a ureia irá decompor-se em ácido carbâmico e numa amina. Como o ácido carbâmico é instável, irá sofrer decomposição com eliminação de CO₂ e formação do grupo amina.

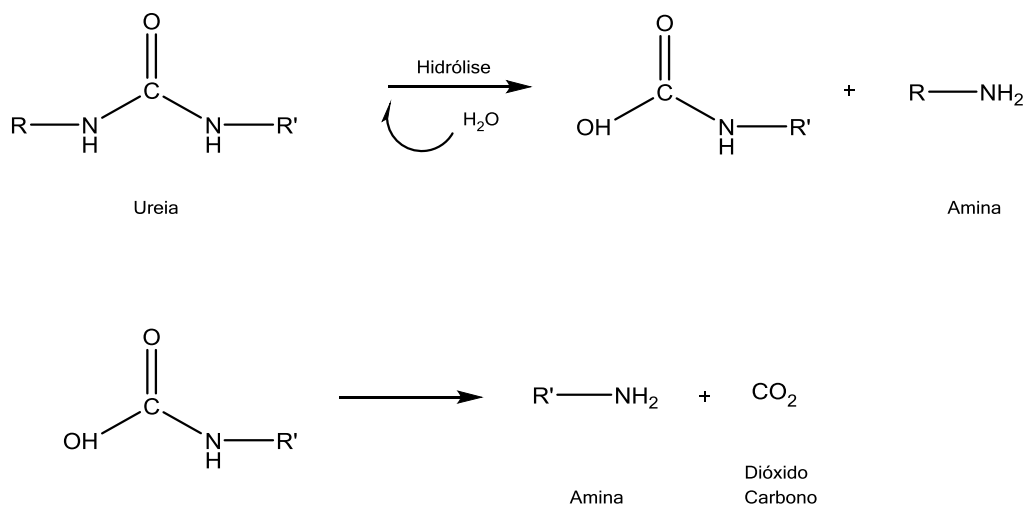


Figura 2-14 Hidrólise do grupo ureia (baseado em [42])

De acordo com o trabalho de Sá [33], é proposto um mecanismo de deterioração de amostras de poliéter por ação da humidade: eliminação de algumas pontes de hidrogénio que se reflete no espetro pela troca de ureia bi-ligada para mono-ligada, e formação de um domínio de segmentos rígidos desordenado, o que possibilita:

- i) Penetração de moléculas de água por osmose, assim como interação de produtos de oxidação para o espaço livre entre cadeias de segmentos rígidos;
- ii) Formação de novas interações por pontes de hidrogénio entre esses compostos e os grupos ureia, o que se reflete nos espetros pelo grande aumento de intensidade relativa de ureia bi-ligada.

Este estudo [33] baseia-se em fenómenos de envelhecimento ao ar livre, sendo que o principal fator em jogo é a humidade. A análise de resultados é feita maioritariamente tendo por base os espetros de infravermelhos (FTIR) recolhidos. Foi também reportada uma diminuição da intensidade das ligações C=O a 1640 cm⁻¹ atribuídas à ureia bi-ligada, acompanhada pela deslocação deste pico para frequências mais elevadas (conversão de ureia bi-ligada em mono-ligada) e um aumento de intensidade e deslocação do pico relativo aos N-H (de 3310 para 3285 cm⁻¹), que atribui à formação

de novas interações por pontes de hidrogénio nos segmentos rígidos. Na amostra mais degradada em estudo no mesmo trabalho, foram detetadas duas tendências: eliminação da banda da ureia a 1640 cm^{-1} e diminuição de intensidade na região de 3400 a 3200 cm^{-1} , estando isto relacionado com a perda de ligações C=O e N-H associados aos grupos ureia; aumento mais intenso de C=O a 1725 cm^{-1} e de O-H e N-H entre 3600 e 3100 cm^{-1} , estando relacionado com a formação de produtos de oxidação como hidroperóxidos, álcoois e ácidos carboxílicos.

De acordo com o trabalho desenvolvido por Pellizzi [43], um bom indicador do grau de degradação sofrida pelo polímero é a proporção éster/hidroxilo. Neste estudo, essa proporção foi calculada através de dados obtidos por FTIR de amostras degradadas naturalmente (ou seja, sem recurso a métodos de envelhecimento acelerado) e, com os resultados obtidos foram estabelecidos os seguintes níveis de degradação: amostras com proporção C=O/OH entre 9 e 12 são consideradas estar em boas condições, mantendo as suas propriedades físicas; entre 5 e 7, as amostras evidenciam um pouco de desintegração; amostras com o referido rácio inferior a 4 apresentam-se em más condições, com desintegração evidente. Assim, foi estabelecida uma relação entre a modificação a nível químico do material e a perda de propriedades mecânicas da espuma, sendo ambos os fenómenos acelerados com o aumento da humidade relativa do meio. Conclui-se que com o decréscimo na proporção éster/hidroxilo há perda de elasticidade do material [43].

A maioria dos estudos realizados sobre a influência de matérias-primas na variação das propriedades mecânicas das espumas flexíveis com a humidade reflete sobre o impacto na utilização de diferentes tipologias de aminas como catalisadores. Tal deve-se ao facto da maior exigência por parte da indústria automóvel relativamente às emissões de compostos voláteis. A maioria dos fabricantes de espumas opta por recorrer ao uso de aminas reativas, que para além de aminas terciárias incorporam grupos hidroxilo ou amina primários ou secundários. No entanto, a incorporação deste tipo de aminas na cadeia polimérica acaba por catalisar algumas reações de despolimerização, provocando alguma perda de propriedades mecânicas da espuma [44, 45].

Ao longo dos últimos anos, vários fornecedores/clientes de espumas flexíveis de PU têm vindo a desenvolver processos de fabrico nos quais incorporam na mistura reativa componentes que prometem uma maior estabilidade hidrolítica no produto final. É o caso da BASF SE, que desenvolveu e patenteou um processo de fabrico de espuma de poliuretano com maior resistência à hidrólise [46], de propriedade industrial US4362825, através da reação de poliisocianatos orgânicos, compostos de poli-hidroxilo, extensores de cadeia como aminas ou reticulantes, aditivos e catalisadores. Estes compostos de poli-hidroxilo são produzidos pela policondensação de ácidos dicarboxílicos orgânicos com misturas de polióis específicas desta patente. É de notar que os polióis a utilizar nestas misturas têm de conter um número de hidroxilo entre 40 e 80 e pesos moleculares entre 1500 e 5000 Da. Da mesma forma, e com processo análogo, existe ainda outra invenção patenteada pela empresa Monsanto Company [47], de propriedade industrial US4196268, que propõe a inclusão na mistura de benzil ftalato em quantidade suficiente para aumentar a estabilidade

hidrolítica nas condições de formação de espumas flexíveis de poliuretano. Neste trabalho, propriedades físicas como tração, alongamento à ruptura e dureza foram medidas antes e após a exposição a condições de hidrólise (5 horas num autoclave a 121°C). Foram observadas menores perdas de propriedades, comprovando-se a melhoria da estabilidade hidrolítica, com a inclusão de benzil ftalato na mistura reativa. Em ambos os trabalhos patenteados, verifica-se um procedimento análogo, sendo que, como base das invenções, existe a adição na mistura reativa de ácidos orgânicos de cadeia longa para aumentar a proporção de cadeia hidrofóbica na mistura reativa, aumentando a resistência à hidrólise. Ambos os aditivos referidos são utilizados com o objetivo de reagirem com os grupos formados durante a hidrólise, impedindo que estes fiquem livres para catalisar reações de despolimerização [48]. Também a empresa japonesa Mitsui Chemicals propõe uma forma de melhorar o comportamento de espumas flexíveis de poliuretano em condições de envelhecimento húmido, através da utilização de polioliol polimérico com micropartículas dispersas, preparado por polimerização radicalar de um componente insaturado, em presença de um composto com uma ligação dupla de azoto e fósforo que atua como catalisador. Esta informação vem registada na patente EP 0897940 B1 [49].

Numa perspetiva mais geral, a Hunstmann International Lic, propõe a utilização de aminas reativas para promover a catálise de formação da espuma, em substituição das aminas não-reativas, atingindo-se assim uma redução significativa da quantidade de COV libertados. Infelizmente, esta substituição tem impacto negativo na espuma produzida ao causar redução de dureza e de outras propriedades mecânicas. Na mesma patente (CA2836016C), a empresa determina que a utilização combinada de aminas reativas com um catalisador de carboxilato de zinco permite manter a redução de COV sem que se notem alterações nas propriedades mecânicas e na durabilidade das espumas. Esse carboxilato de zinco terá na sua composição preferencialmente 6 a 12 átomos de carbono.

2.2 Tecnologia de laminação à chama

A percepção de conforto no interior de um automóvel é, na grande maioria dos casos, ampliada pela incorporação de espuma à camada exterior de tecido.

Desde há muito tempo que muitos dos componentes utilizados em capas de assentos, tetos, painéis de porta, apoios de cabeça e de braço são compostos por tecidos revestidos internamente com laminados de espuma flexível. Neste contexto, o processo de laminação à chama ganhou especial destaque como uma das técnicas mais requisitadas para este fim tornando-se também numa tecnologia altamente competitiva face a outras tecnologias que utilizam adesivos, como por exemplo a laminação por *hotmelt*.

Em 2014, a produção destes componentes representou um volume total de negócio em torno dos 10 biliões de euros, uma participação económica que traduz a extrema importância deste processo de fabrico na economia Europeia [10].

Atualmente, existem alguns trabalhos e publicações que refletem sobre as boas práticas do processo e sobre a seleção adequada dos componentes que atendem aos requisitos finais no construtor. No entanto, como foi referido na introdução, desconhecem-se ainda todos os fundamentos que justificam os mecanismos físico-químicos que ocorrem sob a superfície da espuma durante o processo e pelos quais ocorre a aderência ao tecido. A este aspeto junta-se ainda uma forte lacuna no estudo da otimização de formulações para um melhor desempenho da espuma na aplicação a esta tecnologia. A influência dos diferentes componentes quer na formulação quer nas características físicas finais da espuma, também tem recebido pouca atenção por parte dos seus produtores. A acrescentar a estes factos, existe ainda pouca informação ou estudos sobre a otimização das diversas variáveis do processo de laminação à chama.

O estudo dos fenómenos envolvidos no processo de laminação à chama é um dos pontos diferenciadores deste trabalho. No sentido de colmatar a inexistência de informação, o presente trabalho tentou dar uma resposta a soluções úteis e eficientes para um melhor desempenho das espumas a que esta tecnologia é aplicada, cruzando e relacionando toda esta matéria com os fenómenos de decomposição térmica envolvidos.

Decomposição térmica – revisão bibliográfica

Apesar de pouco robustos, são já alguns os estudos que se debruçam sobre os mecanismos de decomposição e caracterização térmica das estruturas macromoleculares de poliuretano.

A título de exemplo destaca-se a revisão bibliográfica apresentada por Levchik e Weil no artigo '*Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes - a review of the recent literature*'. Este trabalho reforça a compreensão dos fenómenos de decomposição térmica e faz o

levantamento às principais características da estrutura macromolecular do poliuretano. Defende a relevância de um estágio inicial na degradação térmica do poliuretano, do qual resulta a perda de material por volatilização e a formação de um resíduo cuja composição dependerá essencialmente da estrutura do material. De acordo com a sua análise, enfatiza também a importância dos segmentos flexíveis em assegurar a estabilidade térmica da matriz, devido à sua tendência em estabelecer ligações de hidrogénio entre o oxigénio, do grupo carbonilo ou do grupo hidroxilo, e o hidrogénio, do grupo uretano [17].

No trabalho defendido por Shufen *et al*, é reforçada a dependência da estabilidade térmica do poliuretano com a sua matriz principal. Conforme citado, a decomposição térmica é um mecanismo dividido em diferentes estágios, e resulta de uma sequência de fenómenos físicos e químicos a ocorrer na cadeia polimérica. A primeira via reacional ocorre por volta dos 300 °C e abrange a decomposição térmica dos segmentos rígidos. Uma segunda fase de decomposição, aos 400 °C, potencia por sua vez a decomposição total dos segmentos flexíveis. Através do trabalho experimental, realizado sob condições oxidativas e inertes, verificaram também a instabilidade dos grupos biureto e alofanato e a sua faixa de decomposição entre os 110 °C e os 170 °C. Adicionalmente verificaram também que o material gasoso libertado resulta em monómeros de diisocianato, e o resíduo, formado acima dos 200 °C após quebra de todas as ligações ureia e uretano, resulta maioritariamente num líquido viscoso [38].

Segundo estudos de Ravey *et al* a decomposição térmica pode ocorrer igualmente a partir de duas vias reacionais simultâneas: a reação de despolimerização, pela dissociação da ligação uretano num grupo isocianato e hidroxilo (resposta reversível), e a reação de dissociação da ligação uretano em amina primária, olefina e dióxido de carbono (resposta irreversível). Segundo o trabalho desenvolvido por eles, o mecanismo de despolimerização é a via predominante para a decomposição do grupo uretano. Dada a elevada volatilidade do diisocianato, deste mecanismo resulta um resíduo altamente viscoso constituído maioritariamente por polioliol [50].

Garrido e Font estudaram, por sua vez, a decomposição térmica das espumas flexíveis de poliuretano sob condições de atmosfera inerte e oxidativa, por análise termogravimétrica (TG) combinada com espectrometria de infravermelho (TG-IR) e espectrometria de massa (TG-MS) [51]. Do trabalho realizado por eles, foi deduzido um modelo cinético de pirólise que assenta em duas reações sequenciais de decomposição térmica. A primeira reação corresponde à degradação das ligações uretano com a formação dos seus principais iniciadores. A segunda reação corresponde à completa decomposição das ligações éter do polioliol, da qual resulta um composto residual igual ao formado num processo de combustão. Apesar do estudo reforçar que a reação de decomposição do poliuretano é acelerada pela presença de oxigénio na atmosfera, no caso particular deste trabalho pensa-se que a melhor aproximação a um caso de laminação à chama é a condição de atmosfera inerte, já que o oxigénio, que está na área de decomposição da espuma, é consumido para alimentar a chama durante todo o processo [52].

Na literatura é também dado ênfase à importância da proporção entre o grupo isocianato e o grupo hidroxilo (NCO:OH). Esta desempenha um papel determinante para a estrutura e propriedades térmicas do poliuretano. O aumento na proporção NCO:OH influencia a temperatura inicial de decomposição da espuma e conseqüentemente intervém na formação do resíduo viscoso que se acumula do processo de pirólise durante a laminação à chama.

Dando seguimento a este ponto, no artigo publicado por Chattopadhyay [28] é mais uma vez frisado que, durante a polimerização o excesso de isocianato presente na reação promove reações secundárias que dão origem ao alofanato e biureto. Tal como também mencionado, o alofanato e biureto, menos estáveis, decompõem-se imediatamente durante um estágio inicial de degradação térmica. Também neste artigo são citados os trabalhos de Bajsic *et al.*, que descobriram que um aumento no conteúdo de segmentos rígidos (HS) variando a proporção NCO:OH de 2:1 a 4:1 motiva um aumento da temperatura de decomposição inicial para os primeiros estágios iniciais na decomposição do poliuretano. Da mesma forma, Asif e Shi mostraram que a temperatura de degradação térmica e a energia de ativação calculada a partir dos estágios iniciais de degradação aumenta com o aumento do teor de segmentos rígidos do poliuretano.

Decomposição dos Segmentos Rígidos em atmosfera de N₂

Com o cruzamento de toda a informação facultada pela literatura, é possível prever um modelo de decomposição térmica de uma espuma flexível de poliuretano.

A decomposição térmica em meio inerte, também designada por pirólise, deriva de um mecanismo de dissociação que, por ação de elevadas temperaturas, provoca a rutura da estrutura molecular original do polímero. Ao contrário do que sucede numa degradação por intermédio de uma oxidação térmica, o fator cinético deixa de ter um efeito tão relevante. De um modo geral esta decomposição pode ocorrer entre 2 a 3 etapas com ataque dos segmentos rígidos e flexíveis do poliuretano.

No mecanismo de pirólise, os grupos da matriz que constituem os segmentos rígidos do poliuretano – o biureto, o alofanato, o uretano e a ureia – são os primeiros a sofrer dissociação. Todos estes grupos fazem parte de ligações cruzadas que ligam a estrutura do poliuretano. À exceção do uretano, todos se decompõem com a regeneração dos seus respetivos precursores.

O biureto e o alofanato representam os grupos funcionais mais frágeis da matriz polimérica. Por ação térmica, a sua respetiva dissociação ocorre geralmente aos 100 °C e é concluída aos 170 °C [17]. O biureto origina uma ureia e um grupo isocianato, enquanto o alofanato origina um uretano e um grupo isocianato.

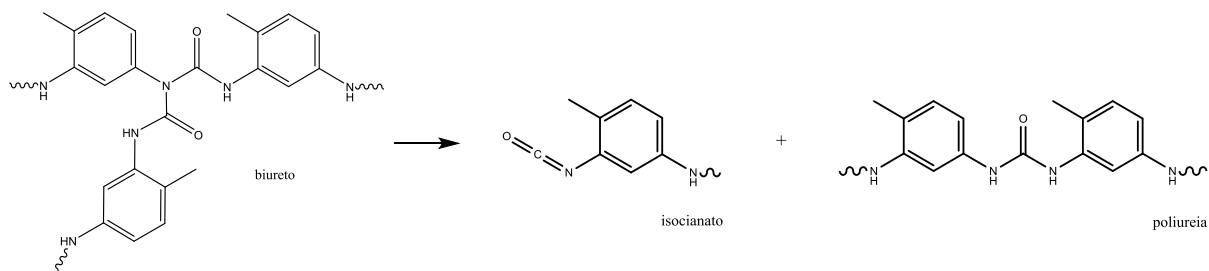


Figura 2-15 Dissociação do biureto em ureia e isocianato

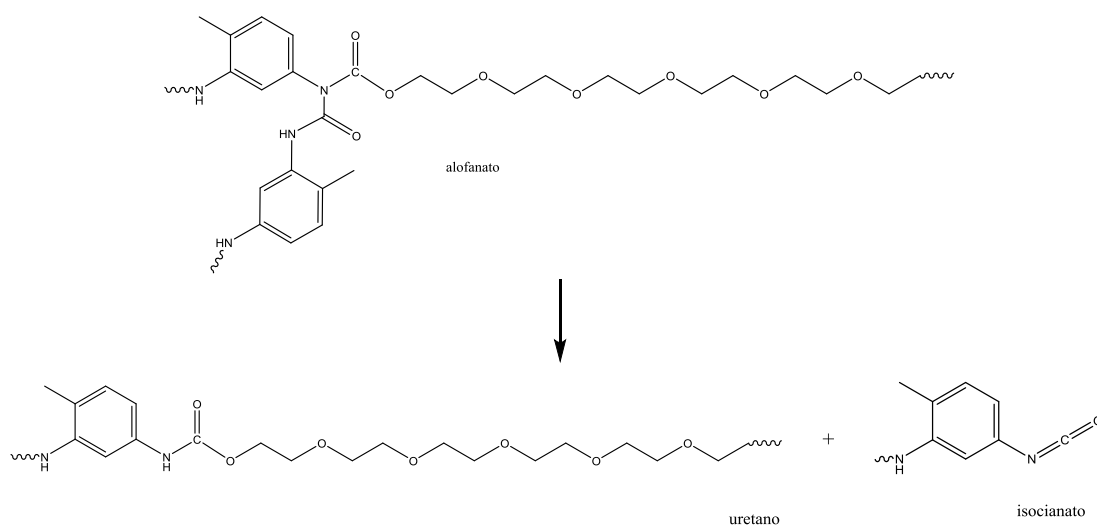


Figura 2-16 Dissociação do alofanato em uretano e isocianato

Na ordem de estabilidade térmica, o grupo ureia e o grupo uretano sucedem o biureto e alofanato. Em ambas as situações, a sua dissociação é geralmente concluída entre os 200 °C e os 300 °C.

A poliureia, resultante da decomposição do biureto, decompõe-se, originando um grupo amina e um grupo isocianato.

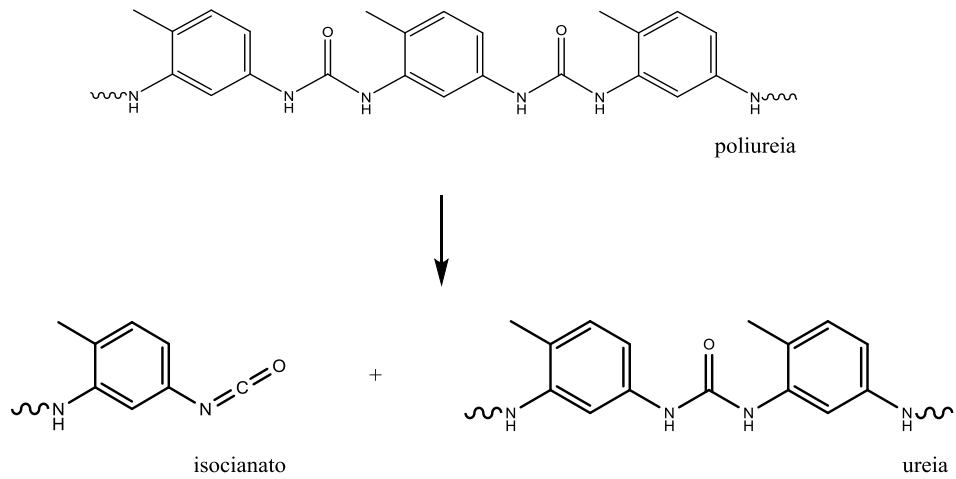
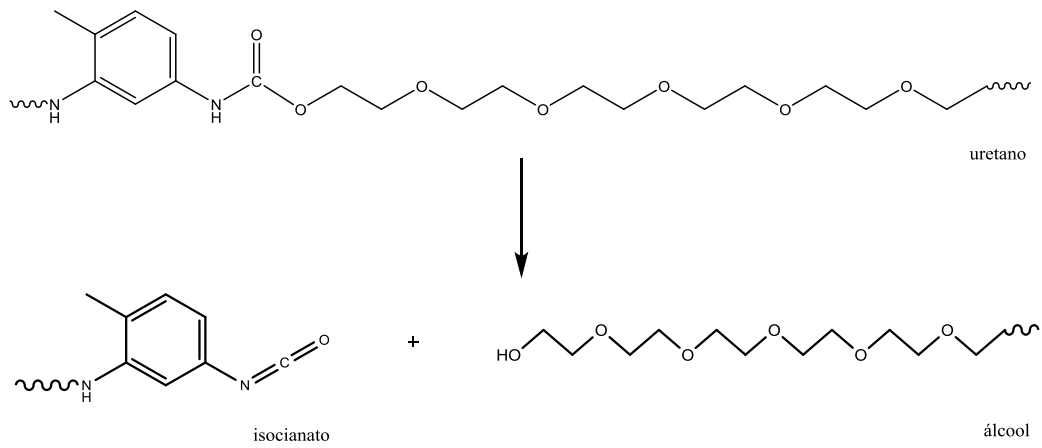


Figura 2-17 Decomposição da ureia em amina e diisocianato

O grupo uretano sofre, por sua vez, decomposição por via de dois mecanismos. Segundo as hipóteses levantadas, num dos mecanismos, o grupo uretano dá origem a um grupo OH e a um grupo isocianato. Num segundo, o grupo uretano dá origem a uma amina, a um alceno e a CO₂.

1)



2)

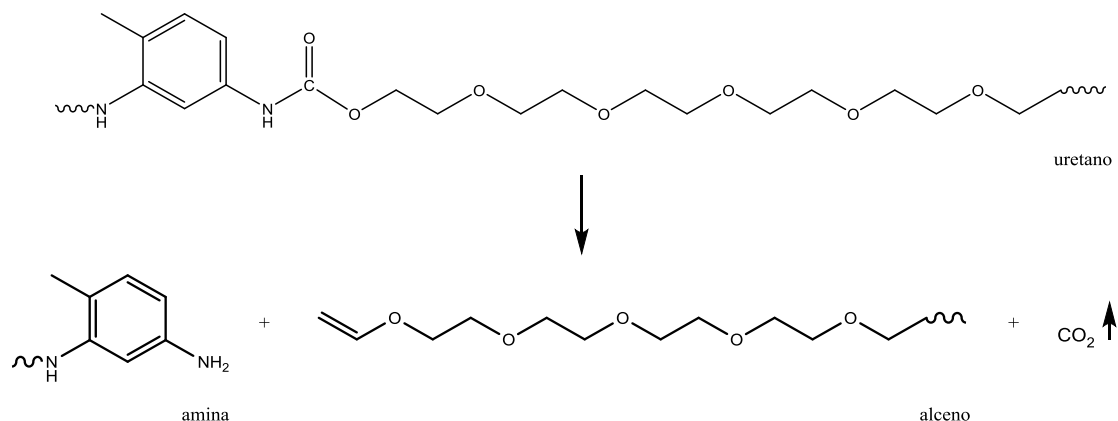


Figura 2-18 Vias reacionais possíveis para a decomposição do uretano

O primeiro mecanismo é favorecido relativamente ao segundo. De acordo com a explicação de síntese apresentada na secção 1.2.1, o primeiro mecanismo é reversível e o segundo irreversível. No entanto, em condições em que o isocianato deixa de estar disponível, o segundo mecanismo pode ser favorecido [17].

Decomposição dos Segmentos Flexíveis em atmosfera de N_2

Na sequência do mecanismo de pirólise, os grupos da matriz que constituem os segmentos flexíveis do poliuretano – o álcool e a amina – são aqueles que oferecem maior resistência à temperatura. De acordo com a literatura e no caso de ligações éter, a decomposição pode ocorrer entre os 190 °C e os 400 °C. No caso de ligações éster, a sua dissociação pode ocorrer entre os 230 °C e os 430 °C. Deste mecanismo, e dependendo da tipologia do polioliol, resulta um resíduo de baixo peso molecular, também designado por material pirolisado.

Decomposição de espumas em meio oxidativo

Numa situação de degradação térmica em atmosfera de O_2 , para além dos mecanismos já apresentados ocorrem também reações de termo degradação oxidativa. Estas reações competem entre si numa gama de temperaturas muito próximas. Para além da reação de degradação dos segmentos rígidos e da reação de degradação dos segmentos flexíveis, ocorrem mais 3 reações. Uma primeira em que a espuma de poliuretano reage com oxigénio para formar um resíduo carbonáceo e gás. Uma segunda, em que o fundido resultante da degradação dos segmentos rígidos por pirólise reage com oxigénio para formar um resíduo carbonáceo e gás e uma terceira em que o resíduo carbonáceo reage com oxigénio para dar origem a gás. A primeira reação oxidativa dá-se a uma temperatura entre 200 °C e 275 °C, a segunda entre 220 °C e 300 °C e uma a terceira acima dos 300 °C. A primeira e a segunda reação concorrem com as reações de pirólise em

atmosfera de N_2 já que utilizam reagentes comuns e ocorrem numa gama de temperaturas próxima [53].

Avanços publicados e patenteados

Na aplicação dos conceitos térmicos à tecnologia de laminação à chama, poucos são os trabalhos encontrados que espelham essa correlação.

No âmbito deste tema, a literatura remete essencialmente para os estudos de Karl Hager e Maynard Brodbeck [54]. Vários foram os trabalhos realizados por eles na tentativa de correlacionarem as alterações químicas e físicas com as temperaturas atingidas pela superfície da espuma durante o processo de laminação à chama. Ao longo do estudo, verificaram-se perdas de massa graduais em espumas poliéster e poliéter modificada. O tipo de resíduo gerado é viscoso, enquanto no caso de uma espuma poliéter *standard* a perda de massa é abrupta e o resíduo obtido é um pó seco. Com estes dados, pensa-se que o tipo e quantidade de resíduo formado podem estar na base da explicação para as diferenças no desempenho durante a laminação à chama.

Hager e Brodbeck efetuaram conjuntamente estudos de espectroscopia de IV/ATR à superfície de uma espuma antes e depois da laminação à chama [54]. Neste estudo, encontraram uma banda característica do grupo isocianato, confirmada nos resíduos recolhidos da laminação. Esta presença foi igualmente confirmada no estudo realizado por Omoto *et al* [55] e por estudos preliminares realizados por Andreia Neves [44]. De acordo com o trabalho desenvolvido por eles, a existência de grupos isocianato pode explicar as propriedades adesivas no resíduo de laminação. Este grupo reage facilmente com compostos com hidrogénios lábeis existentes nos substratos, dando origem a uma ligação covalente, podendo mesmo voltar a reagir com os grupos OH e amina resultantes da decomposição [54]. O resíduo pirolítico resultante da laminação à chama, solúvel em THF (tetrahidrofurano), foi analisado por GPC (*Gel Permeation Chromatography*) e IV/ATR durante um período de tempo. Esta análise revelou que a quantidade de grupos isocianato e polioli diminui ao longo do tempo, o que sugere a ocorrência de um processo de repolimerização em simultâneo com o mecanismo de aderência [55].

O trabalho patenteado pela Hyundai Motor Company, na sua propriedade industrial US 2015/0266993, divulga também o desenvolvimento de uma espuma de poliuretano em bloco com efeito retardante integral para aplicação em processos de laminação à chama, na qual não é necessária a adição de agentes retardantes de chama em formulação [56]. A espuma em bloco desenvolvida utiliza MDI e/ou PMDI em alternativa ao convencional TDI. Estes são compostos de isocianato com baixo calor de reação que previnem o *scorching* pela redução da geração de calor ao longo da produção da espuma, ao mesmo tempo que promovem melhores adesividades da espuma ao tecido durante o processo de laminação à chama. O efeito retardante da chama integrado na espuma desenvolvida é conseguido pela reação de uma mistura de polióis (polioli híbrido) com MDI, ou PMDI ou com a mistura de ambos. A par deste avanço, esta publicação

assume o compromisso do cumprimento das emissões de *fogging* e de COV, pela não geração de materiais inflamáveis ou agentes cancerígenos, ao contrário de muitas outras espumas aditivadas com agentes retardantes à chama ricos em compostos halogenados.

3. METODOLOGIA

3.1 Durabilidade e estrutura macromolecular

A aplicação das espumas flexíveis de poliuretano na indústria automóvel está relacionada com as propriedades físicas e mecânicas do material em causa. Estas propriedades permitem selecionar o material correto para aplicação correta e baseiam-se na medição de propriedades antes de envelhecimento.

A correlação da durabilidade das espumas para as várias aplicações na indústria automóvel foi estudada por diferentes OEM's. Através destes estudos foram definidos uma série de ensaios de envelhecimento acelerado em meio seco e húmido e especificações que as espumas de poliuretano deveriam cumprir. Assim, a determinação de algumas propriedades físicas e mecânicas, que são chave para o desempenho das espumas flexíveis antes e depois de envelhecimento húmidos e secos, é de fulcral importância. Nomeadamente, a dureza, o alongamento à rutura e a tração.

Tendo por base o trabalho preliminar e o *know-how* da empresa Flexipol, considerou-se pertinente abordar o estudo da durabilidade de diferentes espumas, produzidas com recurso à introdução de alterações a certas formulações base. Nesse âmbito, foram selecionadas três formulações base e decidiu-se quais as variáveis a alterar, para avaliação do impacto dessas alterações nas propriedades da espuma. Pretendeu-se, assim, aprofundar o conhecimento sobre o impacto de algumas variações em termos da capacidade de resistência das espumas a fenómenos de envelhecimentos (seco e húmido).

Uma vez que os requisitos por parte da indústria automóvel são muito exigentes, é necessário fazer com que as espumas desenvolvidas cumpram esses requisitos mas, de um ponto de vista de investigação e desenvolvimento, é de elevada relevância a compreensão dos fatores que mais impactam no comportamento da espuma.

No Anexo A encontra-se a representação esquemática da metodologia seguida relativamente ao estudo da durabilidade e estrutura macromolecular.

3.1.1 Otimização iterativa de espumas flexíveis à escala laboratorial e piloto

Este estudo foi realizado recorrendo a formulações já consolidadas e com produção industrial, tendo-se variado algumas matérias-primas. Estudaram-se duas formulações de base poliéter de diferente massa específica e uma formulação de base poliéster. Deste modo, pretende-se concluir sobre a importância da tipologia de espuma e da massa específica (em espumas da mesma tipologia) na durabilidade das espumas quando sujeitas a ambientes com condições extremas.

As formulações escolhidas estão elencadas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 Identificação das espumas de poliuretano tomadas como base para o trabalho de estudo de envelhecimentos

Designação	Tipo de espuma	Massa específica (kg/m ³)
PE_D42	Poliéter	42
PE_D27	Poliéter	27
PES	Poliéster	42

No caso de formulações de espumas flexíveis de poliuretano de base poliéter (PE_D42 e PE_D27), decidiu-se impor variações nos seguintes parâmetros: nível de aditivo extensor de cadeia (Aditivo A), nível de índice de isocianato, percentagem de isómeros 2,4 e 2,6 do tolueno diisocianato, proporção de polióis utilizados (variação de teor de sólidos SAN) e o nível de aditivo B utilizado para o comportamento da espuma no processo de laminação à chama, de acordo com o indicado na Tabela 3-2 e Tabela 3-3. A identificação concreta das alterações e dos componentes tidos em consideração poderá ser consultada no Anexo F (entregue no momento da apresentação).

Tabela 3-2 Identificação das variações induzidas na espuma PE_D42

Ensaio	Parâmetro a variar	Alteração considerada
#1	-	Formulação padrão
#2	Aditivo A	Eliminação
#3	Índice de isocianato	Redução (limite mínimo)
#4		Aumento (limite máximo)
#5	Isocianato A	Incorporação (limite máximo)
#6	Proporção polióis	Aumento de polioli poliéter A para 100% (eliminação de polioli poliéter B)
#7	Aditivo B	Eliminação

Tabela 3-3 Identificação das variações induzidas na espuma PE_D27

Ensaio	Parâmetro a variar	Alteração considerada
#1	-	Formulação padrão
#2	Aditivo A	Eliminação
#3	Índice de isocianato	Redução (limite mínimo)
#4		Aumento (limite máximo)
#5	Isocianato A	Incorporação (limite máximo)
#6	Proporção polióis	Redução de polioli poliéter A para 20% (aumento de polioli poliéter B)
#7	Aditivo B	Eliminação

No caso de formulações de espumas flexíveis de poliuretano de base poliéster (PES), decidiu-se impor variações de massa específica, e incorporar um aditivo de melhoria de hidrólise, assim como alguns ignifugantes (Tabela 3-4). A identificação concreta das alterações e dos componentes tidos em consideração poderá ser consultada no Anexo F (entregue no momento da apresentação).

Tabela 3-4 Identificação das variações induzidas na espuma PES

Ensaio	Parâmetro a variar	Alteração considerada
#1	-	Formulação padrão
#2	Massa específica	Redução da massa específica
#3		Aumento da massa específica
#4	Índice de isocianato	Redução
#5		Aumento
#6	Aditivo C	Incorporação
#7	Ignifugante A	Incorporação
#8	Ignifugante B	Incorporação

Assim, de acordo com as variações que se quis estudar, escolheu-se realizar, numa primeira fase, todas as formulações do estudo numa escala laboratorial de baixa pressão (escala de bancada). A utilização desta escala mais reduzida permitiu a produção das diversas espumas de uma forma expedita e com um baixo consumo de matérias-primas. Além disso, esta escala laboratorial de baixa pressão facilita a realização de réplicas. Após a produção das espumas nesta escala, estas foram caracterizadas de acordo com métodos e normas internacionais, à semelhança do que é realizado para todas as espumas produzidas e comercializadas pela Flexipol (secção B.1.1 do Anexo B).

Seguidamente, com o intuito de se concluir sobre a implicação das variações nas formulações na durabilidade do material, as espumas foram submetidas a testes de envelhecimento para avaliação do impacto na *performance* do produto após envelhecimento. Através dos dados recolhidos destes testes de *performance*, é possível correlacionar com a durabilidade do produto. Assim, um pior desempenho nesses testes é indicação direta de uma menor durabilidade do produto. Esta questão é da máxima importância do ponto de vista da funcionalidade da espuma e, também, do ponto de vista de garantia de qualidade. Não será vantajoso ter um produto com boas propriedades a curto prazo mas que tenha perdas muito grandes das suas propriedades e do seu aspeto com o passar do tempo e com a exposição aos diversos ambientes. Ilustra-se assim a necessidade de garantia da produção de espumas flexíveis de poliuretano com boa durabilidade.

Para garantir a durabilidade dos produtos desenvolvidos e comercializados pela Flexipol, são realizados ensaios de envelhecimento acelerado às espumas, além da determinação de propriedades físicas em estado normal, após produção. Existem vários métodos, consoante os requisitos de cada OEM, cujos limites estipulados são necessário cumprir. Neste âmbito, de entre os vários métodos conhecidos e utilizados pela Flexipol, elegeram-se métodos de envelhecimento seco (ação da temperatura, sem humidade) e de envelhecimento húmido (conjugação de condições de temperatura e de humidade) aos quais se submeteram as espumas descritas nas tabelas acima (Tabela 3-2, Tabela 3-3 e Tabela 3-4). A descrição dos métodos de envelhecimento encontra-se na secção B.2, do Anexo B.

Após a obtenção e o tratamento dos dados resultantes dos ensaios de envelhecimento acelerado, selecionou-se, para cada tipologia de espuma, quais as formulações com melhor e pior comportamento. Assim, designou-se por “OK” a formulação com melhor comportamento e por “NOK” a formulação com pior comportamento.

Depois de realizada a otimização à escala laboratorial, avançou-se, com as formulações selecionadas como OK e NOK nas espumas PE_D42 e PE_D27, para o aumento de escala. Neste caso, passa-se de uma escala laboratorial de baixa pressão (escala de bancada) para uma escala piloto, com recurso à produção das espumas numa instalação semelhante à instalação industrial, em que a injeção do isocianato é feita a uma pressão elevada. Este aumento de escala tem implicações na estrutura celular da espuma, promovendo-se a obtenção de espumas com uma estrutura celular mais regular e controlada relativamente à das espumas produzidas em escala laboratorial de baixa pressão.

Para validação do *scale-up*, as propriedades físicas e mecânicas das espumas produzidas à escala piloto de alta pressão foram também caracterizadas no seu estado normal e após os envelhecimentos. Fizeram-se alguns controlos periódicos de propriedades, de forma a acompanhar a evolução das alterações de propriedades ao longo dos envelhecimentos. Em alguns casos, foram também realizadas técnicas de caracterização permitindo também concluir sobre a influência do *scale-up* nas características da espuma obtida.

3.1.2 Otimização de formulação recorrendo ao planeamento de experiências

Um dos pontos relevantes para este projeto considera-se ser a utilização de uma ferramenta de planeamento de experiências (*Design of Experiments* – DOE) como forma de otimização de formulações. O recurso a este tipo de ferramentas permite reduzir o número de experiências a realizar para a otimização de uma formulação, neste caso, ou de outras variáveis de processo, sendo bastante abrangente.

No âmbito do estudo de envelhecimentos secos e húmidos, recorreu-se ao *software* JMP® 13, para, variando alguns parâmetros da formulação entre valores mínimos e máximos estipulados, gerar uma série de combinações que consistem nos ensaios a realizar.

Este trabalho de otimização de formulação com base em DOE fez-se de forma paralela com o trabalho de otimização que se desenvolveu de forma iterativa, variando apenas um componente individualmente.

Optou-se por fazer esta otimização apenas numa das referências-base consideradas e apenas em escala laboratorial), por forma a agilizar a produção das várias espumas necessárias para esta parte do trabalho. Decidiu-se então fazer a otimização de uma referência poliéter de massa específica

42 kg/m³ (PE_D42), uma vez que foi por esta referência que se iniciou o trabalho de estudo do comportamento face à exposição a condições de envelhecimentos húmidos e seco.

Assim, considerou-se 5 fatores/variáveis de entrada, que se estipulou variar entre os limites apresentados na Tabela 3-5 abaixo. A identificação concreta dos parâmetros considerados como fatores neste estudo poderá ser consultada no Anexo F (entregue no momento da apresentação).

Tabela 3-5 Valores mínimos e máximos dos fatores utilizados para a otimização por DOE

Fator	F1	F2	F3	F4	F5
Mínimo	0	105	0	60	0
Máximo	1	115	15	100	5

Considerou-se, no *software*, um *design* pelo método da superfície de resposta (*Response Surface Method* – RSM), com interações até à 2^a ordem entre os vários fatores.

3.1.3 Caracterização de espumas antes e após os processos de envelhecimento para identificação de vias reacionais

De acordo com o que já foi referido, foram selecionadas espumas OK e NOK, as quais se pretendeu caracterizar do ponto de vista químico e estrutural. Na maioria das técnicas de caracterização utilizadas, teve-se em conta amostras das espumas no estado normal e envelhecidas, com o intuito de comparar as diferenças provocadas pelos ensaios de envelhecimento acelerado.

- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Recorreu-se à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para fazer a caracterização das várias amostras para obter informação acerca das suas ligações químicas, com o objetivo de se comparar as diferenças entre amostras no estado normal e amostras recolhidas após os diferentes processos de envelhecimento. Pretendeu-se esclarecer quais as alterações de picos e intensidades de absorvância impostas pelas vias reacionais envolvidas nos fenómenos de envelhecimento das espumas. Para tal, recorreu-se à técnica de FTIR em modo ATR.

Tabela 3-6 Condições de análise de FTIR das amostras PE_D42, PE_D27 e PES OK e NOK, antes e após envelhecimentos

Temperatura	Temperatura ambiente
Modo	Absorvância
Acessório de ATR	Célula diamante
Número de scans	256
Resolução	4 cm ⁻¹
Gama espectral	4000 a 400 cm ⁻¹

- Análise dinâmico-mecânica (DMA)

O recurso à análise dinâmico-mecânica (DMA) justifica-se pela necessidade de caracterização das amostras selecionadas de um ponto de vista do seu comportamento mecânico e das suas propriedades viscoelásticas. Pretendeu-se identificar questões como temperatura de transição vítrea, separação de fases ou reticulações dos materiais que têm influência direta nas propriedades físicas e mecânicas das espumas flexíveis de PU antes e depois de envelhecimento.

Os parâmetros aplicados na análise encontram-se descritos na Tabela 3-7.

Tabela 3-7 Parâmetros da análise DMA

Programa de temperaturas	-100 °C a 150 °C
Taxa de aquecimento	2 °C/min
Frequência do sinal	1 Hz e 10 Hz
Amplitude do sinal	0,020 mm
Modo de deformação	Compressão Multifrequência

As amostras com as dimensões 10x10x10 mm foram testadas em modo de compressão multi-frequência. Estas foram aquecidas a temperaturas entre os -100 °C e os 150 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. As frequências dos sinais obtidos foram de 1 e 10 Hz. Escolheu-se a referida gama de temperaturas para que se cobrisse a zona de transição vítrea (normalmente a temperaturas negativas) e também se abarcasse a temperatura máxima utilizada nos ensaios de envelhecimento escolhidos (140 °C).

- Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Todas as amostras consideradas OK e NOK das três referências base consideradas (PE_D42, PE_D27 e PES) foram estudadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Através desta técnica, recolheram-se imagens da estrutura das espumas, a várias ampliações, tanto em amostras no estado normal como envelhecidas, de forma a identificar possíveis alterações da estrutura tridimensional das espumas com os envelhecimentos.

Na Tabela 3-8, apresentam-se as condições tidas em conta durante a realização desta técnica.

Tabela 3-8 Condições de análise SEM

Tipo de revestimento	Paládio-Ouro
Tamanho de amostra (aproximado)	0,5 mm x 0,5 mm x 0,5 mm
Ambiente de análise	Vácuo

3.1.4 Estudo do comportamento das espumas nos processos de envelhecimento húmido e seco

Através da utilização de diferentes técnicas de caracterização térmica e outras, pretendeu-se fazer um estudo do comportamento das espumas durante os processos de envelhecimento.

- Análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varrimento (TGA-DSC)

As amostras de formulações de base poliéter selecionadas como OK e NOK em envelhecimentos secos foram submetidas a caracterização por TGA-DSC, que consiste numa técnica hifenada de acoplamento de um módulo de DSC a um aparelho de TGA. Com este tipo de análise tem-se o objetivo de esclarecer a ocorrência de termo-oxidação em envelhecimento seco. Deste modo, a análise foi realizada em atmosfera de ar atmosférico e também em atmosfera inerte (com utilização de azoto). O objetivo foi encontrar diferenças de comportamento em termos de variação de massa e de fluxo de calor que permitissem perceber a ocorrência de fenómenos oxidativos, que apenas se manifestariam na análise em atmosfera de ar, por esta ser uma atmosfera oxidativa.

Tabela 3-9 Parâmetros de análise TGA-DSC

Programa de Temperaturas	25 °C a 190 °C
Taxa de Aquecimento	10 °C/min
Ambiente de Análise	Ar atmosférico/ azoto
Quantidade de Amostra (aproximada)	10 mg
Tipologia Cadinho	Alumínio (perfurado em ar atmosférico; fechado em azoto)

- Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Com vista ao esclarecimento dos resultados obtidos por TGA-DSC, recorreu-se à técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) isoladamente, apenas com a aquisição de dados de fluxo de calor. Apenas se submeteu a esta técnica as amostras OK e NOK para a referência PE_D42, no estado normal (antes de envelhecimento).

Tabela 3-10 Parâmetros de análise DSC

Programa de Temperaturas	-90 °C a 220 °C
Taxa de Aquecimento	10 °C/min
Ambiente de Análise	Ar atmosférico
Quantidade de Amostra (aproximada)	7 mg
Tipologia Cadinho	Alumínio (fechado)

- Tempo de indução de oxidação (OIT)

No âmbito do estudo de envelhecimento seco também se realizou a determinação de tempo de indução de oxidação.

A técnica de determinação do tempo de indução de oxidação (*Oxidation Induction Time*, OIT) surge associada ao equipamento de DSC, no qual é realizada. Neste caso, pretende-se determinar o instante a que a oxidação tem início numa amostra exposta a um fluxo de oxigénio a uma temperatura constante [57].

A curva de resultados esperada será semelhante à apresentada na Figura 3-1.

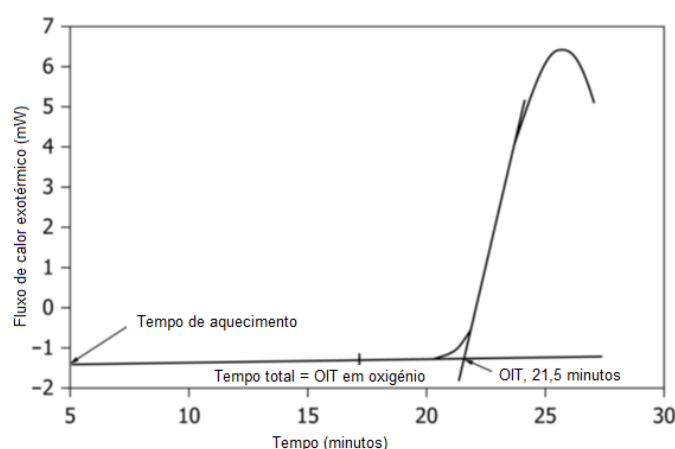


Figura 3-1 Exemplo de curva característica de determinação de OIT [58]

De acordo com a norma ASTM E1858 – 08, faz-se um aquecimento até à temperatura pretendida em atmosfera inerte (árgon), sendo depois mantida essa temperatura constante e fazendo-se a passagem para uma atmosfera de oxigénio até aparecimento de pico.

Tabela 3-11 Parâmetros da análise OIT

Temperaturas	140 °C, 150 °C, 170 °C, 220 °C
Fluxo de oxigénio	50 mL/min
Massa de amostra	3 mg (aproximadamente)

- Envelhecimento seco em atmosfera inerte

Além do envelhecimento seco em atmosfera oxidativa de ar atmosférico, pretendeu-se estudar o comportamento das espumas em atmosfera de azoto (atmosfera inerte). Para tal, foi necessário desenvolver um método de ensaio adaptado tendo por base o método de envelhecimento seco seguido pela OEM Daimler (métodos descritos no Anexo B). Posteriormente as espumas

envelhecidas em atmosfera inerte foram caracterizadas quanto à variação de massa, de dureza, de tração e de cor, e os seus resultados comparados com os da atmosfera oxidativa.

- Determinação de partículas sólidas totais

No âmbito do estudo de envelhecimento húmido, submeteu-se uma amostra de água para análise do teor de sólidos em suspensão e dissolvidos, com o objetivo de esclarecer a ocorrência de fenómenos de lixiviação de compostos da estrutura da espuma para a água do envelhecimento húmido e que poderão dissolver-se na referida água.

3.2 Tecnologia de laminação à chama

Tal como já abordado na secção 1.1.4, os fenómenos físico-químicos que ocorrem na superfície da espuma durante o processo de laminação à chama e que justificam a sua aderência ao tecido estão ainda pouco estudados. O estudo da otimização de formulações através de novos componentes e aditivos, no reforço do desempenho do processo, também tem recebido pouca atenção por parte dos seus produtores.

Apenas se reconhece, do conhecimento prático obtido, os piores desempenhos das espumas de poliuretano à base de polioli poliéter. Estas não permitem obter as aderências e as espessuras finais solicitadas pelo cliente. No entanto, pela perspectiva do mercado automóvel, as preferências recaem cada vez mais sobre esta tipologia de espuma, particularmente pela sua maior longevidade associada à resistência a mecanismos de hidrólise, superior face às espumas base poliéster.

O trabalho experimental que se apresenta foi projetado de forma a correlacionar as formulações e condições de laminação à chama com as alterações estruturais que acompanham a superfície da espuma no processo de aderência ao tecido, permitindo, desta forma, a obtenção de conhecimento fundamental para a otimização do processo de laminação à chama.

No Anexo A encontra-se a representação esquemática referente à metodologia empregue no estudo da tecnologia de laminação à chama.

3.2.1 Otimização iterativa de formulações e do processo de laminação à chama à escala laboratorial e piloto

Após o conhecimento adquirido nos trabalhos preliminares, um conjunto de ensaios laboratoriais a baixa pressão foi inicialmente conduzido à escala de bancada e validado de acordo com as metodologias padronizadas, apresentadas na secção B.1.1 (Anexo B).

Neste âmbito foram testados diferentes aditivos de melhoria de aderência, diferentes variações de índice de isocianato, diferentes tipologias e diferentes teores de incorporação de polióis (Tabela 3-12). A identificação concreta das alterações e dos componentes tidos em consideração poderá ser consultada no Anexo F (entregue no momento da apresentação). A seleção destas variações foi efetuada tendo em consideração *know-how* da empresa Flexipol e o trabalho preliminar realizado.

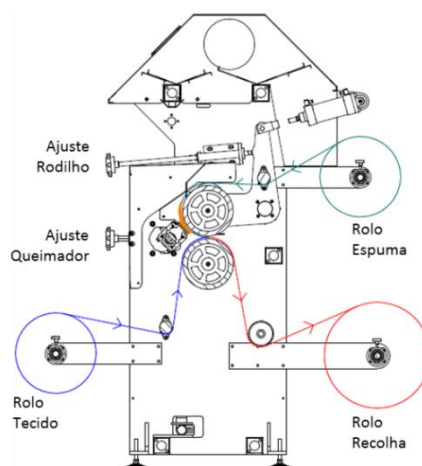
O efeito de cada uma das variações foi validado de acordo com a norma GMW 16853 (2013), através da monitorização da massa específica aparente (ISO 845), da dureza (ISO 3386), da tração, alongamento à rutura e resistência ao rasgamento (ISO 1798), da permeabilidade ao ar (ISO 9237), da combustibilidade (GMW 3232), da deformação remanescente (ISO 1856) e da estabilidade dimensional e tempo de cura da espuma.

Tabela 3-12 Variações para a formulação-tipo em estudo - Massa específica 35 kg/m³

Ensaio	Tipologia	Variações de Formulação
PES (1)	Poliéster	- (padrão, sem aditivo)
PE (1)	Poliéter	Incorporação Aditivo D
PE (2)	Poliéter	Incorporação Aditivo B
PE (3)	Poliéter	Sem aditivo
PE (4)	Poliéter	Redução índice
PE (5)	Poliéter	Aumento índice
PE (6)	Poliéter	Incoporação Polioli C
PE (7)	Poliéter	Incorporação Polioli D

Do conjunto de ensaios laboratoriais realizados, foram preparados protótipos em máquina piloto. No respetivo aumento de escala os resultados laboratoriais a baixa pressão foram extrapolados. Para tal foram necessários ajustes finos tanto na proporção de isómeros 2,4 e 2,6 diisocianato de tolueno, bem como no teor do componente organometálico para reotimização da permeabilidade ao ar das espumas. A identificação concreta desses ajustes poderá ser consultada no Anexo F (entregue no momento da apresentação).

Após validação do efeito de escala, os protótipos fabricados em bloco foram transformados em rolo e adaptados a uma máquina de laminação à chama laboratorial (Figura 3-2).

**Figura 3-2** Esquematização da máquina de laminação à chama laboratorial utilizada neste estudo

No ensaio de laminação à chama, o rolo previamente preparado é alimentado a um cilindro arrefecido com água, a trabalhar a uma determinada velocidade. A esse cilindro, que está revestido pela espuma, é direcionada uma chama de gás. As altas temperaturas a que a espuma está sujeita devido à chama provocam a sua decomposição superficial, transformando a superfície num material viscoso com propriedades adesivas. Com o auxílio da pressão dos rodilhos de compressão da

máquina, a superfície da espuma decomposta e transformada num resíduo viscoso é pressionada contra o tecido, dando origem a um compósito bilaminar.

Na Tabela 3-13 são apresentados os parâmetros de máquina aplicados aos ensaios de laminação à chama.

Tabela 3-13 Parâmetros de máquina aplicados no processo de laminação à chama

Equipamento	Serie RFLA 16012
Rodilho	3,8
Distância Queimador (cm)	25,0
Velocidade (m/min)	25,0
Tensão do Bobinador (%)	40,0

O efeito das variações de formulação e o respetivo desempenho na aderência, para este conjunto de parâmetros de processo, foi avaliado através da monitorização da aderência a quente e a frio e da perda de massa e de espessura dos produtos bilaminares resultantes (tecido + espuma).

Utilização de tecidos com tratamento repelente

Na indústria automóvel é comum, nos componentes têxteis, a aplicação de repelentes de secagem rápida no acabamento final dos tecidos utilizados. Normalmente a composição deste tipo de repelentes é baseada num solvente contendo fluorocarbonetos C6 à base de acrilato.

O tratamento com repelente permite criar uma película protetora sobre o tecido, aumentando a sua tensão superficial, o que dificulta e retarda a permeabilidade a líquidos e a resíduos (Figura 3-3).



Figura 3-3 Tratamento de repelência no tecido

Estes tratamentos à superfície do tecido, devido à sua natureza, acabam por trazer algumas dificuldades na otimização do desempenho da aderência da espuma ao tecido.

Desta forma, pretendeu-se neste estudo traçar uma correlação entre o desempenho da aderência da espuma ao tecido, mediante a variação da concentração de repelente FC C6 no acabamento final do tecido.

Utilização de tecidos texturizados

Por outro lado, na indústria automóvel é também comum, a utilização de componentes têxteis com diferentes gramagens e texturas, de acordo com a segmentação do mercado a que o produto se destina.

No seguimento deste tema, pretendeu-se analisar a influência de uma amostra de tecidos texturizados no desempenho final do complexo e confirmar se diferentes gramagens e texturas de tecido influenciam a aderência à espuma. A influência do *interlocking* com a penetração do material viscoso ao tecido foi outro dos pontos analisados.

3.2.2 Otimização do processo recorrendo ao planeamento de experiências

Ainda no âmbito deste trabalho, recorreu-se à ferramenta de planeamento de experiências – DOE – para análise e otimização do processo de laminação à chama no ajuste parâmetros de máquina.

Alguns parâmetros como, a velocidade de laminação, a distância do queimador e o aperto dos rodilhos da máquina influenciam a força de compressão entre os dois materiais, podendo estes ser otimizados para melhoria do desempenho do produto final. Com o recurso ao DOE, pretendeu-se assim estudar as oportunidades de melhoria no processo piloto de laminação à chama, sendo expectável a obtenção de correlações que permitam a previsão do comportamento das espumas para determinados fatores.

Para este estudo, foi selecionada a amostra de espuma que demonstrou piores desempenhos na sua aplicação final (Tabela 3-14). Deste trabalho foram estabelecidas relações úteis entre os parâmetros de máquina e o desempenho da espuma na sua aplicação final.

Tabela 3-14 Formulação selecionada para o DOE

Ref.	Desempenho Adesividade	Desempenho Perda Massa	Desempenho Perda Espessura
PE (7)	NOK	NOK	NOK

3.2.3 Caracterização de espumas antes e após o processo de laminação à chama, para identificação de vias reacionais

Após otimização iterativa e respetiva caracterização física das formulações à escala laboratorial, selecionaram-se aquelas com o melhor e pior desempenho na aderência ao tecido. Estas espumas foram qualificadas por um conjunto de técnicas de análise que permitiram correlacionar as condições de laminação à chama com as alterações estruturais que acompanham a superfície da espuma no processo de aderência ao tecido.

- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

No seguimento do trabalho desenvolvido, a análise FTIR/ATR permitiu a identificação das transformações estruturais que ocorrem na superfície da espuma durante a laminação à chama. Neste âmbito, pretendeu-se analisar as alterações químicas que ocorrem sob a superfície da espuma quando submetida a elevadas temperaturas. Nesse contexto, foram utilizadas amostras de quatro referências em estudo (Tabela 3-15).

Tabela 3-15 Amostras seleccionadas para análise FTIR/ATR

Ref.	Desempenho Adesividade	Desempenho Perda Massa	Desempenho Perda Espessura
PE (1)	OK	NOK	NOK
PE (2)	OK	OK	OK
PE (3)	NOK	OK	OK
PE (7)	NOK	NOK	NOK

Neste trabalho, um rolo de espuma preparado com as referências em análise foi adaptado à máquina e submetido à sua chama. As altas temperaturas a que a espuma foi sujeita provocaram a sua decomposição térmica superficial, tornando a superfície de contacto com a chama num material viscoso, de baixo peso molecular e com propriedades adesivas.

Aproximadamente 2 horas após este processo analisou-se por FTIR/ATR a superfície interna da espuma que esteve em contacto com a chama e a superfície externa da mesma. Por FTIR/ATR analisou-se também o material residual do pirolisado bem como a superfície interna da espuma em contacto com a chama após arrefecimento em CO₂ sólido.

A espectroscopia de Infravermelho (IV) com transformada de Fourier permitiu a identificação das bandas de absorção características às ligações presentes nas diferentes amostras, numa gama de frequências entre os 1000 e os 4000 cm⁻¹. O equipamento utilizado para esta análise de IV (infravermelho) foi um espectrómetro FTIR Mid-IR ABB Bomem, MB300. Os parâmetros definidos para cada análise são apresentados pela Tabela 3-16.

Tabela 3-16 Parâmetros da análise FTIR/ATR

Equipamento FTIR-ATR	Mid-IR ABB Bomem, MB300
Resolução	1,0 cm ⁻¹
Número de Scans	16,0
DTGS	80,68
Gama espectral	4000 a 1000 cm ⁻¹

Esta metodologia foi apropriada ao material em estudo havendo unicamente a necessidade de posicionar corretamente a amostra a analisar na ponta de diamante para uma correta leitura/análise. A metodologia foi eficaz, não destrutiva e não implicou qualquer tratamento químico às amostras analisadas.

Ainda no contexto da técnica, e no sentido de se estabelecer uma correlação cinética com as transformações estruturais que ocorrem na superfície da espuma durante um processo de laminação à chama, foi estudada a influência da cinética e da temperatura na banda de absorção do grupo –NCO.

De acordo com o procedimento habitual, um rolo com a amostra selecionada foi adaptado à máquina e laminado. Logo após o ensaio, os respetivos provetes foram cortados e acondicionados sob uma atmosfera de CO₂ sólido. A leitura em FTIR/ATR foi feita em intervalos de tempo definidos, até às 4 horas subsequentes ao ensaio. Em cada leitura foi também feita a medição da temperatura da superfície de cada provete.

- Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Para acompanhamento visual das alterações estruturais que ocorrem no processo de aderência ao tecido, a superfície interna da espuma em contacto com a chama e a correspondente superfície externa foi analisada por microscopia eletrónica de varrimento. Nesta análise foram selecionadas as amostras, que antes e após o processo de laminação à chama demonstraram os melhores e piores desempenhos. Esta análise foi conduzida no equipamento FEG-SEM JEOL JSM7001F, instalado no MicroLab - Electron Microscopy Laboratory of IST, no Instituto Superior Técnico. Amostras com dimensões 0,5 x 0,5 x 0,5 mm foram analisadas sob um revestimento metálico Paládio-Ouro em atmosfera inerte.

3.2.4 Estudo do comportamento das espumas no processo de laminação à chama

Para melhor compreender os fenómenos e as vias reacionais envolvidas no processo de laminação à chama, as espumas consideradas OK e NOK na otimização iterativa foram caracterizadas utilizando uma série de técnicas. Estas técnicas foram aplicadas apenas a espumas antes do processo de laminação à chama e foram selecionadas de forma a poderem dar indicações sobre o que ocorre na espuma durante este processo.

- Análise dinâmico-mecânica (DMA)

No âmbito deste estudo, a técnica DMA permitiu uma análise comparativa entre o comportamento mecânico, estrutural, morfológico e viscoelástico de duas amostras poliéter e poliéster com massa específica de 35,0 kg/m³ (Tabela 3-17) quando submetidas a um programa definido para uma gama de temperaturas entre os -100 °C e os 150 °C.

Tabela 3-17 Amostras selecionadas para análise DMA

Ref.	Variações de Formulação	Desempenho Adesividade	Desempenho Perda Massa	Desempenho Perda Espessura
PES (1)	s/ Aditivo FB	OK	OK	OK
PE (1)	c/ Aditivo FB B	OK	NOK	NOK

A análise dinâmico-mecânica foi conduzida no equipamento DMA serial no. 3055187 (Triton Technology, Ltd.). Amostras com as dimensões 10 x 10 x 10 mm foram testadas em modo de compressão multi-frequência. As amostras foram aquecidas a temperaturas entre os -100 °C e os 150 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. As frequências dos sinais obtidos foram de 1 e 10 Hz.

A Tabela 3-18 indica o programa de análise definido para este estudo.

Tabela 3-18 Parâmetros da análise DMA

Programa de Temperaturas	-100 °C a 150 °C
Taxa de Aquecimento	2°C/min
Frequência do sinal	1 Hz
Amplitude do sinal	0,020 mm
Modo de deformação	Compressão Multifrequência
Tipologia da Amostragem	Poliéter PE (1) e Poliéster PES (1)

No enquadramento da técnica, a temperatura de transição vítrea foi o parâmetro fundamental para a identificação e interpretação das transições do material, associadas a movimentos moleculares por influência da ação mecânica e da temperatura.

- Análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial (TGA/DSC)

As experiências TGA-DSC realizaram-se sob um programa dinâmico não isotérmico que possibilitou o aumento linear de temperatura sob as amostras em análise.

O ambiente de análise em N₂ e em ar facilitou, por sua vez, a compreensão da estabilidade térmica das amostras selecionadas em função de uma atmosfera inerte e oxidativa, respetivamente.

Para este estudo selecionaram-se as amostras, que antes e após o processo de laminação à chama demonstraram melhor e pior desempenho.

Na

Tabela 3-19 são apresentados os critérios definidos para a realização destas experiências.

Tabela 3-19 Parâmetros da análise de TGA-DSC

Programa de Temperaturas	25 °C a 400 °C
Taxa de Aquecimento	10°C/min
Ambiente de Análise	Ar Atmosférico e Inerte
Quantidade de Amostra	10 mg
Tipologia Cadinho	Alumínio

A análise simultânea de termogravimetria e de calorimetria diferencial de varrimento foi conduzida no equipamento TGA-DSC SETSYS Evolution, serial no. S60/27778 1-2515-2 (SETARAM Instrumentation). Amostras com aproximadamente 10 mg foram aquecidas a temperaturas entre os 25 °C e os 400 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A metodologia, apesar de destrutiva, não implicou qualquer procedimento adicional à preparação das amostras para análise.

4. DURABILIDADE E ESTRUTURA MACROMOLECULAR

A influência da estrutura macromolecular na durabilidade das espumas de poliuretano é um dos pontos que mais importava esclarecer com o desenvolvimento deste projeto. Assim, de acordo com a metodologia seguida, foi realizado um estudo do impacto de alterações de formulação de espumas flexíveis de poliuretano na durabilidade dessas espumas, avaliada pela resistência quando submetidas a condições adversas, de acordo com métodos padronizados de envelhecimento acelerado (em ambiente seco e em ambiente húmido).

Para além do trabalho referido acima, recorreu-se a uma ferramenta de planeamento de experiências (DOE) aplicado a uma das formulações padrão selecionadas, com o intuito de esclarecer quais os fatores mais importantes nessa formulação para a problemática dos ensaios de envelhecimentos e, assim, trabalhar os dados obtidos no sentido de otimizar essa formulação através de uma metodologia mais sistemática, menos empírica.

4.1 Análise de resultados: otimização de espumas flexíveis

Neste subcapítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos acerca de todo o trabalho desenvolvido no âmbito do estudo da durabilidade e estabilidade macromolecular de espumas flexíveis de poliuretano. Serão expostos resultados de propriedades físicas e mecânicas que constam do controlo de qualidade habitual das espumas produzidas na Flexipol, estudos de gravimetria e resultados de caracterização com técnicas de análise mais avançadas, de forma a estudar os fenómenos estruturais e moleculares que ocorrem durante os processos de envelhecimentos.

4.1.1 Otimização iterativa de formulações e propriedades físicas, à escala laboratorial

Para o estudo do efeito dos ensaios de envelhecimento (referidos nas secções B.2.1 e B.2.2, do Anexo B), selecionou-se três formulações distintas: duas de espuma de poliuretano de base poliéter, de diferentes massas específicas, e uma espuma de poliuretano poliéster (identificadas de acordo com o descrito na Tabela 3-1, na secção 3.1.1).

A estas formulações-base, correspondentes a formulações industrializadas, fizeram-se variar alguns parâmetros, com o objetivo de perceber quais as diferenças nas propriedades apresentadas pela espuma que essas alterações provocam.

Com este estudo, espera-se que seja possível retirar conclusões que permitam o melhoramento tanto da espuma apresentada aos clientes, assim como o aperfeiçoamento de vários aspetos inerentes ao processo produtivo.

De seguida, serão apresentados os resultados obtidos relativamente a cada uma das três formulações base consideradas.

Espuma poliéter de massa específica 42 kg/m^3 (PE_D42)

Tendo por base a formulação da espuma de referência PE_D42, foram-lhe feitos os ajustes referidos na Tabela 3-2. Estes ajustes foram determinados tendo em conta algum trabalho preliminar realizado e que consistiu em determinar, para cada ajuste pretendido, qual o limite até o qual seria possível, consoante o caso em questão, aumentar ou diminuir determinado componente na mistura de forma a que se obtivesse espuma considerada OK, isto é, sem defeitos aparentes que impossibilitassem a sua posterior caracterização. Desta forma, preferiu-se garantir que só era alterado um parâmetro de cada vez, mesmo sabendo que em algumas situações se estaria no limite da industrialização da formulação. Assim, podem existir entre as várias formulações diferenças em propriedades físicas como a permeabilidade ao ar e que podem influenciar os próprios valores da perda de outras propriedades físicas e mecânicas após envelhecimentos.

Um aspeto que se considerou importante para a posterior interpretação de resultados foi conhecer a estrutura molecular do polímero formado, que terá alterações consoante as variações que se estabelece à formulação da espuma. Para tal, fizeram-se cálculos que permitem contabilizar a contribuição de cada formulação para o número de grupos uretano, grupos ureia, assim como o número de reticulações associadas aos grupos uretano, alofanato e biureto. Considerou-se também a contabilização das possíveis reticulações físicas e químicas. Os resultados para as formulações do grupo PE_D42 estão descritos na Tabela 4-1.

Através da análise das quantidades dos componentes em formulação e sabendo a quantidade de água e de alguns aditivos que dão origem à formação de ureia através da via reacional representada na Figura 1-7 é possível determinar a quantidade de ureia formada por grama de polímero. Para o cálculo da concentração mássica também se teve em conta a quantidade de voláteis formados através da reação de gás.

A quantidade de grupos uretano pode ser calculada sabendo a funcionalidade e a massa molecular dos polióis utilizados, enquanto as percentagens de óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) e estireno-acrilonitrilo (SAN) podem ser calculadas através da composição dos monómeros destes mesmos polióis. A quantidade de ligações alofanato e biureto de cada formulação pode ser estimada através da quantidade de isocianato em excesso, dada pelo índice de isocianato: sempre que o índice de isocianato é superior a 100% considera-se que há excesso de isocianato na formulação para a quantidade de grupos reativos, excesso esse que vai permitir a produção de ligações alofanato e biureto.

Para a estimativa das reticulações, considerou-se que a extensão da cadeia de poliuretano é feita pelos polióis de funcionalidade superior a 1, pela formação da ureia, pelos extensores de cadeia e

pelos reticulantes. Todos os polióis e reticulantes com funcionalidade superior a 2 contribuem para as reticulações de forma proporcional ao excesso de funcionalidade e, claro, à sua massa molecular. Desta forma, um reticulante, que por norma é uma molécula de baixa massa molecular e funcionalidade igual ou superior a 3, dá origem a uma maior densidade de reticulações. Considerou-se que todas as ligações biureto e alofanato dão origem a reticulações, e ainda que as reticulações físicas são diretamente proporcionais à quantidade de grupos ureia formados, pois cada dois grupos ureia dão a origem a uma reticulação física (por estabelecimento de pontes de hidrogénio). Estas reticulações físicas, podem ser bi-ligadas ou mono-ligadas. Sabe-se que a quantidade de reticulações formadas e a estabilidade dessas reticulações dependem do tipo de isómeros de TDI utilizados e do comprimento das cadeias das poliureias. Tendo em conta que os polióis e aditivos utilizados têm quase exclusivamente hidroxilos secundários, o tamanho da poliureia deverá ser proporcional à quantidade de ureia formada.

Finalmente, as reticulações químicas são a soma das reticulações uretano, alofanato e biureto.

Tabela 4-1 Cálculos relativos à estrutura polimérica da espuma – variações na formulação base PE_D42

Formulação PE D42	1	2	3	4	5	6	7
Obs.	Padrão	s/ Aditivo A	- ISO	+ ISO	Incorp. Isoc. A	+ Poliol A	s/ Aditivo B
Concentração Mássica de Grupos Uretano ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	6,44	6,51	6,50	6,37	6,44	5,31	4,90
Concentração Mássica de Grupos Ureia ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	9,48	8,65	9,58	9,38	9,48	9,60	10,0
Concentração Mássica de Reticulações Uretano ($\times 10^{-4}$ mol/ g pol)	1,20	1,22	1,22	1,19	1,20	0,91	1,27
Concentração Mássica de Reticulações Alofanato e Biureto ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	1,34	1,33	1,29	1,38	1,34	1,28	1,31
Concentração Mássica de Reticulações Físicas ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	4,74	4,33	4,79	4,69	4,74	4,80	5,00
Concentração Mássica de Reticulações Químicas ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	2,54	2,54	2,51	2,57	2,54	2,18	2,58
% mássica EO polioliol	3,20	3,20	3,20	3,20	3,20	5,33	3,36
% mássica PO polioliol	71,66	71,66	71,66	71,66	71,66	52,76	70,24
%mássica SAN polioliol	25,14	25,14	25,14	25,14	25,14	41,90	26,40

Seguidamente, apresentam-se algumas informações sobre os parâmetros alterados relativamente à formulação base poliéter de massa específica 42 kg/m³.

De uma forma resumida, o Aditivo A contribui para o aumento do conteúdo em segmentos rígidos da espuma produzida [59]. A formulação base utilizada recorre à utilização desta matéria-prima, pelo que se quis testar a influência da sua eliminação.

Por sua vez, ao fazer variar o índice de isocianato, são provocadas alterações no número de ligações alofanato, biureto e uretano: com um índice de isocianato superior a 100% promovem-se as reações de produção de alofanato e biureto, pela reação do uretano e da ureia com o isocianato em excesso na formulação; com um índice de isocianato inferior a 100% considera-se que todo o isocianato disponível pode reagir com o polioliol e outras matérias-primas com hidrogénios lábeis, formando-se essencialmente ligações uretano e ureia, sem formação de ligações alofanato e biureto.

A espuma PE_D42, na sua forma padrão, tem apenas um tipo de isocianato (isocianato B). Assim, determinou-se o máximo possível de incorporação de isocianato A na formulação. A incorporação deste tipo de isocianato na mistura reativa promove a alteração da proporção de isómeros 2,4 e 2,6 do diisocianato de tolueno e, desse modo, a formação de segmentos de ureia mais lineares, ou seja, melhor organizados. Assim, aumenta-se a separação entre os segmentos rígidos e os segmentos flexíveis da cadeia polimérica [16].

Com o aumento da quantidade de polioliol poliéter polimérico (neste caso, polioliol com SAN), promove-se o aumento de concentração de polímeros estireno-acrilonitrilo que estão ligados à cadeia principal do polioliol de EO-PO por uma polimerização *graft*. Este tipo de polimerização dá-se de acordo com o indicado no esquema da Figura 4-1, em que um polioliol poliéter (fase flexível) previamente funcionalizado com monómeros vinílicos incorpora os monómeros de SAN (fase rígida), apresentando-se como um polímero em pente. De seguida, há uma reorganização do material, por separação de fases, numa “proto-partícula”. A partir dessa “proto-partícula”, vai acontecer a polimerização, formando-se um agregado de tamanho superior (partícula final) [60, 61]. A utilização de polioliol enriquecido com SAN pressupõe o aumento da dureza das espumas através da incorporação deste copolímero altamente rígido [62], constituindo uma ferramenta complementar ao aumento de dureza pelo crescimento do número de reticulações provocado pelo aumento do índice de isocianato.

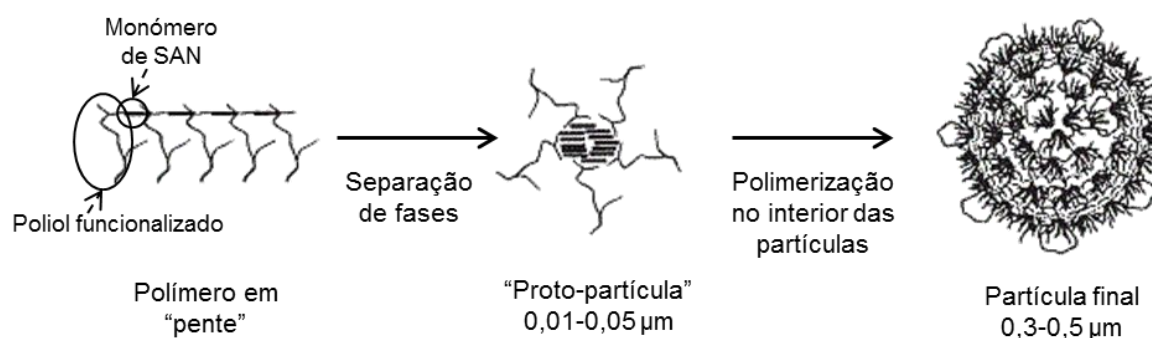


Figura 4-1 Representação esquemática de polimerização *graft* de polioliol poliéter com copolímero de SAN (adaptado de [61])

Finalmente, com a introdução do aditivo B, promove-se o aumento do número de ligações uretano. Este aumento de ligações uretano promove a extensão da cadeia, mas não a reticulação.

A nível laboratorial, foram produzidas as sete formulações indicadas. Todas as espumas foram caracterizadas recorrendo à determinação das propriedades físicas habitualmente controladas para as produções de série, descritas no Anexo B.1.1. Além disso, foram submetidas aos métodos de ensaio de envelhecimentos húmidos e de envelhecimento seco descritos nas secções B.2.1 e B.2.2 e, conseqüentemente, caracterizou-se as espumas após esses ensaios.

Foram consideradas três réplicas de cada ensaio, pelo que os resultados apresentados ao longo do trabalho correspondem à média dos resultados dessas três réplicas.

Tabela 4-2 Resultados médios obtidos em estado normal nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéter de massa específica 42 kg/m³ (resultados prévios aos envelhecimentos)

PE_D42 – Propriedades em estado normal						
	Massa específica (kg/m ³)	Dureza (kPa)	Permeabilidade ao ar (l/m ² /s)	DR50%	Tração (kPa)	Alongamento (%)
#1	45,3	6,8	1265,0	3,0	188,0	166,0
#2	44,7	7,6	952,7	2,0	144,0	116,0
#3	45,7	7,1	255,8	2,6	164,7	134,7
#4	43,8	8,1	40,6	2,0	162,3	114,0
#5	43,8	6,9	714,7	2,1	139,0	117,0
#6	44,0	14,0	108,7	3,1	201,7	79,7
#7	41,9	7,2	410,0	2,5	148,3	123,7

A eliminação do Aditivo A (formulação #2) não promoveu uma alteração significativa das propriedades físicas antes de envelhecimentos. Mediu-se uma ligeira diminuição da tração e do alongamento à rutura. Pela análise da Tabela 4-1, constata-se que a eliminação deste aditivo na formulação promove uma diminuição das ligações ureia. No entanto, as ligações ureia que este aditivo promove têm impedimentos estereoquímicos, e em termos de reatividade, competem com os hidroxilos secundários do polioli. Desta forma, não contribuem de igual forma para a formação dos segmentos rígidos de poliureia. Esta diferença na formação dos segmentos rígidos pode ser a explicação para a aparente diminuição das propriedades de tração e de alongamento à rutura.

A diminuição do índice de isocianato (formulação #3) promove a diminuição das ligações alofanato e biureto (Tabela 4-1). Este tipo de ligações normalmente contribui para o aumento da dureza e da tração e para uma diminuição do alongamento à rutura.

No caso da formulação #4, em que existiu um aumento do índice de isocianato, é possível observar um aumento da dureza e uma ligeira diminuição do alongamento à rutura. Contudo, a tração não respondeu de acordo com o esperado, pois deveria ter aumentado face à formulação padrão (#1) e

face ao ensaio número #3. Este desvio poderá estar relacionado, por um lado, com a escala em que se está a realizar os ensaios (escala laboratorial) que promove a formação de uma estrutura celular mais irregular e, por outro lado, com a permeabilidade ao ar da espuma que, no caso da formulação #4, é baixa. Pensa-se que este facto também será a explicação para a não diminuição da dureza e para o aumento do alongamento à rutura da formulação #3 face à formulação padrão. No entanto, ao comparar os ensaios #3 e #4, verifica-se um aumento de alongamento à rutura para índice de isocianato mais baixo. Sabe-se que o valor da dureza é muito sensível à permeabilidade ao ar da espuma. Uma diminuição da permeabilidade ao ar por norma origina um aumento de dureza. Em formulações de espumas flexíveis de PU convencionais, o acerto da permeabilidade ao ar tende a ser possível sem grandes alterações ao nível da formulação que condicionem os resultados obtidos. No entanto, no tipo de formulações utilizadas, em que se utilizam catalisadores reativos ou de massa molecular elevada (não se utiliza octoato de estanho), este ajuste já é muito mais complicado e provocaria a alteração completa das formulações. Assim, de acordo com o que se referiu na Metodologia, só se alterou um parâmetro de formulação em cada ensaio, daí que existam as diferenças de permeabilidade ao ar detetadas entre os vários ensaios.

Na formulação #5 utiliza-se uma quantidade superior do isómero 2,6 do diisocianato de tolueno. O aumento deste isómero origina a formação de segmentos de poliureia melhor organizados, o que por norma origina um aumento da dureza da permeabilidade ao ar. Contudo, como se pode verificar, o aumento de dureza obtido foi residual e não se verificou um aumento da permeabilidade ao ar.

Na formulação #6 verificou-se, como esperado, um enorme aumento da dureza e tração e uma diminuição do alongamento à rutura, devido à utilização exclusiva de polioliol com copolímeros de SAN, promovendo-se um considerável aumento da quantidade deste copolímero nos segmentos flexíveis. Devido à sua rigidez, o referido copolímero promove um aumento muito significativo das propriedades de dureza e tração, ocorrendo simultaneamente uma diminuição do alongamento à rutura.

No caso da formulação #7, verificou-se uma grande diminuição da massa específica face às outras formulações, o que está relacionado com a eliminação do Aditivo B cuja massa contribuía para o aumento da massa específica. Nesta formulação existe um aumento de dureza, que ainda seria maior se se estivesse a comparar massas específicas equivalentes. Este aumento poderá estar relacionado com o incremento da quantidade de ureia que origina reticulações físicas e com a redução da permeabilidade ao ar. Existe uma diminuição da tração e alongamento à rutura face ao ensaio padrão que poderá estar relacionado com a diminuição da massa específica e da permeabilidade ao ar.

Tabela 4-3 Resultados médios obtidos após envelhecimentos nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéter de massa específica 42 kg/m³, apresentados em forma de diferença face aos provetes de estado normal

PE_D42 - Propriedades Após Envelhecimentos							
	Envelhecimento Seco			Envelhecimentos Húmidos			
	Δ CLD40% (%)	Δ Tração (%)	Δ Alongamento (%)	Δ CLD40% (%)		Δ Tração (%)	Δ Alongamento (%)
				Autoclave	Estufa		
#1	-7,3	-13,9	-17,5	-47,8	-22,2	-48,9	-2,4
#2	-17,9	-12,8	12,0	-52,2	-24,5	-28,0	-44,8
#3	-9,5	-31,1	-25,1	-48,8	-22,6	-41,3	11,8
#4	-13,7	-24,3	17,9	-51,4	-27,7	-27,6	49,0
#5	-9,6	-9,2	8,3	-48,0	-25,0	-30,7	21,5
#6	-16,7	-35,5	-21,8	-51,5	-24,9	-47,4	-11,8
#7	-16,8	-20,7	-7,4	-43,9	-20,7	-29,7	15,0

Fazendo uma avaliação dos resultados obtidos após os envelhecimentos (Tabela 4-3), constata-se que no caso da variação de dureza (Δ CLD40%), as perdas são muito superiores em envelhecimento húmido em autoclave relativamente às perdas em envelhecimento seco. Isto ocorre apesar da duração e da temperatura do ensaio de envelhecimento húmido serem inferiores às do envelhecimento seco.

Pensa-se que as perdas de dureza e tração deverão estar principalmente relacionadas com a quebra de ligações quer nos segmentos rígidos quer nos segmentos flexíveis da molécula de poliuretano. Poderão também estar relacionadas com a quebra de ligações físicas, o que normalmente é reversível. A formação das ligações físicas está ligada aos segmentos rígidos, pelo que se houver alteração destes segmentos, haverá implicação nas reticulações físicas.

Fazendo uma análise aos resultados obtidos nos envelhecimentos húmidos, é notória a diferença na variação de propriedades obtidas entre os dois métodos: a espuma submetida ao método de envelhecimento húmido em autoclave apresenta valores de perda de dureza que são cerca do dobro das obtidas com o envelhecimento húmido em estufa. Com esta constatação, é possível apontar o método de envelhecimento húmido em autoclave como sendo mais agressivo para a estrutura polimérica e, portanto, esta é uma evidência de que a temperatura é um fator bastante mais determinante do que o tempo neste tipo de envelhecimentos, uma vez que apenas com 3 ciclos de 5 horas de exposição a 120 °C (método realizado em autoclave) é possível obter muito maior degradação do que em 200 horas a 90 °C (método realizado em estufa).

Uma vez que se verificou que as variações nas propriedades de dureza e tração após envelhecimento não seguem exatamente a mesma tendência, foi necessário definir um critério de decisão para a escolha de uma formulação melhor (denominada “OK”) e uma formulação pior

(denominada “NOK”) em envelhecimento húmido e em envelhecimento seco. Neste critério, optou-se por não introduzir os valores do alongamento à rutura, visto que, em muitas situações, após envelhecimentos este valor aumenta, porque a deterioração da espuma com quebra de ligações origina espumas mais elásticas, falseando os resultados. Para envelhecimento húmido apenas se teve em conta para esta escolha os resultados do método de envelhecimento em autoclave, por se ter verificado que foi o método de envelhecimento húmido que permitiu induzir variações mais significativas nas propriedades físicas apresentadas pelas várias espumas.

Assim, estipulou-se que a formulação a considerar como melhor seria aquela em que a média das variações de propriedades face à especificação é menor e, por analogia, a formulação a considerar como pior será a que apresentar valor mais elevado da referida média. Estes resultados apresentam-se na Tabela 4-4.

Tabela 4-4 Aplicação do critério de decisão estipulado para determinação de formulações consideradas OK e NOK para envelhecimento seco e envelhecimento húmido na espuma PE_D42

	Envelhecimento Seco			Envelhecimento Húmido				
	Variação CLD40%	Variação tração	Critério de Decisão	Variação CLD40%	Variação tração	Critério de Decisão		
#1	-0,365	-0,463	-0,414	-0,956	-1,223	-1,089		
#2	-0,897	-0,327	-0,612	-1,044	-0,700	-0,872		
#3	-0,473	-0,862	-0,667	-0,975	-1,033	-1,004		
#4	-0,683	-0,589	-0,636	-1,027	-0,691	-0,859		
#5	-0,478	-0,308	-0,393	OK	-0,960	-0,767	-0,863	
#6	-0,835	-1,059	-0,947	NOK	-1,030	-1,186	-1,108	NOK
#7	-0,841	-0,522	-0,682		-0,878	-0,741	-0,810	OK

As especificações tidas em conta foram as estipuladas pela OEM cliente para a qual a espuma base PE_D42 foi desenvolvida (Tabela 4-5).

Tabela 4-5 Especificações de máximo de variação de propriedades físicas em envelhecimentos

Envelhecimento Seco		Envelhecimento Húmido (Autoclave)	
Δ CLD40%	Δ Tração	Δ CLD40%	Δ Tração
20,0%	30,0%	50,0%	40,0%

Contrariamente ao que se esperava no início do trabalho, verificou-se que os resultados de perda de dureza, variação de tração e variação de alongamento à rutura não seguem uma tendência semelhante de evolução da sua degradação. De facto, de acordo com os resultados apresentados por Schulz-Sluka (secção 2.1) existem diferenças comportamentais entre propriedades mecânicas diferentes para uma mesma amostra. Também no trabalho de Aquino, F. *et al* se encontram diferenças entre o comportamento em termos de tração e de alongamento à rutura do material envelhecido. Estas propriedades estão relacionadas com a estrutura do polímero [63].

Teoricamente, o aumento de segmentos rígidos imposto pelo aumento do teor de isocianato introduzido numa formulação provoca um aumento na tensão de rutura e, por conseguinte, leva a um menor valor de alongamento à rutura também na rutura.

Fez-se, adicionalmente, uma avaliação do aspeto dos provetes de espuma após envelhecimento. Analisando a Tabela 4-6, e sabendo que todas as espumas produzidas foram produzidas em branco (ou seja, não foram adicionados quaisquer corantes ou pigmentos às formulações para alteração da tonalidade apresentada) é possível concluir que a alteração de cor evidenciada pela espuma é evidente e notória.

Tabela 4-6 Exemplos de provetes envelhecidos de espuma de base poliéter e massa específica 42 kg/m³

	Envelhecimento Seco	Envelhecimento Húmido – Autoclave	Envelhecimento Húmido - Estufa
Aspeto Exterior			
Aspeto interior			

Tendo em conta a variação de cor entre envelhecimento seco e húmido, é possível concluir que os provetes escurecem mais e de forma mais uniforme em toda a superfície exterior durante o envelhecimento seco.

Por forma a avaliar a alteração do aspeto do interior dos vários provetes envelhecidos, procedeu-se ao corte de uma das suas faces laterais. Foi possível confirmar que a aparência ao nível da cor da espuma é uniforme em cada provete, isto é, verificou-se uma tonalidade constante em todo o interior do provete. Este facto constitui um indício de que ocorre uma degradação regular ao longo de todo o provete. Com esta avaliação sensorial, pretendeu-se esclarecer qual a extensão da degradação na espuma durante os ensaios de envelhecimento a que esta é sujeita, de forma a confirmar se a degradação/oxidação ocorreria segundo algum dos cenários hipotéticos: a) degradação uniforme em todo o provete; b) degradação do polímero nas localizações mais próximas das faces do provete; c) degradação concentrada no centro do polímero, possivelmente por maior acumulação de temperatura.

Por outro lado, entre os dois métodos de envelhecimento húmido, nota-se maior alteração do aspeto dos provetes no envelhecimento húmido em estufa.

A formulação #5 é a que apresenta as menores variações nos ensaios de envelhecimento seco, tendo em conta o critério utilizado. Este facto parece querer evidenciar que a organização dos segmentos rígidos tem um papel importante no mecanismo de degradação induzido por este tipo de

envelhecimento. Isto porque, como já foi referido, no ensaio #5 aumentou-se a quantidade do isómero 2,6 do diisocianato de tolueno face ao padrão. Este aumento tem influência na organização dos segmentos rígidos das espumas de poliuretano.

A formulação que originou maiores perdas no envelhecimento seco foi a formulação #6, que tem um aumento da quantidade de copolímero SAN nas secções flexíveis da espuma de poliuretano relativamente à formulação padrão. Como já foi referido na análise das propriedades físicas em estado normal, a introdução de copolímero SAN promove um aumento significativo da dureza e tração. Este aumento de dureza e tração deve-se ao facto de o copolímero de SAN se encontrar abaixo da sua temperatura de transição vítrea, que é de cerca de 120 °C e, portanto, tem um comportamento vítreo e rígido à temperatura ambiente [64]. Com o aumento de temperatura pode ocorrer uma alteração das ligações dos SAN aos segmentos flexíveis constituídos pelas cadeias de poli-oxietileno/poli-oxipropileno. É descrito na literatura que existem ligações covalentes entre as partículas de SAN e as cadeias de poli-oxietileno/poli-oxipropileno, sendo este um mecanismo de estabilização destas partículas no polioliol [60].

Relativamente aos envelhecimentos húmidos, a formulação que originou melhores resultados foi a formulação #7, em que se eliminou o Aditivo B, que como se pode ver pela Tabela 4-1 faz aumentar significativamente a concentração de grupos uretano. Isto está de acordo com o descrito na literatura para o mecanismo de degradação em ambiente húmido de espumas flexíveis de poliuretano de base poliéter. As ligações uretano em meio húmido são quebradas dando origem a uma amina primária e a um grupo hidroxilo com a libertação de CO₂ [28, 29, 40, 41].

Além da caracterização das propriedades físicas, recorreu-se também a algumas técnicas de caracterização para esclarecimento dos fenómenos físicos e/ou químicos envolvidos na degradação das espumas de poliuretano.

A estas técnicas de caracterização apenas foram sujeitas as formulações seleccionadas como melhor e pior (ver as secções de resultados das técnicas de caracterização – secções 4.1.3 a 4.1.9).

Espuma poliéter de massa específica 27 kg/m³ (PE_D27)

No caso do estudo da espuma de poliuretano poliéter de massa específica 27 kg/m³ teve-se em linha de conta o mesmo tipo de alterações à formulação base que se considerou para a espuma de massa específica 42 kg/m³. Para este caso em concreto, essas alterações podem ser consultadas na Tabela 3-3.

Também para esta formulação base (PE_D27) foram realizados os cálculos de caracterização da estrutura polimérica a nível de grupos reativos e reticulações. Esses resultados estão compilados na Tabela 4-7.

Tabela 4-7 Cálculos relativos à estrutura polimérica da espuma – variações na formulação base PE_D27

Formulação PE D27	1	2	3	4	5	6	7
Obs.	Padrão	s/ Aditivo A	- ISO	+ ISO	Incorp. Isoc. A	- Polioliol A	s/ Aditivo B
Concentração Mássica de Grupos Uretano ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	6,06	6,12	6,15	5,90	6,06	6,81	4,67
Concentração Mássica de Grupos Ureia ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	13,4	12,7	13,6	13,0	13,4	14,0	14,0
Concentração Mássica de Reticulações Uretano ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	1,15	1,17	1,17	1,12	1,15	1,35	1,21
Concentração Mássica de Reticulações Alofanato e Biureto ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	1,01	1,01	0,16	2,88	1,01	1,04	1,01
Concentração Mássica de Reticulações Físicas ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	6,68	6,33	6,78	6,50	6,68	6,62	7,01
Concentração Mássica de Reticulações Químicas ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	2,17	2,18	1,33	4,00	2,17	2,39	2,22
% mássica EO polioliol	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67	1,07	2,80
% mássica PO polioliol	76,38	76,38	76,38	76,38	76,38	90,55	75,20
% mássica SAN polioliol	20,95	20,95	20,95	20,95	20,95	8,38	22,00

Na Tabela 4-8 apresenta-se os resultados decorrentes da caracterização inicial das espumas produzidas, ou seja, as propriedades das espumas em estado normal.

Tabela 4-8 Resultados médios obtidos em estado normal nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéter de massa específica 27 kg/m³ (resultados prévios aos envelhecimentos)

PE_D27 – Propriedades em estado normal						
	Massa específica (kg/m ³)	Dureza (kPa)	Permeabilidade ao ar (l/m ² /s)	DR50%	Tração (kPa)	Alongamento (%)
#1	32,3	4,8	2220,0	4,7	117,0	143,0
#2	28,1	3,7	1281,7	4,9	101,7	143,0
#3	28,7	2,9	1131,7	8,2	85,0	139,3
#4	28,5	5,8	52,6	13,1	115,0	114,3
#5	28,7	3,7	1225,0	5,8	101,0	135,7
#6	28,4	2,7	747,2	4,8	90,3	178,3
#7	27,2	3,6	874,7	5,9	92,3	120,0

Comparando os resultados em estado normal da formulação PE_D42 (Tabela 4-3) com os da PE_D27 (Tabela 4-8) observa-se uma tendência para o aumento da deformação remanescente (DR50%), sendo que este aumento já seria expectável, visto que existe uma menor quantidade de massa por volume e, desta forma, para espumas de massa específica mais baixa, em que o

expansor utilizado é um expansor químico (água) a quantidade de grupos ureia é muito maior (Tabela 4-1 e Tabela 4-7). Como foi estudado por Sonnenschein *et al* [65], os segmentos rígidos resultantes das ligações por pontes de hidrogénio das poliureias e a sua separação relativamente aos segmentos flexíveis têm impacto na DR50%. Assim, nas espumas de mais baixa massa específica, com maior quantidade de segmentos rígidos, a DR50% também deverá ser mais alta. As propriedades mecânicas como a tração, alongamento à rutura e dureza também sofrem um desvio para baixo, o que também pode ser justificado pela existência de menor massa de polímero por volume de espuma.

Relativamente às variações efetuadas nas formulações PE_D27 #1 a #7, e comparando com o discutido para a espuma PE_D42, é de salientar que no ensaio #3 existiu uma diminuição efetiva da dureza e tração com a diminuição do índice de isocianato. Na formulação #4, onde existe um aumento do índice de isocianato, ocorreu um aumento significativo da dureza e um abaixamento da tração. Na formulação #6, contrariamente ao realizado para a espuma poliéter de massa específica 42 kg/m³ PE_D42, diminuiu-se a quantidade de SAN nos segmentos flexíveis, tendo-se obtido, como espectável, uma diminuição da dureza, uma diminuição da tração e um aumento do alongamento à rutura.

Tabela 4-9 Resultados médios obtidos após envelhecimentos nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéter de massa específica 27 kg/m³, apresentados em forma de diferença face aos provetes de estado normal

PE_D27 - Propriedades após envelhecimentos							
	Envelhecimento Seco			Envelhecimentos Húmidos			
	Δ CLD40% (%)	Δ Tração (%)	Δ Alongamento (%)	Δ CLD40% (%)		Δ Tração (%)	Δ Alongamento (%)
				Autoclave	Estufa		
#1	-12,5	-30,3	-46,3	-40,5	-14,9	-49,6	-30
#2	-11,7	-38,6	-47,8	-37,3	-11,4	-56,5	-41,6
#3	2,3	-30,1	-41,6	-36,3	-2,3	-55,5	-45,7
#4	-17,5	-29,3	-25,4	-46,1	-19,3	-37,8	-11,2
#5	-4,6	-42,7	-46,2	-30,6	-10,3	-46,0	-32,0
#6	-1,3	-38,4	-47,5	-37,5	-9,6	-48,0	-31,6
#7	-8,4	-39,2	-37,0	-25,0	-6,3	-41,1	-28,4

Aplicou-se, nesta série de espumas de massa específica 27 kg/m³, o mesmo critério de decisão considerado na secção anterior do trabalho, para as espumas de massa específica 42 kg/m³, uma vez que à semelhança dos resultados obtidos nessa parte do trabalho, mais uma vez se verificou que os resultados de tração não seguem a mesma tendência que os resultados de perda de dureza, representada por Δ CLD40%. Os resultados obtidos após a aplicação do critério de decisão estabelecido apresentam-se na Tabela 4-10.

Tabela 4-10 Aplicação do critério de decisão estipulado para determinação de formulações consideradas OK e NOK para envelhecimento seco e envelhecimento húmido na espuma PE_D27

	Envelhecimento Seco			Envelhecimento Húmido				
	Varição CLD40%	Varição tração	Critério Decisão	Varição CLD40%	Varição tração	Critério Decisão		
#1	-0,625	-1,010	-0,818	-0,810	-1,240	-1,025		
#2	-0,586	-1,441	-1,013	NOK	-0,746	-1,413	-1,079	NOK
#3	0,117	-1,003	-0,443	OK	-0,727	-1,386	-1,057	
#4	-0,877	-0,977	-0,927	-0,921	-0,946	-0,934		
#5	-0,229	-1,424	-0,826	-0,613	-1,149	-0,881		
#6	-0,064	-1,278	-0,671	-0,749	-1,200	-0,974		
#7	-0,420	-1,308	-0,864	-0,500	-1,027	-0,764	OK	

Os valores considerados como especificação para a aplicação do critério de decisão para este caso foram os apresentados na Tabela 4-5.

Comparando os resultados das espumas PE_D27 (Tabela 4-9) com as espumas PE_D42 (Tabela 4-3) depois de envelhecimento seco, observa-se que relativamente à perda de dureza as duas tipologias de espuma apresentam resultados muito semelhantes, ainda que aparentando existir resultados ligeiramente melhores na formulação PE_D27. Relativamente à tração existe uma perda muito mais evidente na espuma PE_D27 do que na PE_D42, o que parece evidenciar que a alteração que existe nas espumas de poliuretano de base poliéter afeta em diferente proporção a dureza e a tração. Tendo em conta os valores de alongamento à rutura, também existe uma perda muito menor no caso das espumas de massa específica superior (PE_D42).

No caso dos envelhecimentos húmidos a perda de dureza é menor para as formulações PE_D27 comparativamente com as formulações PE_D42. A soma de grupos uretano, ureia, alofanato e biureto é superior nas espumas de baixa massa específica. No entanto, os melhores resultados na perda de dureza poderão estar relacionados com a formação de segmentos de poliureias mais longos e, portanto, com uma melhor organização. É descrito na literatura que nas espumas de alta resiliência que têm na sua formulação reticulantes com hidroxilos primários (que competem com a água pela reação com o isocianato e, logo, originam segmentos rígidos menos organizados), têm piores propriedades nos envelhecimentos húmidos [66]. No caso da espuma PE_D27, a contribuição dos grupos uretano, nomeadamente dos que formam reticulações, para a dureza é menor. A perda de tração e alongamento à rutura, à semelhança daquilo que acontece em envelhecimento seco, é muito superior na espuma PE_D27 do que na espuma PE_D42.

A formulação PE_D27 #2, na qual se removeu o extensor de cadeia, foi a que teve piores resultados após envelhecimento seco. O extensor de cadeia, como referido previamente, origina a formação de grupos ureia, aumentando a concentração de segmentos rígidos. Este facto permite, mais uma vez, pressupor que a quantidade e a morfologia dos segmentos rígidos têm influência na perda de dureza após envelhecimento seco. A espuma que originou melhores resultados após



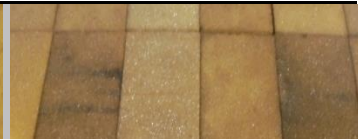



envelhecimento seco foi a que tinha um índice de isocianato mais baixo (formulação #3). Também se verificou que a espuma #4, em que existe um aumento do índice de isocianato, teve as segundas maiores perdas. Isto poderá estar relacionado com as ligações de biureto e alofanato sofrerem degradação a temperaturas inferiores a 140 °C. Apesar de na literatura estar referido que a degradação térmica dos grupos alofanato e biureto é reversível, pensa-se que essa reversão não ocorra a 100%.

Relativamente ao envelhecimento húmido em autoclave, à semelhança da espuma PE_D42, os melhores resultados foram obtidos com a eliminação do Aditivo B. As maiores perdas foram verificadas na formulação #3, em que se eliminou o Aditivo A (extensor de cadeias) que origina a formação de grupos ureia. O extensor de cadeias origina a formação de grupos ureia com maiores impedimentos estereoquímicos visto que os grupos amina são secundários. Estes impedimentos estereoquímicos podem originar segmentos rígidos com pior organização e, conseqüentemente, mais suscetíveis ao ataque hidrolítico.

Quanto às mudanças na cor apresentada pela espuma após envelhecimentos, também para esta espuma se obtém muito maior escurecimento nos provetes submetidos a envelhecimento seco que nos provetes submetidos a envelhecimentos húmidos. Além disso, e fazendo a ponte para uma comparação entre as duas formulações base poliéter em estudo, é na espuma de massa específica inferior (PE_D27) que se verifica maior descoloração, isto é, maior alteração de cor face ao inicial.

Esta constatação é confirmada pela literatura, uma vez que esta é uma espuma com uma maior permeabilidade ao ar e, como tal, há mais espaço para que o ar e, mais especificamente, o oxigénio migre e interaja com a matriz polimérica, ocorrendo mais oxidação. Por conseguinte, é visível um maior escurecimento do material [30].

Tabela 4-11 Exemplos de provetes envelhecidos de espuma de base poliéter e massa específica 27 kg/m³

	Envelhecimento Seco	Envelhecimento Húmido – Autoclave	Envelhecimento Húmido - Estufa
Aspeto Exterior			
Aspeto interior			

As espumas preparadas a partir da formulação base PE_D27 escolhidas como OK e NOK foram também submetidas a técnicas de caracterização química e mecânica.

Espuma poliéster de massa específica 42 kg/m³ (PES)

Além do trabalho comparativo entre espumas de poliuretano sintetizadas com recurso a polióis poliéter, entendeu-se ser pertinente o estudo de uma formulação poliéster. De acordo tanto com a literatura como com a experiência ganha no desenvolvimento de espumas flexíveis de poliuretano, é um dado adquirido que as espumas poliéster têm muito menor resistência à hidrólise e, portanto, os resultados dos ensaios de envelhecimentos húmidos realizados nesta gama de espumas são tendencialmente piores que o que encontrado nas espumas poliéter [43, 67, 68].

Porém, estas espumas têm um melhor comportamento nos envelhecimentos secos, isto é, não sofrem uma degradação oxidativa tão forte quanto as espumas típicas de base poliéter [69].

No caso da formulação base poliéster considerada (designada “PES”), as variações efetuadas não foram as mesmas que haviam sido consideradas para as formulações poliéter, uma vez que as formulações poliéster são, em geral, bastante distintas das formulações poliéter, sendo que há, por exemplo, menor variedade de polióis poliéster para a produção de espumas flexíveis de poliuretano. No caso concreto da formulação de espuma de poliuretano flexível de base poliéster considerada para o presente trabalho, esta é uma formulação de massa específica 42 kg/m³.

Para o estudo do comportamento da espuma poliéster sujeita a condições de envelhecimento, efetuaram-se alterações na massa específica da espuma, assim como a introdução de alguns aditivos, dos quais a formulação inicial não faz qualquer uso. As variações consideradas foram as que se descrevem na Tabela 3-4.

Tabela 4-12 Cálculos relativos à estrutura polimérica da espuma – variações na formulação base PES

Formulação PES D42	1	2	3	4	5	6	7	8
Obs.	Padrão	- Dens.	+ Dens.	- ISO	+ ISO	c/ Adit. C	c/ Ignif. A	c/ Ignif. B
Concentração Mássica de Grupos Uretano (x10 ⁻⁴ mol/g pol)	8,31	7,53	8,77	8,09	8,11	8,01	7,95	7,95
Concentração Mássica de Grupos Ureia (x10 ⁻⁴ mol/g pol)	10,2	14,8	7,15	10,5	9,97	9,85	9,78	9,78
Concentração Mássica de Grupos Éster (x10 ⁻⁴ mol/g pol)	66,5	60,3	70,2	68,2	64,9	64,1	63,6	63,6
Concentração Mássica de Reticulações Uretano (x10 ⁻⁴ mol/ g pol)	2,77	2,51	2,92	2,70	2,70	2,67	2,65	2,65
Concentração Mássica de Reticulações Alofanato e Biureto (x10 ⁻⁴ mol/g pol)	1,23	1,59	0,98	0	2,94	1,18	1,17	1,17
Concentração Mássica de Reticulações Físicas (x10 ⁻⁴ mol/g pol)	5,11	7,40	3,57	5,24	4,99	4,93	4,89	4,89
Concentração Mássica de Reticulações Químicas (x10 ⁻⁴ mol/g pol)	4,00	4,10	3,91	2,70	5,64	3,85	3,82	3,82

Tabela 4-13 Resultados médios obtidos em estado normal nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéster (resultados prévios aos envelhecimentos)

PES – Propriedades em Estado Normal						
	Massa específica (kg/m ³)	Dureza (kPa)	Permeabilidade ao ar (l/m ² /s)	DR50%	Tração (kPa)	Alongamento (%)
#1	43,6	6,9	91,1	3,7	113,0	147,0
#2	29,3	5,9	102,5	6,1	129,3	135,0
#3	66,7	8,6	29,9	2,0	135,3	172,0
#4	47,9	6,8	63,1	2,7	136,3	188,7
#5	42,8	7,3	94,3	2,9	115,3	122,3
#6	48,3	6,8	107,6	2,7	121,0	172,3
#7	47,7	7,0	70,5	3,1	123,3	161,7
#8	48,1	6,8	73,0	2,5	123,7	155,0

Nas espumas poliéster, e visto que não se utilizaram polióis com sólidos SAN, a dureza está muito relacionada com a massa específica, como se pode comprovar pelos resultados das espumas #1, #2 e #3 (espumas de mais baixa massa específica têm menor dureza). Também a deformação remanescente (DR50%) está muito relacionada com a massa específica: a formulação #3, com a massa específica mais elevada, apresenta o menor valor de DR50%. A diminuição do índice de isocianato na formulação #4 não diminui a dureza, podendo isto estar relacionado com o aumento de massa específica verificado. O referido aumento da massa específica poderá estar relacionada com a competição entre os hidroxilos primários e a água pelos grupos isocianato. Neste ensaio, de acordo com o esperado, o alongamento à rutura aumentou com a diminuição do índice de isocianato. No ensaio #5, em que se aumentou o índice de isocianato, o valor de dureza e alongamento à rutura sofreram, como previsto, uma variação oposta, ou seja, um aumento da dureza e uma diminuição do alongamento à rutura. Nas formulações #6, #7 e #8, em que se introduziram aditivos não reativos, que podem funcionar como plasticizantes, a massa específica e o alongamento à rutura aumentaram. Nestes ensaios seria também de esperar uma diminuição da dureza, mas provavelmente não terá ocorrido porque existiu um aumento da massa específica.

Tabela 4-14 Resultados médios obtidos após envelhecimentos nos ensaios com variações impostas à formulação de poliuretano poliéster, apresentados em forma de diferença face aos provetes de estado normal

PES - Propriedades Após Envelhecimentos							
	Envelhecimento Seco			Envelhecimentos Húmidos			
	Δ CLD40% (%)	Δ Tração (%)	Δ Alongamento (%)	Δ CLD40% (%)		Δ Tração (%)	Δ Alongamento (%)
				Autoclave	Estufa	Autoclave	Autoclave
#1	-4,3	33,6	36,0	-68,0	-53,1	-16,8	89,8
#2	-12,0	36,8	60,3	-62,2	-47,8	-51,7	49,0
#3	-17,4	18,4	8,7	-75,1	-62,0	-39,1	132,8
#4	-15,5	21,3	8,5	-68,3	-62,0	-47,8	51,4

#5	-19,0	57,3	61,0	-69,8	-53,2	-31,7	131,5
#6	-12,3	66,0	47,9	-65,7	-41,7	-49,5	38,7
#7	-30,6	65,2	44,1	-97,2	Desfeito	Desfeito	Desfeito
#8	-21,5	58,1	44,4	-81,9	Desfeito	Desfeito	Desfeito

A variação de dureza das espumas PES após envelhecimento seco está em linha com os resultados das espumas PE_D27 e PE_D42. Este resultado é algo surpreendente, visto que é referido na literatura que os grupos éster são muito mais estáveis do que os éter na reação de termo-oxidação. Como se pode observar pela cor dos provetes, estes tiveram uma menor variação de cor em comparação com os resultados das espumas poliéter, parecendo querer evidenciar que a termo-oxidação foi menor. No entanto, esta menor termo-oxidação não resultou diretamente numa menor perda de dureza. Os valores de tração e alongamento à rutura refletem essa melhoria. Mais uma vez, os resultados parecem evidenciar que a dureza, tração e alongamento à rutura são afetados de forma diferente pelos fenómenos envolvidos nos envelhecimentos.

De referir ainda que os valores de tração aumentaram após os envelhecimentos, pelo que parece existir uma relação entre o tipo e quantidade ótima de reticulações que maximizam os valores da tração.

Os resultados dos envelhecimentos húmidos permitem constatar que em massas específicas mais baixas, em que existe uma menor concentração de grupos poliéster comparativamente com os grupos uretano e ureia, as espumas apresentam menores perdas de dureza. Também foi possível verificar um aumento da perda de dureza com a diminuição do índice de isocianato, que estará relacionado com a existência de menores reticulações por alofanato e biureto e alguma diminuição das ligações uretano. Na formulação #6 adicionou-se à formulação base um aditivo que reage com os grupos ácidos formados pela decomposição do grupo éster, grupos ácidos que funcionam como catalisador desta mesma reação de degradação. No entanto, o aditivo é consumido durante este processo, daí que na formulação #6, em envelhecimento húmido em estufa (muito menos exigente face ao envelhecimento húmido em autoclave), o efeito deste aditivo é bastante superior ao efeito verificado em autoclave.

Nos ensaios #7 e #8 foram adicionados ignífugantes à formulação padrão. Em ambos os casos foi detetada uma degradação extrema da espuma após envelhecimento húmido, sendo que a própria medição da dureza no final do ensaio é destrutiva, já que a espuma não recupera a sua forma inicial e é possível constatar que o interior do provete adquire um aspeto desfeito e esfarelado. Esta degradação está relacionada com a formação de ácido fosfórico que catalisa a reação de degradação das ligações éster.

Para decisão de qual o melhor e o pior ensaio em cada tipo de envelhecimento, aplicou-se novamente, e à semelhança do que se efetuou para as espumas poliéter, um critério de decisão.

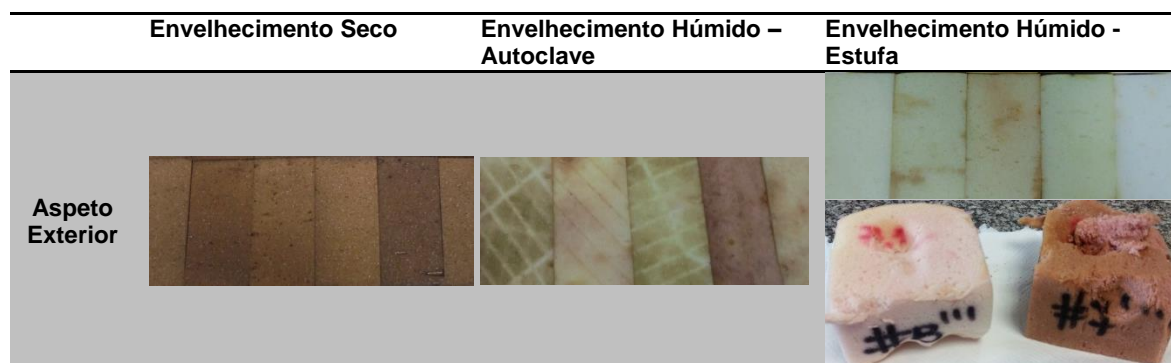
Tabela 4-15 Aplicação do critério de decisão estipulado para determinação de formulações consideradas OK e NOK para envelhecimento seco e envelhecimento húmido na espuma PES

	Envelhecimento Seco			Envelhecimento Húmido		
	Varição CLD40%	Varição tração	Critério Decisão (valores absolutos)	Varição CLD40%	Varição tração	Critério Decisão (valores absolutos)
#1	-0,2	1,1	0,890 OK	-1,4	-0,4	0,668 OK
#2	-0,6	1,2	1,268	-1,2	-1,3	0,912
#3	-0,9	0,6	1,240	-1,5	-1,0	0,741
#4	-0,9	0,7	1,280	-1,4	-1,2	0,811
#5	-1,0	2,2	1,094	-1,4	-0,8	1,600
#6	-0,6	3,0	1,276	-1,3	-1,2	1,789
#7	-1,5	2,8	1,943 NOK	-1,9	-	2,176 NOK
#8	-1,1	1,7	1,638	-1,6	-	1,374

Neste caso concreto do estudo das variações de formulação em espuma de base poliéster, os ensaios eleitos como OK (melhor) e NOK (pior) correspondem às mesmas espumas, tanto para envelhecimento seco como para envelhecimento húmido. Apenas uma nota para o facto de, comparativamente com as espumas poliéster, as espumas poliéster apresentarem maior degradação de propriedades físicas e mecânicas, evidentes tanto pelas medições efetuadas como pelo próprio manuseamento das espumas. Ao preparar os provetes para medição de trações e alongamentos à rutura, por exemplo, era óbvia a alteração das características da espuma, que pela ação do corte dos referidos provetes tinha tendência a colar nas laterais (Figura 4-2). Este efeito de maior pegajosidade é mais forte em espuma envelhecida em presença de humidade (ensaio de envelhecimento húmido).

É também evidente que a degradação polimérica é bastante superior após envelhecimento húmido, uma vez que no método de envelhecimento húmido em estufa realizado houve provetes que ao final do período de ensaio se desintegravam ao toque.

Tabela 4-16 Exemplos de provetes envelhecidos de espuma de base poliéster e massa específica 42 kg/m³



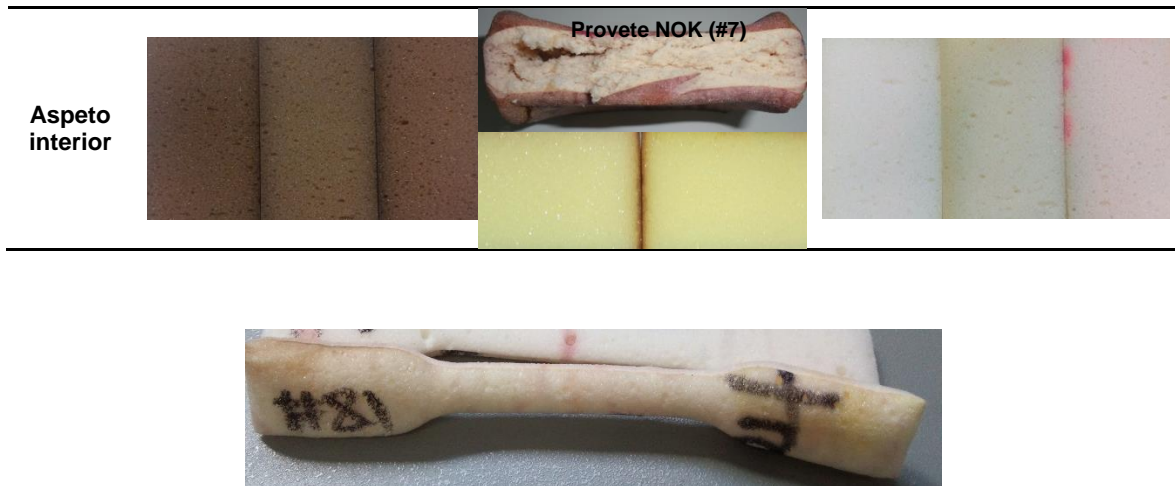


Figura 4-2 Exemplo de provete de tração/alongamento à rutura de espuma poliéster após envelhecimento em autoclave

4.1.2 Otimização iterativa de formulações e propriedades físicas, à escala piloto

Por forma a avaliar o comportamento das espumas face ao aumento de escala, produziram-se à escala piloto blocos de espuma das formulações selecionadas como OK e NOK. A máquina piloto é semelhante à máquina industrial em termos de condições de processo, mas numa escala mais reduzida, e permite a produção de espuma em condições de alta pressão. Na produção das espumas em alta pressão utiliza-se a injeção do isocianato a uma pressão elevada. Desta forma, a nucleação é iniciada através do ar que está dissolvido e passa a estar ocluído sob a forma de microbolhas de nucleação depois da diminuição de pressão. Este facto, associado à menor incorporação de ar aquando da mistura das diferentes matérias-primas, permite a produção de espumas com estrutura celular regular e sem o defeito que é normalmente designado de “*pin-holes*”.

Nas espumas produzidas à escala piloto, foram determinadas as propriedades físicas em estado normal, ou seja, antes de serem submetidas a ensaios de envelhecimento. À semelhança do que aconteceu na escala laboratorial, foram realizados os mesmos ensaios de envelhecimento húmido e de envelhecimento seco.

Nesta fase do trabalho, considerou-se pertinente a verificação periódica das propriedades dos provetes, por forma a estudar de forma mais aprofundada os fenómenos que ocorrem durante o período estipulado pelas diferentes normas internacionais para os respetivos ensaios de envelhecimento. Pretendeu-se identificar com maior precisão os fenómenos que ocorrem ao longo dos intervalos de tempo nos quais a espuma é sujeita a condições específicas.

Adicionalmente, em envelhecimento seco, considerou-se uma secagem prévia em exsiccador durante 24 horas, para posteriormente permitir a realização de uma análise gravimétrica.

A realização dos controlos periódicos e de gravimetria (no caso de envelhecimento seco) foi feita para os métodos de envelhecimento nos quais a espuma em causa se revelou, nos resultados à escala laboratorial, como sendo OK ou NOK. A título de exemplo, na espuma PE_D42, a formulação #5 foi a formulação considerada OK apenas em envelhecimento seco, pelo que apenas se realiza controlo periódico de propriedades da espuma correspondente à escala piloto no ensaio de envelhecimento seco, efetuando-se os ensaios de envelhecimento húmido apenas com os controlos habituais (antes e após o envelhecimento). Este procedimento surge das limitações quer a nível de utilização de equipamentos quer de tempo requerido por cada ensaio de envelhecimento e pelos métodos de determinação de propriedades físicas e mecânicas associadas.

Espuma poliéter de massa específica 42 kg/m³ (PE_D42)

As propriedades físicas antes de envelhecimento das espumas PE_D42 produzidas à escala piloto estão em linha com as propriedades obtidas à escala laboratorial. As tendências entre as várias formulações mantêm-se. Na mudança de escala existe uma ligeira diminuição da massa específica e a conseqüente diminuição da dureza. Existe também um aumento significativo da tração que estará relacionado com uma estrutura mais regular, com maior número de células e isenta de furos, que são pontos que podem potenciar a rutura dos provetes.

Tabela 4-17 Propriedades iniciais das formulações com base na espuma PE_D42 produzidas à escala piloto

PE_D42 – Propriedades em estado normal – escala piloto						
	Massa específica (kg/m³)	Dureza (kPa)	Permeabilidade ao ar (l/m²/s)	DR50%	Tração (kPa)	Alongamento (%)
(5)	41,6	6,0	615,6	2,5	212,3	147,7
(6)	42,9	11,9	304,2	2,8	291,0	115,3
(7)	40,2	5,6	855,4	2,3	201,7	174,0

Em envelhecimento húmido em estufa, confirma-se uma maior perda da dureza na amostra PE_D42 (6) face ao ensaio (7), o que confirma com os dados obtidos em amostras laboratoriais (Figura 4-3). No caso do ganho de massa por retenção de humidade na espuma, é a espuma PE_D42 (6) a evidenciar um maior ganho de massa, o que também está de acordo com os resultados laboratoriais (Figura 4-4).

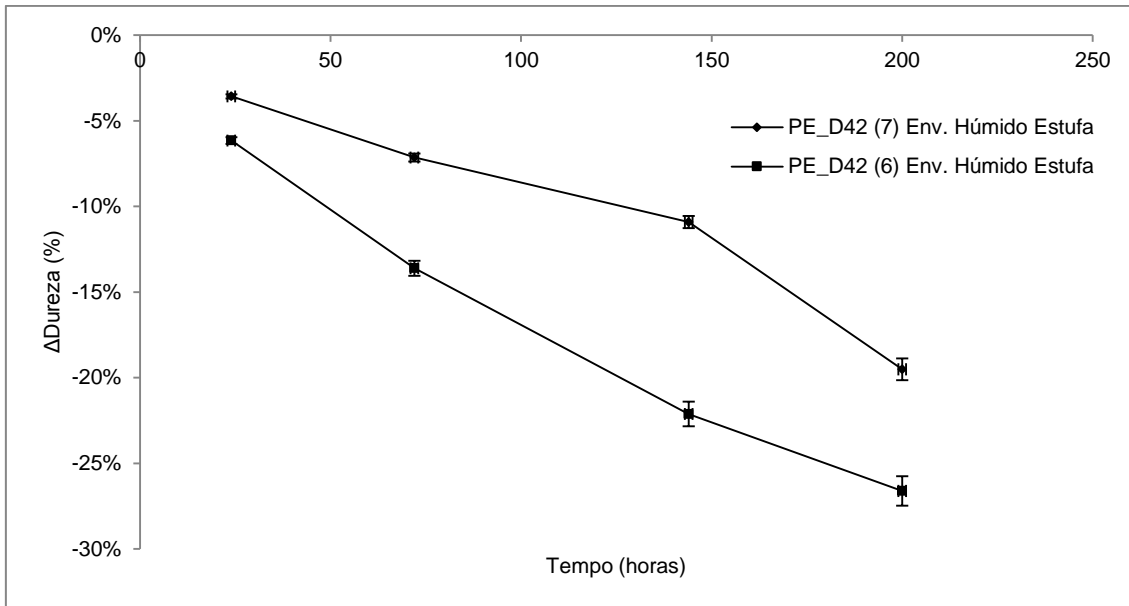


Figura 4-3 Resultados de variação de dureza em envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)

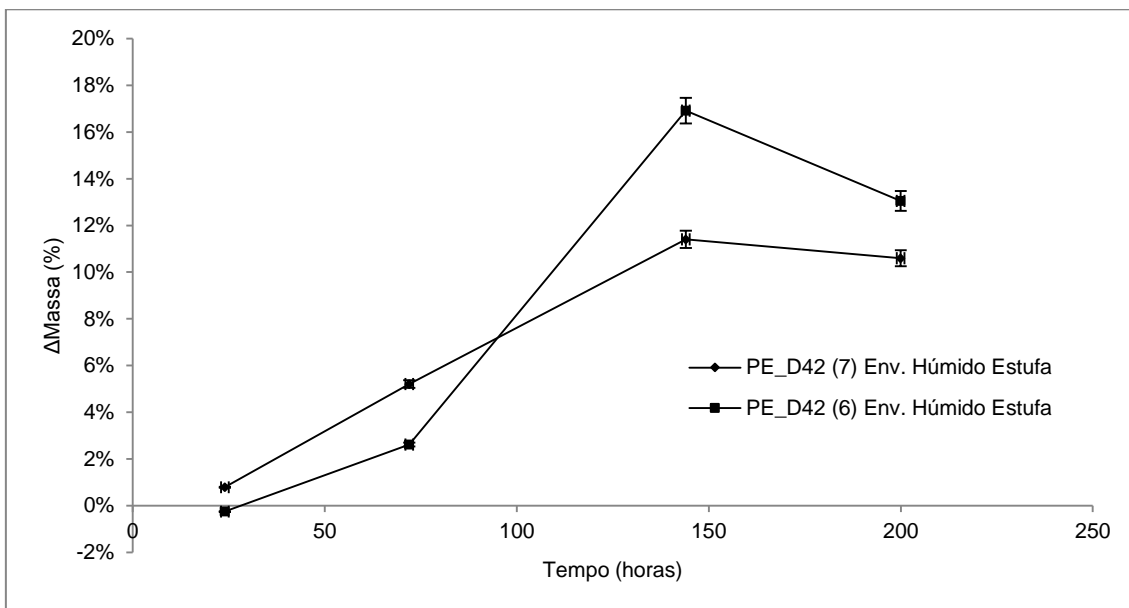


Figura 4-4 Resultados de variação de massa em envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)

A propósito do estudo de envelhecimento húmido em estufa (método VW), considerou-se pertinente fazer uma análise gravimétrica, em que através dos dados de ganho de massa (devido à humidade retida na espuma) se calcula o coeficiente de difusão da água na espuma. Fez-se esse cálculo ao fim de cada período de controlo, da mesma forma que se tinha feito com o registo de perda de massa e dureza.

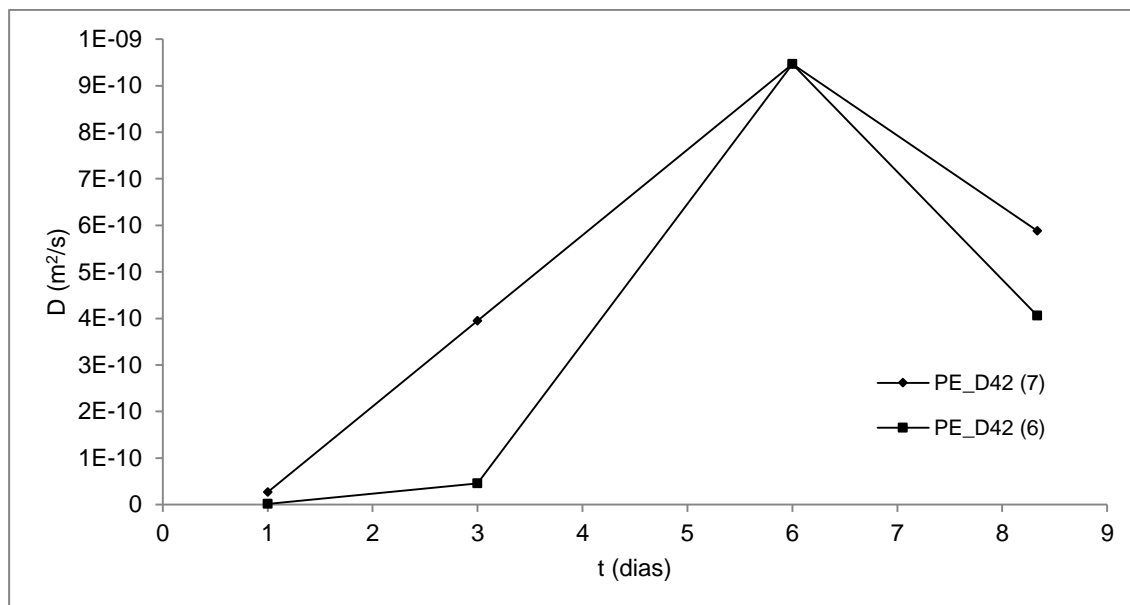


Figura 4-5 Resultados do coeficiente de difusão em função do tempo de exposição às condições de envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)

Assim, de acordo com a lei de Fick (derivação dos cálculos na secção B.2.2, do Anexo B), foi possível calcular os coeficientes de difusão da água na espuma. Esses resultados encontram-se na Figura 4-5. Estes dados não são muito consistentes. Analisando-os em conjunto com a Figura 4-4 é possível observar que existe uma diminuição da percentagem de ganho de massa entre as 150 e 200 horas, o que em princípio não seria expectável. No entanto, ocorre lixiviação de material da espuma para a água como é demonstrado mais à frente nesta secção, o que poderá justificar esta diminuição de massa. Mesmo assim, existem algumas ilações que podem retiradas, podendo-se concluir que a difusão na parte inicial acontece mais rapidamente na formulação 7 do que na formulação 6 mas, com o tempo, a espuma 6 retém mais a humidade. Portanto, apesar de ser notória uma maior dificuldade na penetração da humidade na espuma, esta acaba por se entranhar nos interstícios da estrutura tridimensional da espuma, ficando de certa forma mais aprisionada no seu interior, contribuindo assim para um maior ataque hidrolítico (comprovado pela perda de dureza superior na formulação 6).

No envelhecimento húmido em autoclave, os resultados da variação de dureza e de tração estão de acordo com o esperado, uma vez que acompanham o comportamento observado no método de envelhecimento húmido em estufa, na medida em que se atingem valores elevados de perda de propriedades ao longo do tempo. Comprova-se que as condições de envelhecimento causam, com o decorrer do tempo de exposição, uma perda cada vez maior nas propriedades mecânicas da espuma. A diminuição da dureza e da tração de ciclo para ciclo ocorre de forma progressiva, podendo-se quase ajustar uma reta com um fator de correlação linear próximo de 1. O trabalho realizado por Sluka indicava que a perda nos dois primeiros ciclos seria relativamente pequena e

que no último ciclo esta teria um aumento significativo. No caso das espumas em estudo esta variação não se verificou.

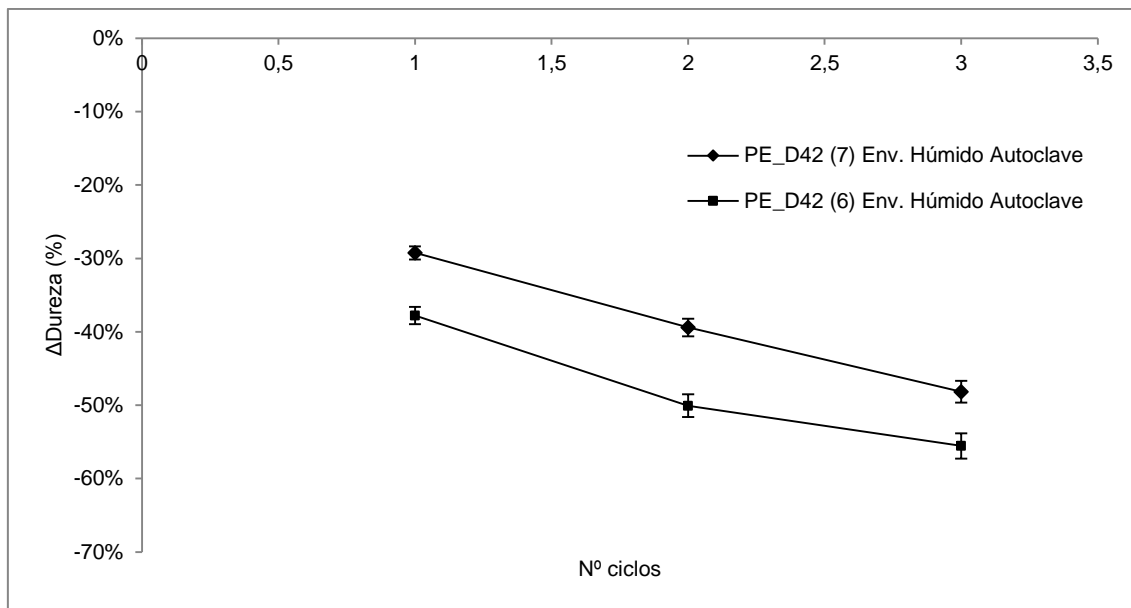


Figura 4-6 Resultados de variação de dureza em envelhecimento húmido em autoclave – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)

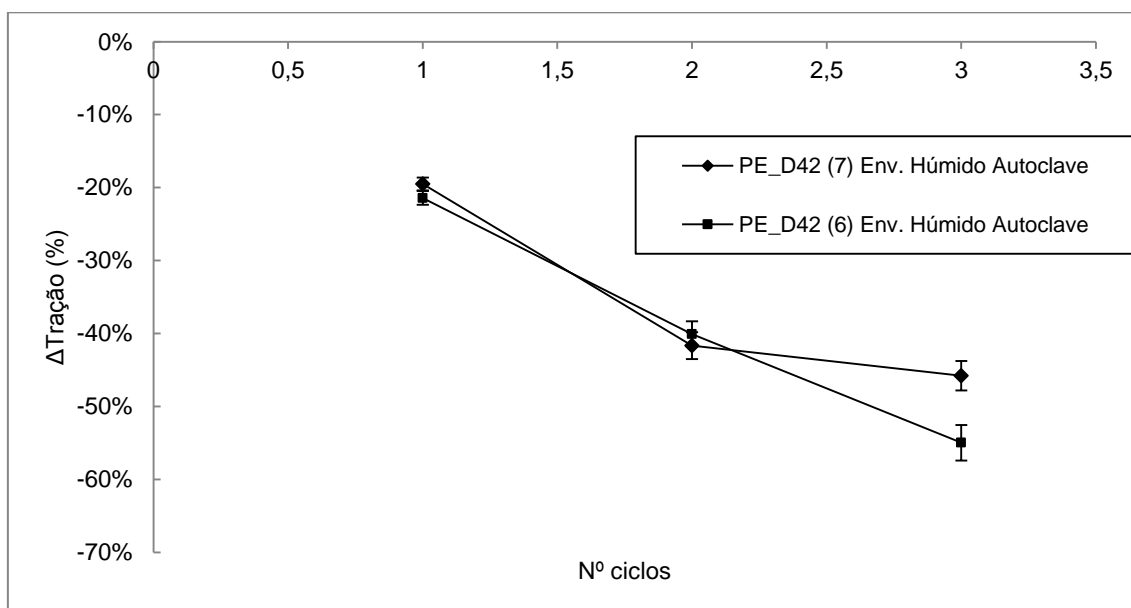


Figura 4-7 Resultados de variação de tração em envelhecimento húmido em autoclave – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)

Quanto aos resultados de alongamento à rutura após envelhecimento húmido em autoclave (Figura 4-8), os valores obtidos não são correlacionáveis com os de tração, tal como já não o eram à escala laboratorial de baixa pressão. Como tal, não serão tidos em consideração os valores de alongamento à rutura na análise.

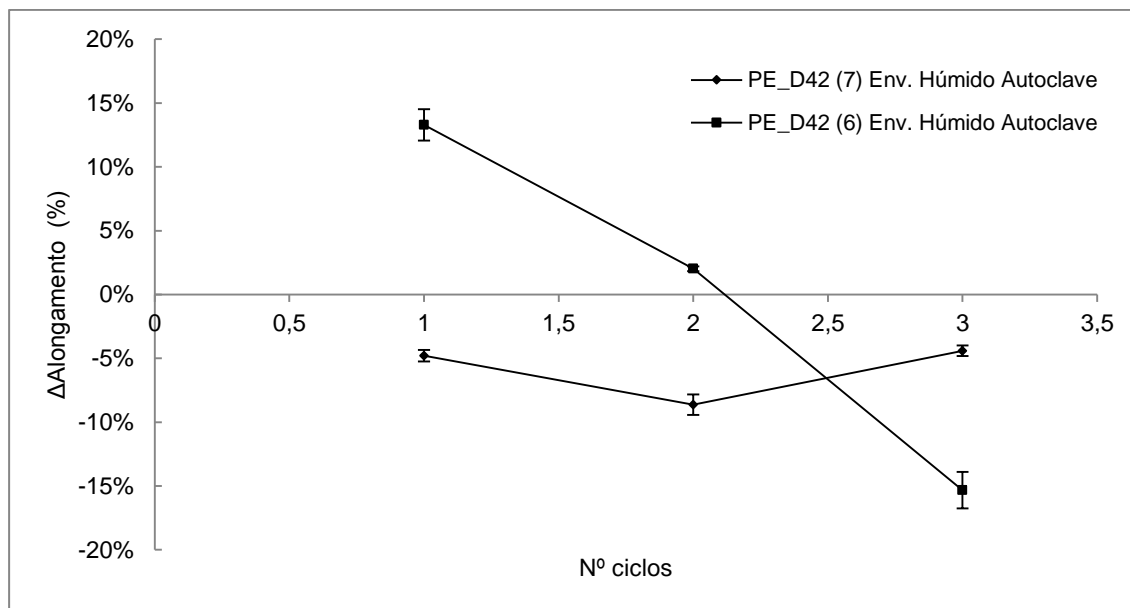


Figura 4-8 Resultados de variação de alongamento à rutura em envelhecimento húmido em autoclave – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)

Em envelhecimento seco, também se confirmou a tendência a que se tinha chegado nos resultados laboratoriais a baixa pressão, em que o ensaio 6 tem maior perda de dureza do que o ensaio com formulação 5 (Figura 4-9). Verifica-se, neste caso, também uma menor perda de dureza no final do ensaio de envelhecimento seco no caso da formulação 5 da referência PE_D42. Apesar de não ser o resultado mais intuitivo (poderia esperar-se uma perda gradual de propriedades ao longo de toda a duração do envelhecimento), está de acordo com os resultados de Schulz-Sluka [32], já apresentados no capítulo 2 (secção 2.1). Poderá ocorrer algum tipo de rearranjo nos segmentos rígidos do material.

No caso do estudo de variação de massa, esse controlo foi feito apenas para as formulações 5 e 6, determinadas como OK e NOK após os ensaios laboratoriais a baixa pressão. Analisando a Figura 4-10, observa-se que apesar de uma eventual subida de massa na amostra 5 após 72 horas, a tendência é uma evolução da massa de ambas as amostras a tender para uma perda de aproximadamente 2,5% após 168 horas (7 dias). Verifica-se que há uma ligeira perda de massa dos provetes estudados, que corresponderão a produtos gasosos, voláteis.

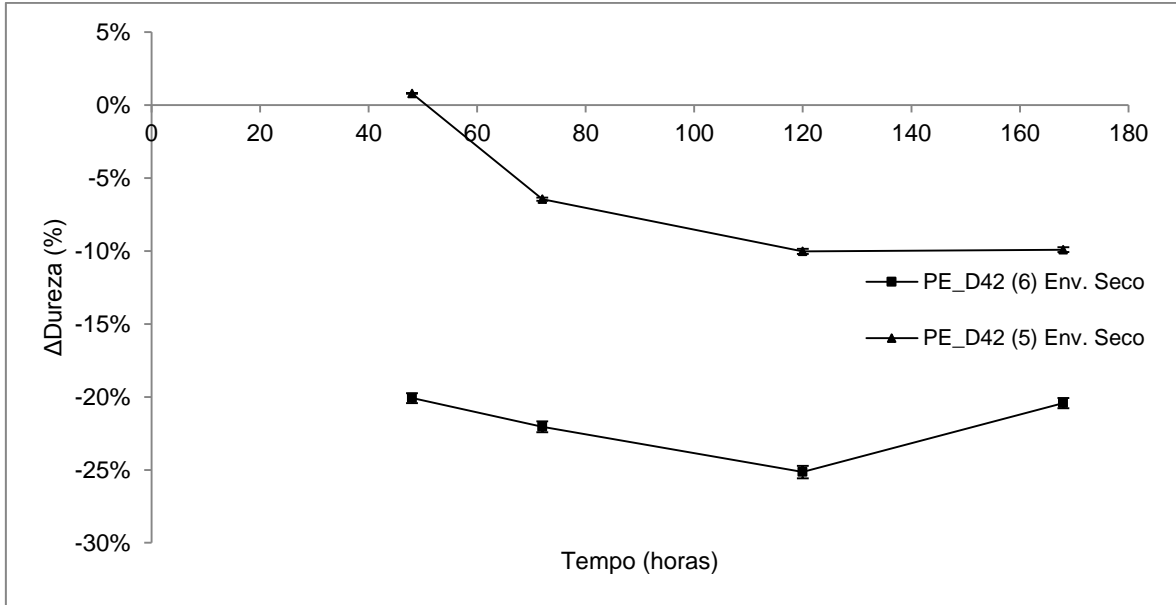


Figura 4-9 Resultados de variação de dureza em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)

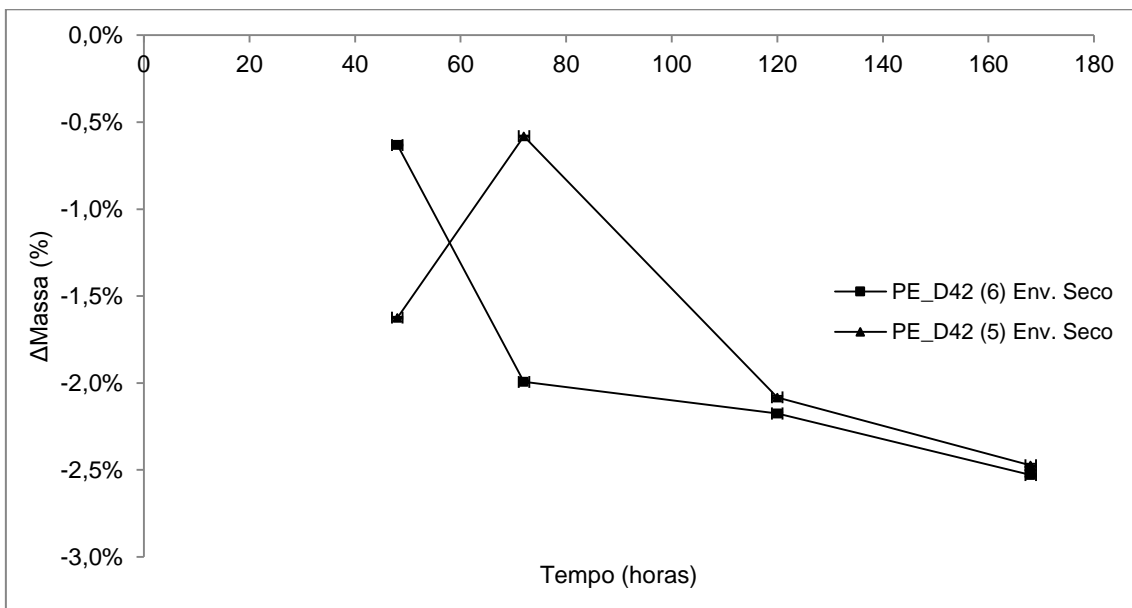


Figura 4-10 Resultados de variação de massa em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)

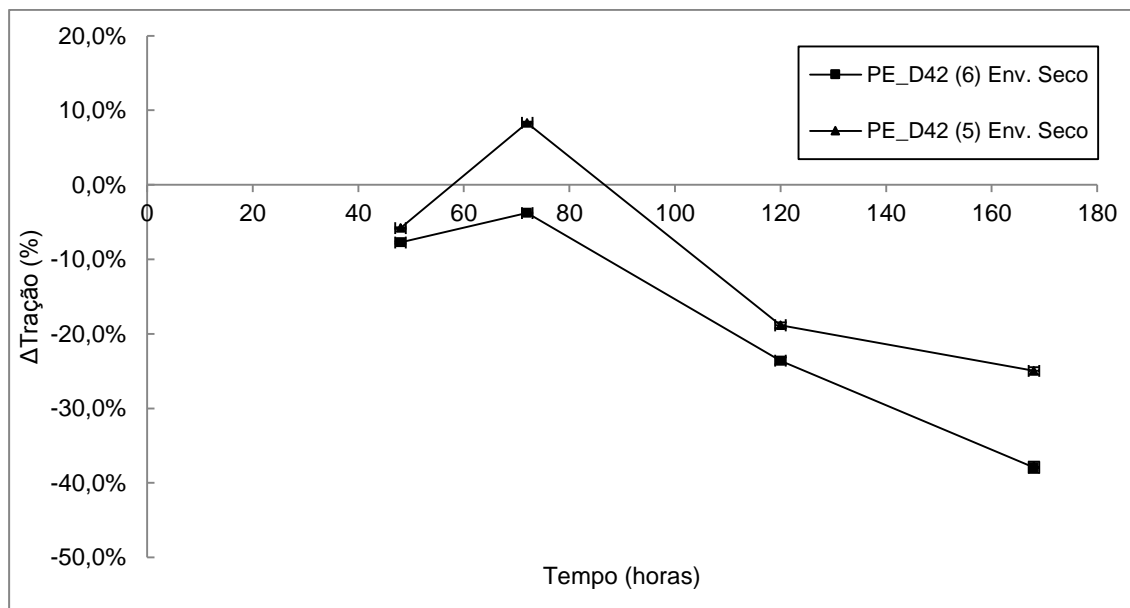


Figura 4-11 Resultados de variação de tração em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)

No caso do alongamento à rutura, verificam-se alguns ganhos iniciais nesta propriedade, indicando uma maior elasticidade da espuma relativamente ao estado normal, o que pode ser já indicação de alterações na estrutura macromolecular do material, com um aumento de mobilidade das cadeias. Com o tempo, os valores de alongamento à rutura vão diminuindo, mas pode concluir-se que também para esta propriedade, há uma maior perda para a formulação 6 (apenas com polioli polimérico com SAN).

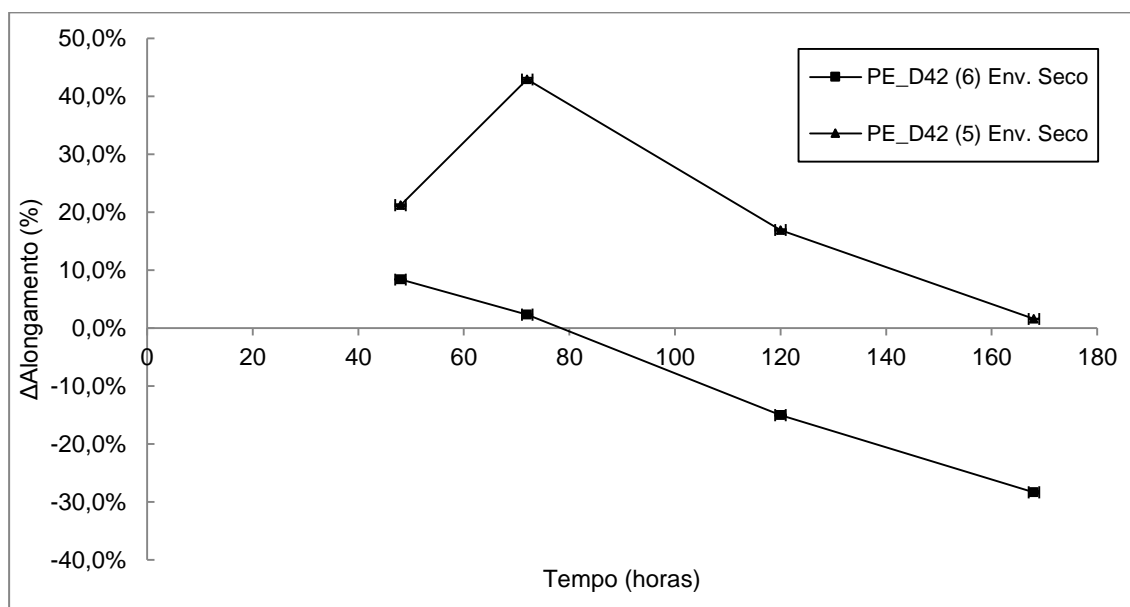


Figura 4-12 Resultados de variação de alongamento à rutura em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D42)

Espuma poliéter de massa específica 27 kg/m³ (PE_D27)

Para que houvesse um paralelismo com o estudado para a referência de espuma de base poliéter de massa específica 42 kg/m³, as espumas de massa específica 27 kg/m³, selecionadas após os ensaios laboratoriais a baixa pressão, foram produzidas recorrendo à instalação piloto, em ensaios a alta pressão.

Tabela 4-18 Propriedades iniciais das formulações com base na espuma PE_D27 produzidas à escala piloto

PE_D27 – Propriedades em estado normal – escala piloto						
	Massa específica (kg/m³)	Dureza (kPa)	Permeabilidade ao ar (l/m²/s)	DR50%	Tração (kPa)	Alongamento (%)
(2)	28,1	4,3	1116,1	3,5	162,7	168,7
(3)	28,2	3,6	1083,6	3,3	138,0	143,0
(7)	27,7	4,3	897,4	3,0	146,7	135,3

À semelhança do que ocorreu para as espumas PE_D42, as propriedades físicas das espumas PE_D27 à escala piloto estão em linha com a escala laboratorial. A massa específica praticamente não sofreu variação com o aumento de escala, mas verificou-se um aumento proporcional entre os vários ensaios. A permeabilidade manteve a mesma ordem de grandeza, existindo apenas uma ligeira diminuição na formulação (3) e um aumento na formulação (7). A tração e o alongamento à rutura sofreram aumentos com a alteração de escala à semelhança do observado nas espumas PE_D42.

A análise da variação da dureza, tração, alongamento à rutura e variação de massa com o tempo do ensaio efetuada para a massa específica 27 kg/m³ é semelhante à da espuma de massa específica 42 kg/m³. De realçar que da mesma forma ocorreram flutuações no ganho de massa em envelhecimento húmido em estufa, muito provavelmente devido à lixiviação de material para a água e que, portanto, deve ter-se os mesmos cuidados na análise dos valores da difusidade referidos na análise da espuma de massa específica 42kg/m³. De referir ainda que no ensaio PE_D27 (2) em envelhecimento seco das 70 para as 120 horas ocorreu um aumento não esperado de dureza tal como já tinha sucedido para a espuma de massa específica 42kg/ m³.

De seguida, apresentam-se os resultados obtidos para as formulações 2, 3 e 7, de massa específica 27 kg/m³.

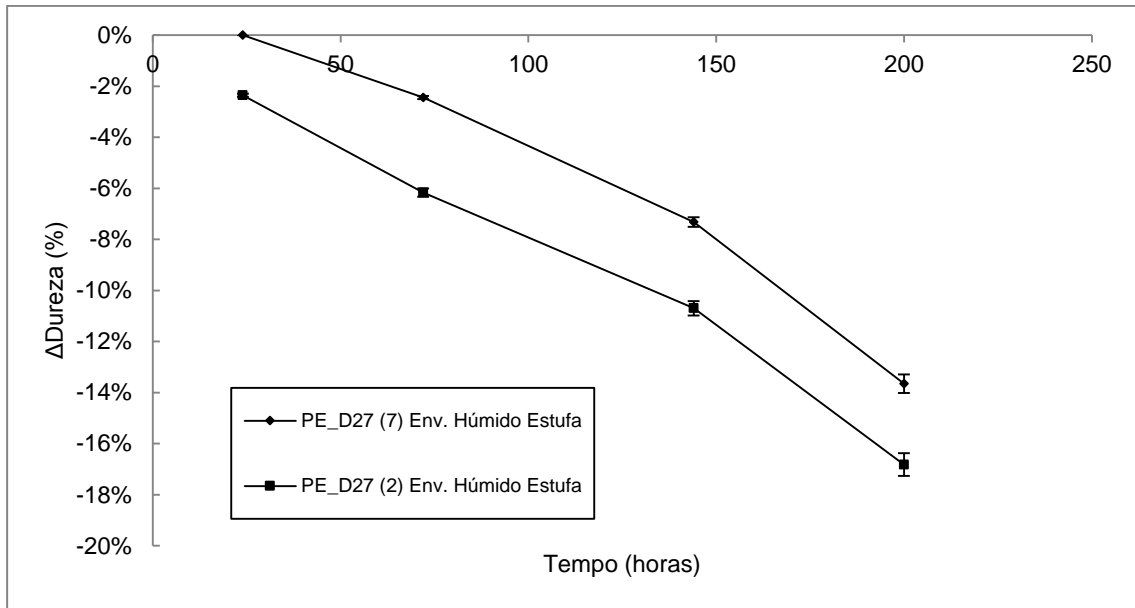


Figura 4-13 Resultados de variação de dureza em envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)

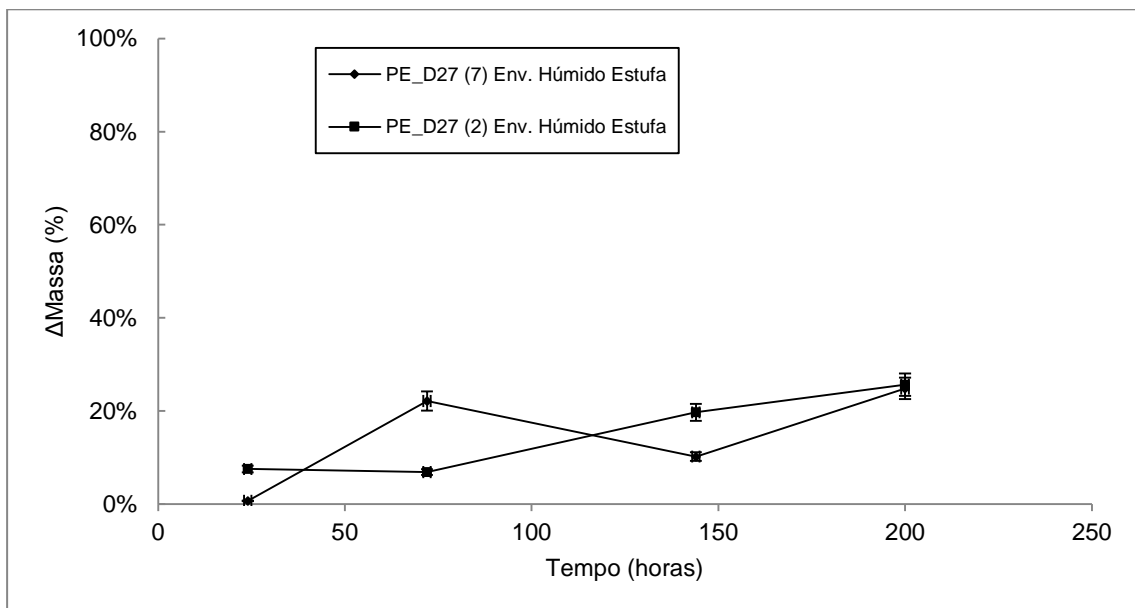


Figura 4-14 Resultados de variação de massa em envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)

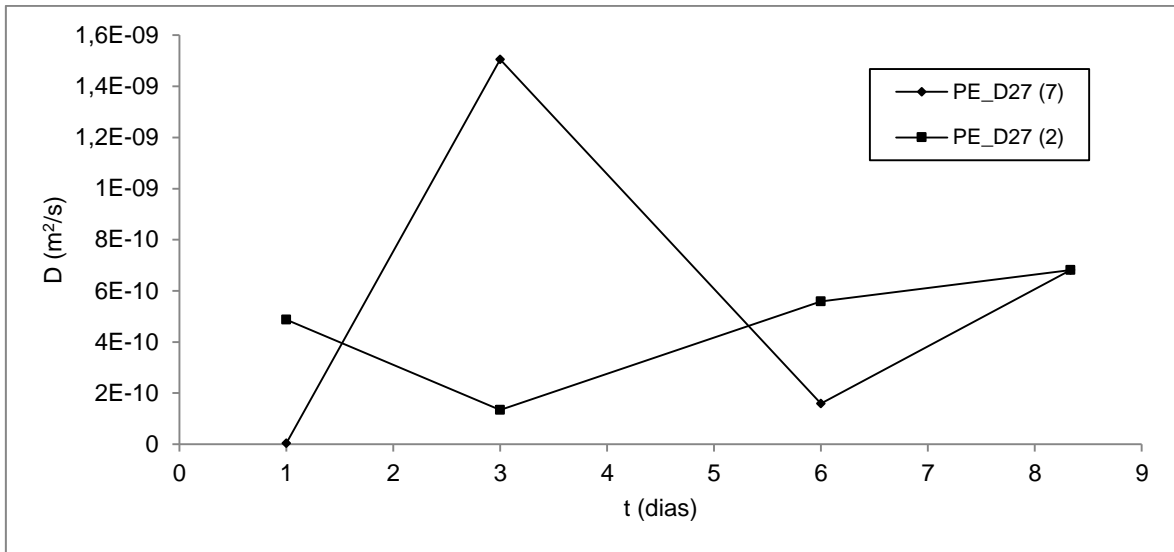


Figura 4-15 Resultados do coeficiente de difusão em função do tempo de exposição às condições de envelhecimento húmido em estufa – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)

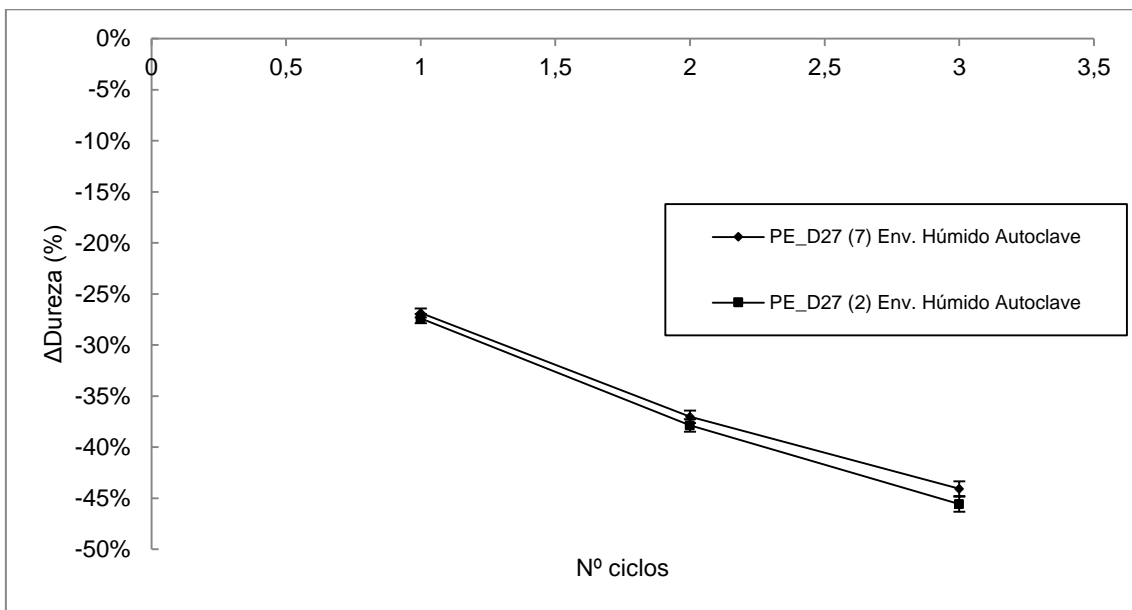


Figura 4-16 Resultados de variação de dureza em envelhecimento húmido em autoclave – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)

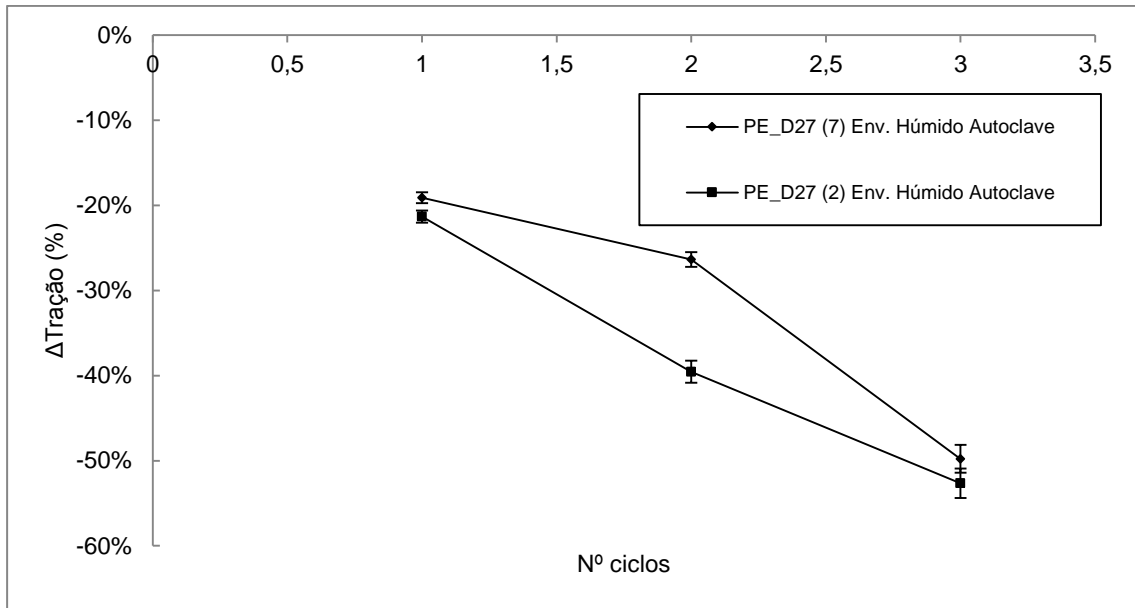


Figura 4-17 Resultados de variação de tração em envelhecimento húmido em autoclave – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)

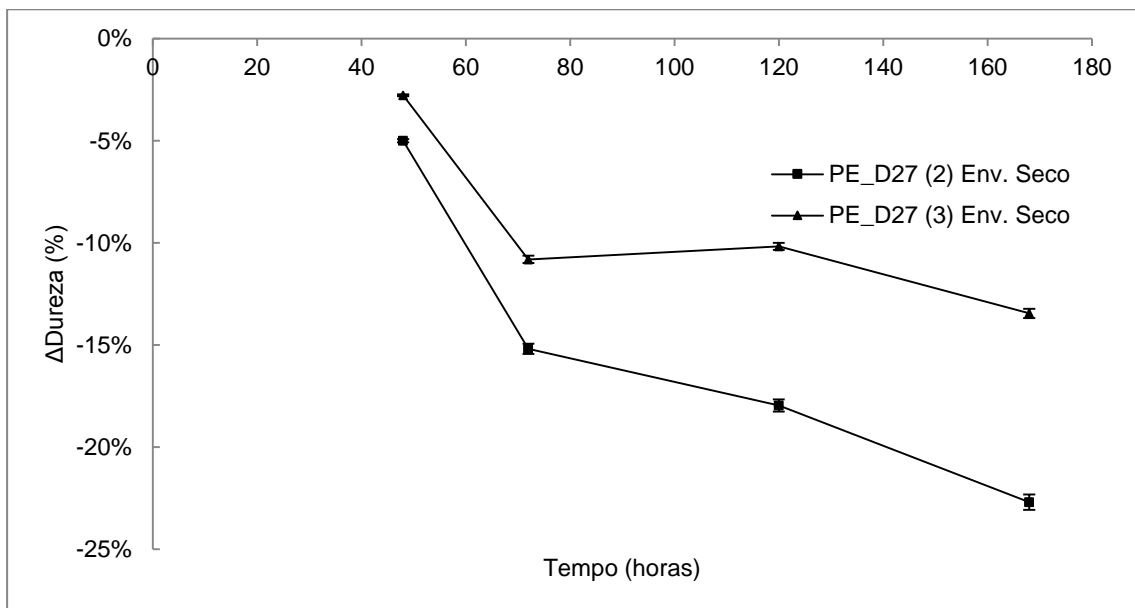


Figura 4-18 Resultados de variação de dureza em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)

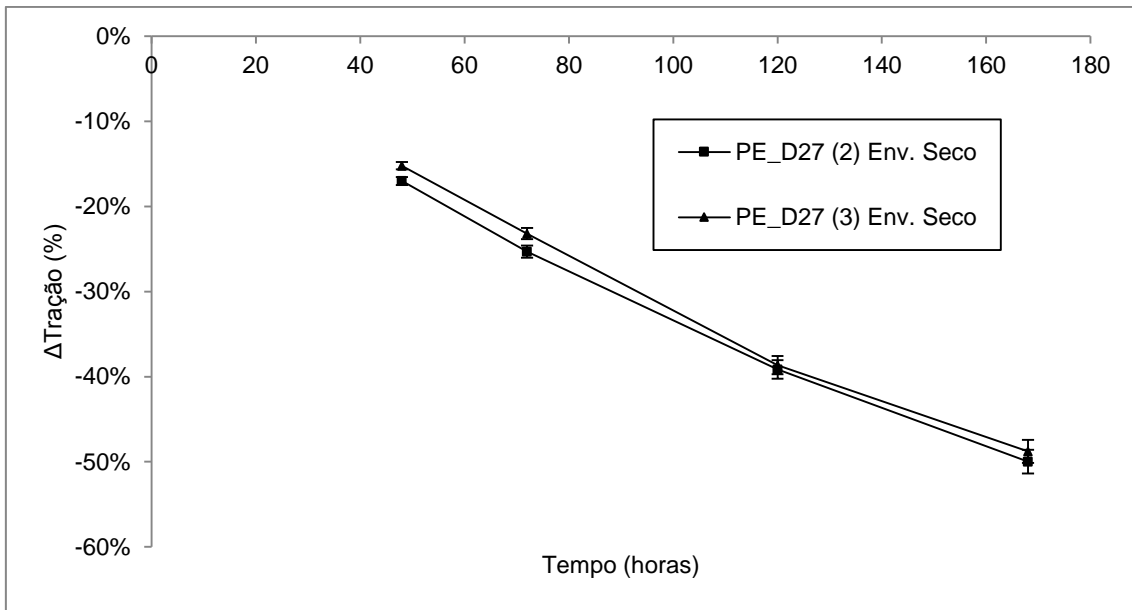


Figura 4-19 Resultados de variação de tração em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)

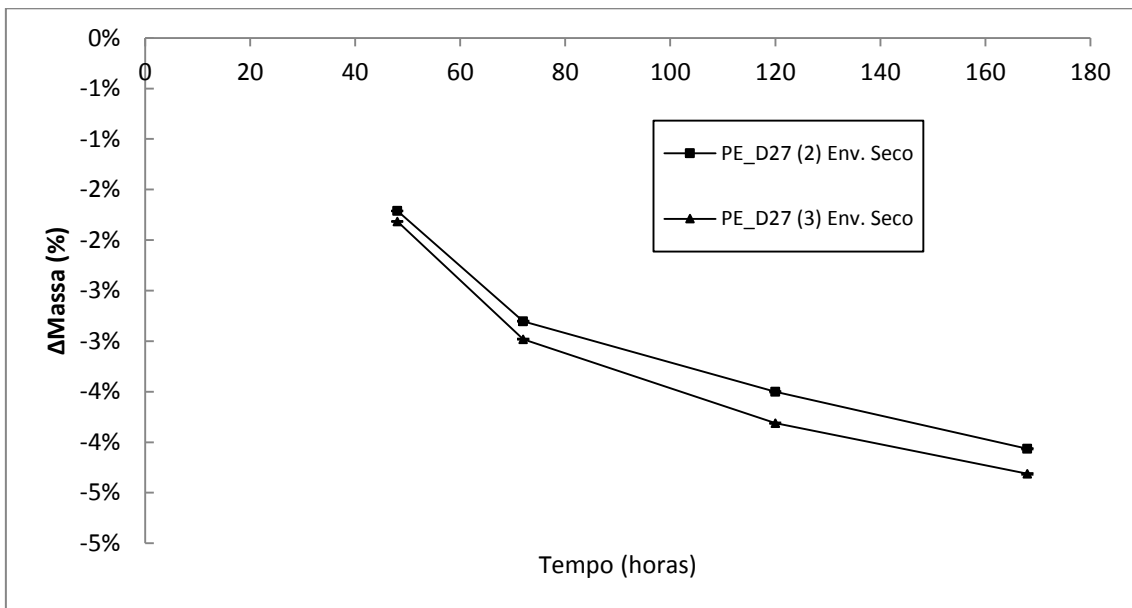


Figura 4-20 Resultados de variação de massa em envelhecimento seco – provetes de escala piloto alta pressão (PE_D27)

Determinação de partículas sólidas em suspensão

Durante a realização dos ensaios de envelhecimento húmido segundo o método da OEM VW (90 °C, 100 %HR, 200 horas), verifica-se a alteração do aspeto da água que é colocada no frasco de ensaio. Com maior ou menor intensidade, é notório que a água adquire um tom amarelado/acastanhado após o envelhecimento da amostra de espuma. Deste modo, suspeitava-se da ocorrência de um fenómeno de lixiviação ou de perda de massa polimérica, com perda de material da espuma para a água.

Assim, com o intuito de esclarecer o referido, submeteu-se uma amostra de água a um método de determinação de sólidos totais, de acordo com o descrito na secção B.2.2, do Anexo B.

Tabela 4-19 Dados de determinação da percentagem de sólidos em suspensão numa amostra de água recolhida após ensaio de envelhecimento húmido pelo método da OEM VW de provete de espuma PE_D42 (7)

Réplica	1	2	3
W₁ (massa caixa Petri)	26,3183	26,8131	26,5777
massa caixa + amostra	32,0741	32,6426	32,3584
W₂ (massa de amostra)	5,7558	5,8295	5,7807
W₃₋₁ (1ª secagem e pesagem)	26,3202	26,8144	26,5799
W₃₋₂ (2ª secagem e pesagem)	26,3195	26,8141	26,5791
%Sólidos	0,021	0,017	0,024
%Sólidos - média	0,021		

Confirma-se assim que ocorre perda de material para a água do ensaio de envelhecimento húmido e que, provavelmente, algum do material que se perdeu para a água poderá ter volatilizado durante a determinação da percentagem de sólidos em suspensão, uma vez que se obtém um teor em sólidos bastante baixo.

4.1.3 Estudo de durabilidade em atmosfera de azoto

Realizou-se um ensaio de durabilidade em atmosfera de azoto, consistindo no procedimento descrito em B.2.1, para averiguação dos efeitos na espuma ao ser sujeita a uma temperatura elevada (140 °C) durante um período de 7 dias (equivalente às condições utilizadas no método de envelhecimento seco utilizado nas restantes componentes do presente trabalho).

Tabela 4-20 Resultados após envelhecimento seco realizado em atmosfera de azoto e em ar (PE_D42 OK e NOK)

	PE_D42 – Propriedades após envelhecimento seco					
	Δ Massa (%) (N ₂)	Δ Massa (%) (ar)	Δ CLD40% (%) (N ₂)	Δ CLD40% (%) (ar)	Δ Tração (%) (N ₂)	Δ Tração (%) (ar)
(5) - OK	-0,89	-2,47	-7,17	-9,90	11,9	-25,0
(6) - NOK	-1,17	-2,53	-20,9	-20,4	-5,01	-37,9

As amostras submetidas a este teste sofreram alguma oxidação, visível pela alteração de cor (Figura 4-21 e Figura 4-22) e apresentaram perdas das propriedades físicas que inicialmente as caracterizavam. Esperava-se que, retirando completamente o ar atmosférico do ambiente, e saturando-o apenas com azoto, um gás inerte, não houvesse alterações de propriedades nem variações de tonalidade da espuma. Portanto, confirma-se que a temperatura tem um efeito não desprezável no fenómeno que está a ocorrer, pois existem alterações de aspeto e de propriedades mecânicas e físicas, mesmo em atmosfera inerte.

Relativamente às propriedades consideradas acima (Tabela 4-20), constata-se que, de um modo geral, durante o envelhecimento em ar ocorrem perdas superiores do que em atmosfera inerte. Porém, há alguns pontos que importa considerar com maior detalhe. A relação de melhor e pior comportamento em envelhecimento seco em atmosfera de azoto mantém-se relativamente ao envelhecimento em atmosfera oxidativa (de ar atmosférico): a formulação 5 corresponde ao melhor (OK) e a formulação 6 corresponde ao pior (NOK). Relativamente à perda de massa, em azoto há uma diferença maior entre formulações quando se comparam os resultados com os obtidos em atmosfera de ar. Isto relaciona-se com o facto de, em atmosfera oxidativa, o oxigénio se ligar à estrutura e, assim, contribuir para uma menor variação na massa de espuma pesada. No caso da perda de dureza, tanto em azoto como em ar foram obtidos valores semelhantes. No caso da tração é onde se encontra uma diferenciação superior entre o envelhecimento em ar e o envelhecimento em azoto: em azoto, existe até um aumento de resistência à tração após o envelhecimento na formulação 5; na formulação 6, ocorre uma perda de resistência à tração de 5%; no envelhecimento em atmosfera de ar existem reduções superiores de resistência à tração, na ordem dos 25% na formulação OK (5) e de 38% na formulação NOK (6).



Figura 4-21 Espuma PE_D42 (5) no estado inicial (à esquerda), após envelhecimento seco em atmosfera inerte (ao centro) e após envelhecimento seco em atmosfera de ar (à direita)



Figura 4-22 Espuma PE_D42 (6) no estado inicial (à esquerda), após envelhecimento seco em atmosfera inerte (ao centro) e após envelhecimento seco em atmosfera de ar (à direita)

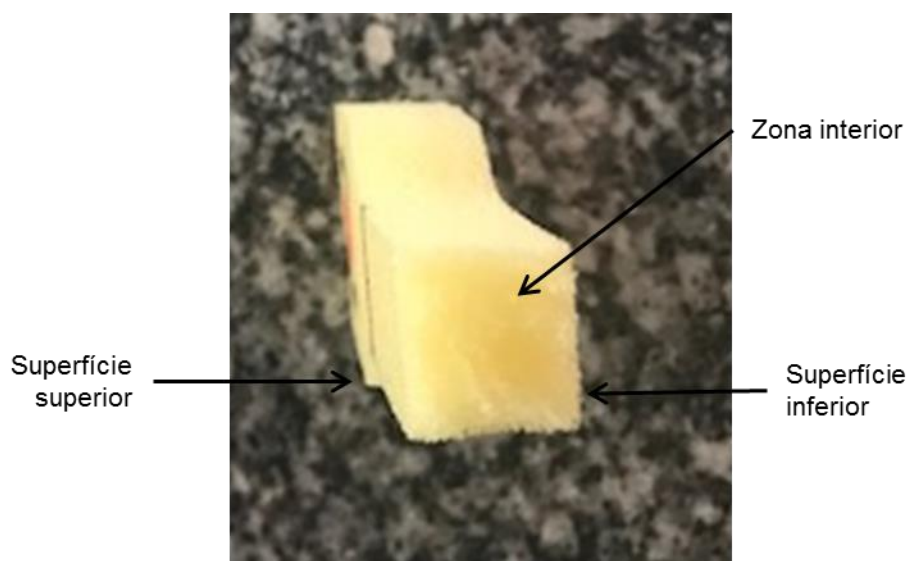


Figura 4-23 Corte de provete de tração após envelhecimento em azoto

A Figura 4-23 apresenta um exemplo de um provete utilizado para determinação de tração, após esse ensaio destrutivo. É possível perceber que a alteração do aspeto não ocorre apenas nas zonas que estavam expostas ao calor diretamente, ocorrendo também no interior da placa, em zonas não diretamente expostas à temperatura ou à luminosidade (os provetes para tração são cortados a partir de uma placa de espuma envelhecida).

Após o término deste ensaio, surgiu uma ideia que poderá explicar de alguma forma a deterioração das espumas. Possivelmente, o facto de o material dos tabuleiros onde as amostras de espuma foram colocadas a envelhecer no interior da câmara de vácuo ser metálico (partes em alumínio e em aço inoxidável) poderá contribuir para catalisar a oxidação das espumas. Esta hipótese surgiu devido à verificação de que as zonas dos provetes em contacto ou mais próximas dos suportes escureceram mais do que as restantes zonas.

4.1.4 Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foi realizada uma análise através de FTIR-ATR às amostras selecionadas como OK e NOK para cada um dos envelhecimentos (húmido e seco), tendo estas sido analisadas no estado normal (antes de envelhecimento) e após envelhecimento (húmido e/ou seco, consoante o seu comportamento seja OK ou NOK para ambos os tipos de envelhecimento ou apenas para um deles).

Com a análise das amostras por FTIR, espera-se encontrar evidências de implicações ao nível químico provocadas pelos métodos de envelhecimento acelerado empregues.

Na Tabela 4-21 e na Tabela 4-22 descrevem-se os dados recolhidos na bibliografia referentes aos espectros de infravermelhos de espumas de poliuretano de base poliéter e de base poliéster, respetivamente.

De acordo com os estudos consultados, após envelhecimento seco é expectável que ocorra perda de grupos CH_2 , nomeadamente por reações de eliminação com formação de ligações duplas, perda de isocianato por reagir e perda de ligação uretano. Estas alterações podem ser confirmadas pela diminuição da intensidade dos picos correspondentes aos referidos grupos. Além disso, como resultado da ocorrência de oxidação é esperado o aparecimento de um novo pico relacionado com o aparecimento de grupos carbonilo, na região dos 1700 cm^{-1} . Em suma, a termo-oxidação é comprovada pela formação de novos grupos carbonilo e pela perda de grupos CH_2 , com formação de insaturações.

De acordo com alguma bibliografia, as amostras poliéster sujeitas a envelhecimento húmido sofrem algumas alterações identificáveis através de análise do espectro de infravermelhos, como:

- Aumento do pico correspondente à flexão da ligação N-H, relacionado com o aumento de grupos NH_2 provocados pela hidrólise do grupo uretano;
- Diminuição de intensidade de bandas 1727 , 1126 e 1076 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) e aparecimento de bandas 1682 , 1273 , 1189 , 916 e 733 cm^{-1} (características da formação de ácido adípico, produto da degradação do segmento de poliéster baseado em adipato de butanodiol e de hexanodiol).

Assim, pode considerar-se que, em condições de envelhecimento húmido, a intensidade de bandas correspondentes a ligações $\text{C}=\text{O}$ baixa e, para bandas referentes a grupos OH e NH, a sua intensidade sobe [43].

Um dado adicional é que quanto maior a humidade do meio, maior a velocidade de degradação, pelo que os ensaios de envelhecimento húmido são realizados em meio com 100% de humidade relativa [43].

O facto de aparecerem, segundo a bibliografia consultada, as bandas características do ácido adípico após o envelhecimento húmido indica que o poliuretano com base poliéster é hidrolisado e forma as matérias-primas que lhe deram origem [70].

Há um dado que se considera importante esclarecer. Em alguma bibliografia são referidos picos a cerca de 2270 cm^{-1} e que são atribuídos a grupos NCO que ficaram por reagir devido à utilização de excesso de isocianato na formulação da espuma. Ora, nas amostras estudadas neste projeto, tal pico não é identificável, o que vai de encontro ao facto de o excesso de isocianato na formulação reagir com as ligações ureia e alofanato para originar reticulações ou até com a própria humidade do ar, dando origem a um grupo amina. Assim, apesar de se utilizar um excesso de isocianato na formulação, este excesso não se mantém na espuma como NCO não reagido, pelo que não é possível identificá-lo na análise por FTIR das amostras de espuma seleccionadas.

Tabela 4-21 Tabela atribuições picos FTIR - Poliéter em estado normal (antes de envelhecimento)

Tipo de vibração	Grupos associados/Número de onda (cm ⁻¹)					
	Ref. [30]	Ref. [71]	Ref. [70]	Ref.[72]	Ref. [73]	Ref [33]
Distensão N-H	Grupos NH/3302	Lig. NH da ureia (ou uretano), pontes de H/3307-3287	Amida 2 ^a /3300-3200	-/3293	-	N-H livre de pontes de H/3743-3419 N-H ligados por pontes de H/3310
Distensão O-H	-	-	OH/3300-3200	-	-	-
Distensão C-H	CH ₂ e CH ₃ (segmentos flexíveis)/3975-2872	CH ₂ /2871-1756 (assimétrico)	CH ₂ /3000-2800	CH ₂ /2971 (assimétrico) CH ₂ /2867 (simétrico)	-	CH ₂ /2970 e 2930 (assimétrico) CH ₂ /2891 (simétrico) CH ₂ /2867 (simétrico)
Flexão C-H	-	-	-	-	-	CH ₃ /2867
Distensão C=O	Ligação uretano/1712	Uretano livre/1732-1727 Uretano ligado por ponte de H/1718-1709 Ureia ligada por ponte de H/1649-1634	-	-/1713	Éster/1742	Uretano, sem pontes de H/1727 Uretano (ombro), associado fracamente por pontes de H/1712 Ureia (ligações fortes por pontes de H, ureia bi-ligada)/1643
Flexão NH ₂	-	-	NH ₂ /1600	-	-	-
Distensão C=C	Anel aromático (MDI)/1595	Anel aromático/1599-1591 Anel aromático/1412 (isocianurato)	-	-	-	Anel aromático/1600
Flexão N-H	NH/1512	-	-	-	-	-
Distensão C-N e flexão N-H	-	Uretano/1547-1532	Amida 2 ^a /1540	Uretano(NH) e amida 2 ^a (C-N)/1533	1532	1537
Distensão C-N	-	-	-	1411	-	1296 e 1220
"Scissoring" assimétrico C-H	-	CH ₂ /1491-1459	-	-	-	-
"Scissoring" simétrico C-H	-	CH ₂ /1473-1446	-	-	-	-

Tabela 4-21 Tabela atribuições picos FTIR - Poliéter em estado normal (antes de envelhecimento) (continuação)

Tipo de vibração	Grupos associados/Número de onda (cm ⁻¹)					
	Ref. [30]	Ref. [71]	Ref. [70]	Ref.[72]	Ref. [73]	Ref [33]
Flexão C-H	-	-	-	CH ₂ /1475 e 1449	CH ₃ /1295	CH ₂ /1473 e 1454
Flexão e "wagging" C-H	-	CH ₂ /1370	-	-	-	CH ₂ /1373 e 1343
"Scissoring" C-H	-	Anel aromático/1310	-	-	-	-
Flexão C-N	-	1310	-	-	-	-
=C-O-	-	Éter/1270-1230	-	-	-	-
Distensão C-N e "scissoring" N-H	-	-/1221	-	-	-	-
Distensão C-O-C	Éter/1218	Éter/1113-1105	Éter/1180	Éter/1089	Éter/1221 (assimétrico) Éter/1094 (simétrico)	Éter/1107 (assimétrico)
Distensão simétrica O=C-O-C	-	Uretano/1113-1105	-	-	-	-
Flexão ou "twisting" C-H	-	Anel aromático/965 e 820	-	-	-	Anel aromático/868, 817 e 769
Flexão ou "wagging" O=C-O	-	Uretano/773	-	-	-	-
Flexão (C-H)	-	-	-	-	-	Anel aromático/756-676

Tabela 4-22 Tabela atribuições picos FTIR - Poliéster em estado normal (antes de envelhecimento)

Grupos associados/Número de onda (cm ⁻¹)			
Tipo de vibração	Ref. [74]	Ref. [70]	Ref [33]
Distensão N-H e distensão O-H	-	Amida 2ª e OH/3300-3200 (ombro)	
Distensão N-H			NH livre de pontes de H/3670-3425 NH ligado por pontes de H/3320
Distensão CH ₂	-	CH ₂ /3000-2800	CH ₂ /2950 (assimétrico) CH ₂ /2873 (simétrico)
Distensão C=O	C=O livre (característico segmentos flexíveis)/1728 C=O ligado por ponte de H (característico segmentos rígidos)/1702	1730 (intensidade forte)	Éster e uretano, livre de pontes de H/1734 Ureia (ligações fortes por pontes de H, ureia bi-ligada)/1645
Distensão C=C			Anel benzénico/1600
Flexão NH ₂	-	NH ₂ /1600 (intensidade média)	
Distensão C-N e flexão N-H	-	Amida 2ª/1540 (intensidade forte)	1537 e 1225
Flexão ou “wagging” C-H			C-H ₂ /1452, 1415, 1388 e 1350 Anel benzénico/871, 818, 761 e 709
Distensão C-N			1288
Distensão C-O-C			Éster/1180 Uretano/1076
Distensão O-CH ₂			1134

Caracterização química através de FTIR – modo ATR

De seguida apresentam-se vários espectros de infravermelhos que se tentou interpretar com base na informação recolhida e no conhecimento das formulações utilizadas.

Nesta parte do trabalho, serão analisados vários espectros de infravermelhos com transformada de Fourier, recolhidos de amostras no estado normal e após envelhecimentos. Foram, de acordo com o já descrito atrás, realizadas estas análises às espumas consideradas OK e NOK após a análise dos resultados de variações de propriedades físicas e mecânicas.

Aplicou-se a linha de base a todos os espectros recolhidos, de acordo com o descrito no Anexo B, secção B.1.2. Fez-se também uma normalização de todos os espectros relativamente à banda a

1600 cm^{-1} , que corresponde à ligação C=C de anel aromático. Elegeu-se esta banda para a normalização por ser a banda mais estável em todos os espectros.

A Figura 4-24 apresenta os espectros das três espumas de base poliéter e massa específica 42 kg/m^3 analisadas por FTIR, em estado normal.

A espuma referente ao espectro #5 corresponde à amostra, dentro das espumas de massa específica 42 kg/m^3 , com melhor comportamento em envelhecimento seco, tendo-se introduzido, nesta formulação, uma percentagem de isocianato A.

O espectro #6 corresponde a uma amostra de espuma em que se considerou apenas polioli com 40% de sólidos (polímero de estireno-acrilonitrilo), e foi com esta alteração à formulação padrão que se obtiveram piores resultados de resposta a envelhecimentos seco e húmido.

Por fim, o espectro #7 refere-se à amostra com melhor resultado em envelhecimento húmido, e corresponde à eliminação de aditivo B.

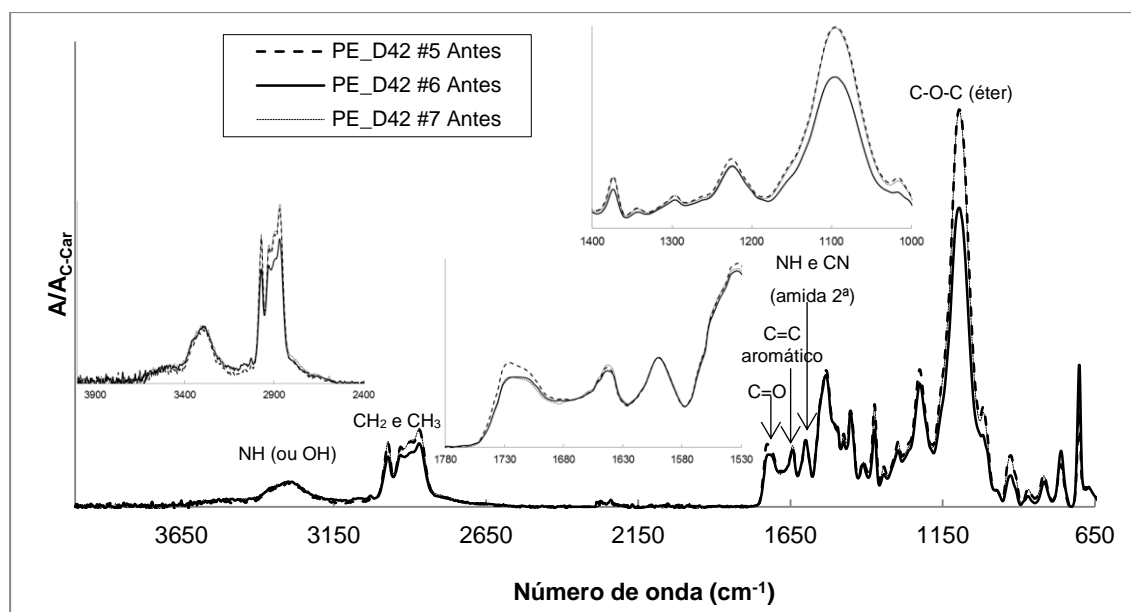


Figura 4-24 Comparação entre espectros de amostras PE_D42 em estado normal (antes de envelhecimento)

Estes espectros apresentam as bandas características para espumas flexíveis de poliuretano de base poliéter:

- a 1100 cm^{-1} deteta-se a vibração dos grupos C-O-C provenientes dos segmentos flexíveis do polioli poliéter;
- confirma-se a presença de estruturas provenientes dos diisocianatos aromáticos pela presença de bandas a 1600 cm^{-1} (C=C aromático), a 1537 cm^{-1} (distensão C-N e flexão N-H de amidas secundárias) e entre 870 e 700 cm^{-1} (*wagging* e flexão de C-H do anel benzénico);

- está presente uma região de maior intensidade de absorvância entre os 3500 e os 3200 cm^{-1} atribuídos à região de distensão de N-H dos segmentos rígidos (a 3500 cm^{-1} a banda é indicação de ligações N-H livre de pontes de hidrogénio, o pico a 3300 cm^{-1} corresponde à flexão N-H ligada por pontes de hidrogénio);
- entre os 2971 e os 2867 cm^{-1} encontra-se a região de distensão de C-H tanto dos segmentos rígidos como dos segmentos flexíveis;
- entre 1800 e 1600 cm^{-1} (região de carbonilos, C=O) é possível retirar informações sobre as interações por pontes de hidrogénio;
- a banda a 1727 cm^{-1} corresponde à distensão da ligação C=O das ligações uretano, livres de pontes de hidrogénio;
- a banda a 1640 cm^{-1} corresponde à distensão da ligação C=O das ligações ureia que têm interações por pontes de hidrogénio fortes (ureia bi-ligada) – esta banda confirma a estrutura ordenada dos segmentos rígidos;
- a existência de um ombro a aproximadamente 1710 cm^{-1} é indicativa da presença de algum uretano com menor ligação por pontes de hidrogénio e/ou de ureia não ligada.

As diferenças principais nos espectros da Figura 4-24 são ao nível do pico a cerca de 1100 cm^{-1} , em que a amostra #6 apresenta este pico com intensidade muito inferior ao verificado para as outras duas amostras. Esta informação está de acordo com a menor concentração de grupos éter que esta formulação contém comparativamente às outras duas, uma vez que neste caso foi utilizado polioliol com uma elevada percentagem de copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN). Por outro lado, na região dos 700 cm^{-1} verifica-se que o pico relativo ao espectro #6 sobe de intensidade relativamente aos espectros #5 e #7. Este pico corresponde a vibrações de grupos C-H de anel benzénico. Como parte da molécula de SAN contém anéis aromáticos, é assim justificado o aumento de intensidade nesta banda no espectro da amostra referente à formulação #6.

Além disso, é identificável uma menor intensidade na região dos 2970-2870 cm^{-1} no espectro da espuma #6. Esta região do espectro corresponde à vibração das ligações de CH_2 e CH_3 , pelo que, possivelmente, a redução de intensidade na referida região também estará ligado à maior incorporação de SAN nesta formulação, fazendo diminuir os referidos grupos nos segmentos flexíveis do poliuretano.

Por outro lado, nas regiões associadas a picos de C=O e de C-N e N-H, há tendência a uma maior intensidade na formulação #5, o que tende a indicar que nesta formulação há maior número de grupos uretano e ureia, assim como amidas secundárias. Confirma-se pelos valores da Tabela 4-1 que a soma de grupos uretano e de grupos ureia é superior na formulação #5 (comparando com as formulações #6 e #7).

Na Figura 4-25, apresentam-se os espectros de FTIR em estado normal e após envelhecimento seco para a amostra de espuma poliéter de massa específica 42 kg/m^3 correspondentes à variação #5.

Esta espuma corresponde à espuma com melhor comportamento relativamente ao envelhecimento seco, ou seja, a que menos se degradou quando submetida às condições do ensaio de envelhecimento acelerado em causa.

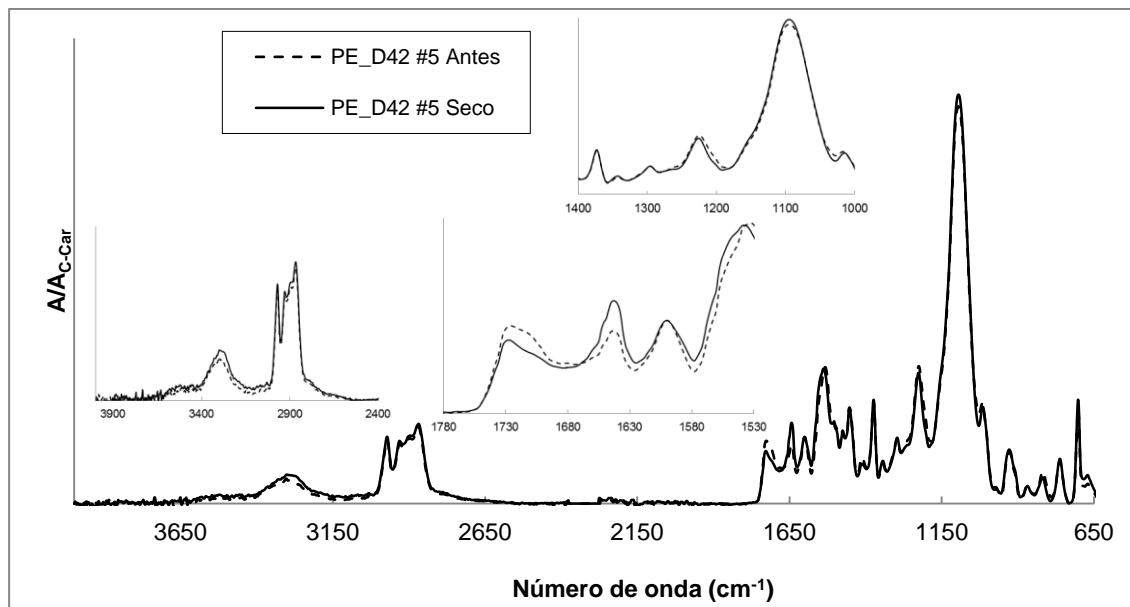


Figura 4-25 Comparação entre espectros de amostras PE_D42 #5 em estado normal e após envelhecimento seco

Em termos de avaliação de degradação de ligações provocadas pelo envelhecimento seco, a principal diferença ocorre nos carbonilos. Verifica-se uma diminuição dos picos a 1725 cm^{-1} e a 1712 cm^{-1} , o que indica redução de grupos $\text{C}=\text{O}$ dos grupos uretanos, livres de pontes de hidrogénio e ligados de forma fraca por pontes de hidrogénio, respetivamente, e verifica-se um aumento de intensidade a 1640 cm^{-1} , correspondente à ligação $\text{C}=\text{O}$ do grupo ureia (ureia bi-ligada). Ao nível das ligações N-H ligadas por pontes de hidrogénio, há um aumento de intensidade em simultâneo com uma deslocação do pico para frequências mais baixas após envelhecimento seco (de 3320 para 3290 cm^{-1}). De acordo com o mecanismo de termo-oxidação em espumas de poliuretano de base poliéter, ocorre um ataque nas pontes de éter, havendo eliminação de hidrogénio e dando origem a uma rutura radicalar da cadeia de polioliol com a formação de radicais livres.

Não se identificam alterações ao nível dos grupos éter (intensidade a 1100 cm^{-1} constante) nem dos grupos CH_2 e CH_3 , pelo que não deverão ter existido variações nos segmentos flexíveis. Isto é contrário ao que se esperava de acordo com a hipótese de a deterioração de propriedades após envelhecimento seco ser provocada por termo-oxidação. Assim, seria de esperar que houvesse diminuição de intensidade na banda a 1100 cm^{-1} , pela redução de ligações éter que formariam radicais.

Apresenta-se, na Figura 4-26, a comparação dos espectros de infravermelhos relativos à espuma #6 de massa específica 42 kg/m^3 e base poliéter. Compara-se aqui os espectros relativos ao estado

normal da espuma (antes de envelhecimentos), após envelhecimento húmido e após envelhecimento seco.

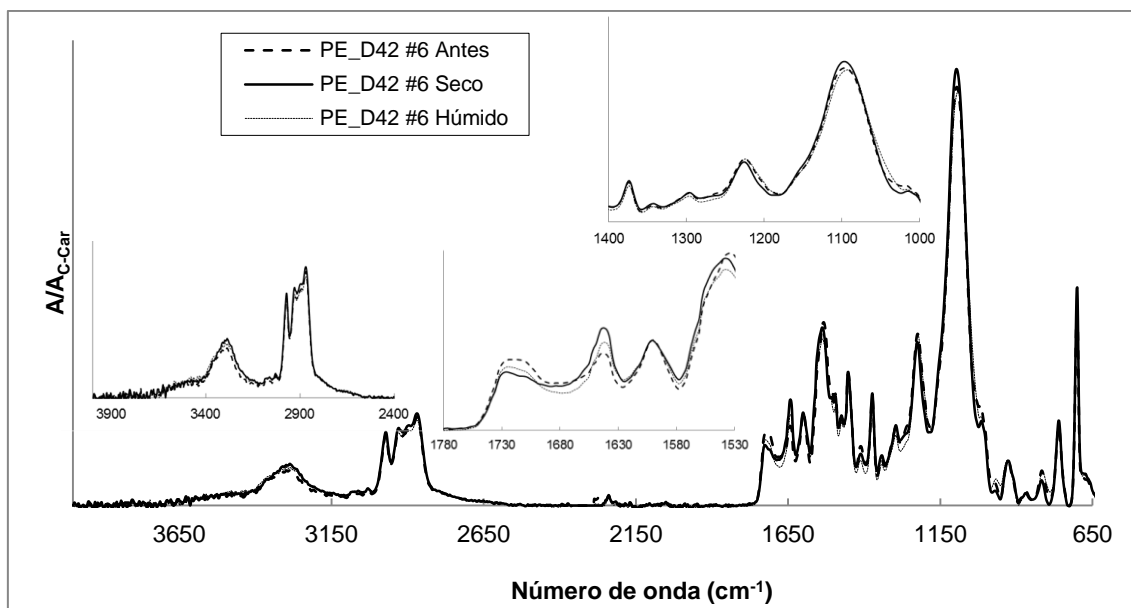


Figura 4-26 Comparação entre espectros de amostras PE_D42 #6 em estado normal e após envelhecimento seco e envelhecimento húmido

Pode salientar-se o facto de na zona de cerca de 3300 cm^{-1} se obter maior intensidade nos espectros das espumas submetidas a envelhecimento relativamente à espuma no seu estado original. Esta intensidade é ligeiramente superior após envelhecimento seco em comparação com o espectro obtido após envelhecimento húmido. Este pico de absorvância de intensidade média a fraca é indicativo de grupos NH ligados por pontes de hidrogénio. Pode considerar-se que os envelhecimentos nesta formulação fazem aumentar a concentração destes grupos; por outro lado, de acordo com o conhecimento existente, deverá ser indicação da formação de aminas, no caso de envelhecimento húmido.

Após envelhecimento seco, verifica-se a redução dos picos correspondentes a ligações C=O do uretano (a cerca de 1700 cm^{-1}) e o aumento de grupos NH ou OH (na região de $3300\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$). Há também um aumento de ligações C=O de grupos ureia a 1640 cm^{-1} . Este aumento de grupos ureia é atribuído por alguns autores à reação da água com grupos NCO livres [75]. Existe ainda um aumento de intensidade da banda relativa aos grupos éter, o que não seria de esperar no caso de ocorrer uma termo-oxidação (esperava-se a sua diminuição, uma vez que o ataque por termo-oxidação se dá com rutura da ligação éter).

Considerando o que já foi explicado atrás para envelhecimento húmido, confirma-se o ataque hidrolítico ao grupo uretano no caso da amostra submetida a este tipo de envelhecimento, com diminuição das ligações C=O (a cerca de 1725 cm^{-1} e 1710 cm^{-1}) características do grupo uretano e aumento de intensidade na região das ligações NH, devido à obtenção de aminas primárias e CO_2

após hidrólise. Regista-se ainda um aumento dos grupos carbonilo associados a ureia bi-ligada, a 1640 cm^{-1} , o que é indicação de maior separação de fases [76]. A cerca de 1540 cm^{-1} , verifica-se uma redução de intensidade após envelhecimento húmido, o que é indicativo da redução de ligações C-N e N-H nesta amostra. Também ocorre uma redução de intensidade nas frequências de 1373 e 1343 cm^{-1} , que correspondem a vibrações dos grupos CH_2 , e do pico a 1100 cm^{-1} , o que também poderá indicar a existência de um ataque hidrolítico nos segmentos flexíveis das espumas de poliéter, apesar de se pensar que este não será o principal mecanismo para a perda das propriedades mecânicas nas espumas de base poliéter.

Na Figura 4-27, apresenta-se a comparação entre o espectro de infravermelho obtido em estado normal e após envelhecimento húmido na espuma PE_D42 #7, que teve entre as variações efetuadas na espuma poliéter de massa específica 42 kg/m^3 , o melhor resultado após envelhecimento húmido em termos de alteração das suas propriedades físicas.

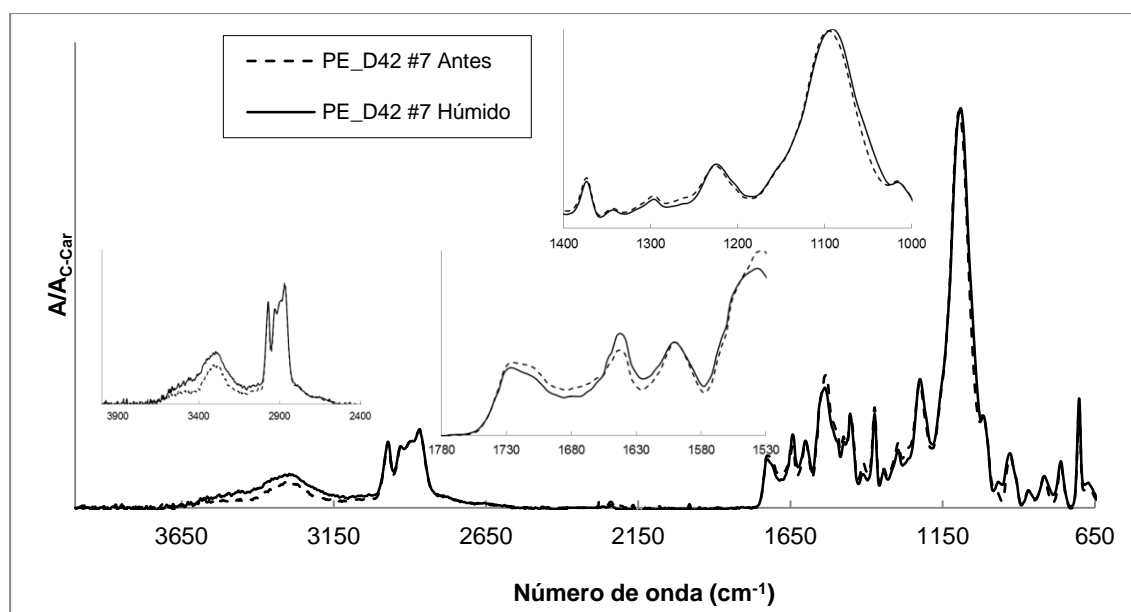


Figura 4-27 Comparação entre espectros de amostras PE_D42 #7 em estado normal e após envelhecimento húmido

Observam-se alterações na banda da região dos 1540 cm^{-1} (correspondente a uma deformação angular da ligação NH numa amida secundária, assim como a uma deformação da ligação C-N), sendo que ocorre uma diminuição de intensidade nesta banda após envelhecimento húmido. Aos 1640 cm^{-1} verifica-se um aumento de intensidade, o que indica um aumento de ligações C=O características de grupos ureia. Ocorre também diminuição da intensidade na região dos 1700 cm^{-1} após envelhecimento húmido, o que indica a redução dos grupos uretano. Assim, conclui-se que mesmo sendo esta a amostra com melhor desempenho, ocorre alguma degradação das ligações características do poliuretano. Por outro lado, na região dos 3300 cm^{-1} (grupo NH, ligado por pontes de hidrogénio), há uma subida de intensidade após envelhecimento húmido, assim como uma ligeira

deslocação do pico para uma frequência inferior, o que será indicação do aumento de grupos com ligações N-H. Estas observações são evidências da ocorrência de hidrólise do grupo uretano, em que se obtém como produtos uma amina, um grupo álcool e CO_2 .

Verifica-se uma manutenção da intensidade dos picos relativos aos grupos éter (1100 cm^{-1}), o que está de acordo com o esperado, já que o ataque hidrolítico dificilmente se dá nestes grupos, principalmente neste caso concreto, em que ocorreu menor degradação pela ação da humidade.

Seguidamente, apresentam-se os espectros obtidos para as espumas analisadas de massa específica 27 kg/m^3 e base poliéter.

À semelhança do que se analisou para as espumas de massa específica 42 kg/m^3 em estado normal, de um modo geral para espumas poliéter de massa específica 27 kg/m^3 é possível identificar os mesmos picos que se observou anteriormente (Figura 4-28).

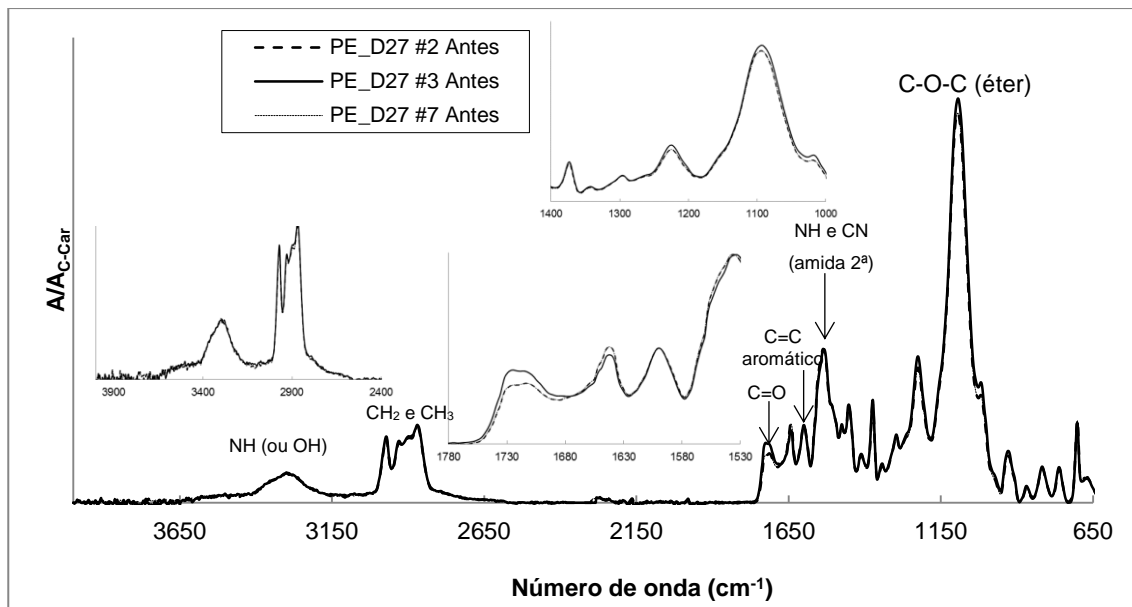


Figura 4-28 Comparação entre espectros de amostras PE_D27 em estado normal (antes de envelhecimento)

O espectro #2 corresponde à amostra que teve pior comportamento em ambos os tipos de envelhecimentos estudados (seco e húmido), em que se retirou da formulação base um aditivo com função de extensor de cadeias.

O espectro #3 corresponde à amostra com melhor comportamento em envelhecimento seco. Esta amostra corresponde ao padrão com redução de índice de isocianato. Neste caso, com esta redução de índice de isocianato promoveu-se a obtenção de uma espuma com menor dureza através da diminuição do número de ligações alofanato e biureto, e com menor percentagem em volume de segmentos rígidos.

O espectro #7 representa a amostra com melhor comportamento em envelhecimento húmido, na qual se eliminou um aditivo que tem a função de melhorar a laminação à chama.

Por volta dos 1100 cm^{-1} , a intensidade é superior no espectro correspondente à formulação 3, o que indica uma maior concentração de grupos éter nesta formulação relativamente às outras duas em análise. Na região dos carbonilos, é possível distinguir uma diferença de intensidade de picos relacionados com os grupos uretano, sendo essa intensidade superior também no caso da formulação 3, o que está de acordo com o resultado apresentado na Tabela 4-7. Todavia, de um modo geral, pode considerar-se que não há variações significativas entre as estruturas destas espumas em estado normal.

De seguida, na Figura 4-29, apresentam-se os espectros registados para a formulação #2 de massa específica 27 kg/m^3 de base poliéter, em estado normal (“Antes”), após envelhecimento seco (“Seco”) e após envelhecimento húmido (“Húmido”).

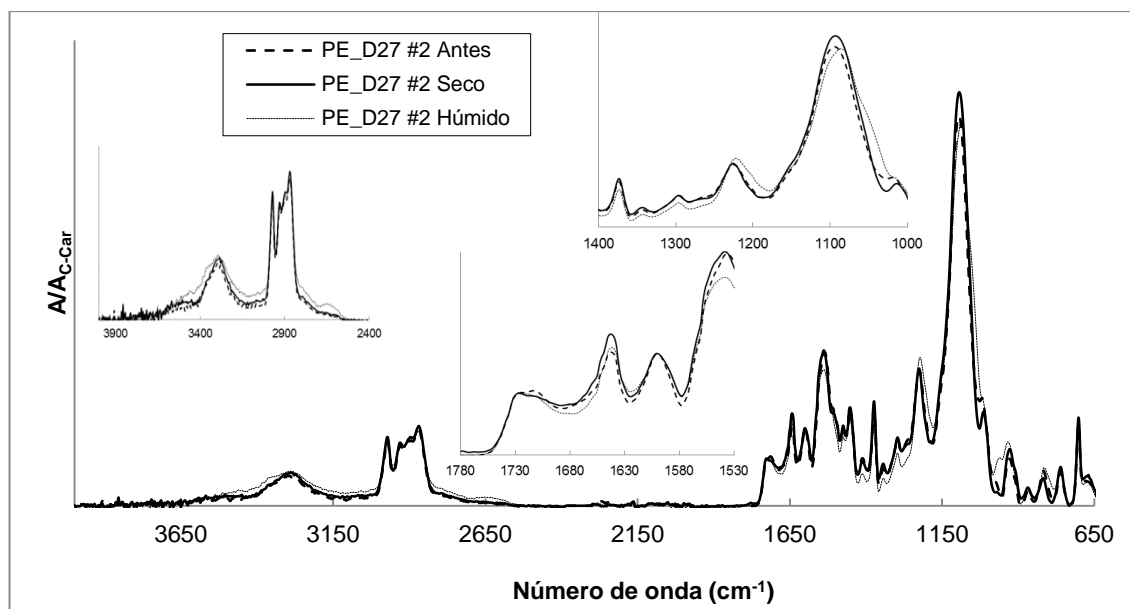


Figura 4-29 Comparação entre espectros de amostras PE_D27 #2 em estado normal e após envelhecimento seco e envelhecimento húmido

A espuma PE_D27 #2 foi, de entre as variações realizadas na espuma poliéter de massa específica 27 kg/m^3 , a que apresentou piores resultados, tendo havido neste caso as maiores variações de propriedades físicas. Apesar de à primeira vista os espectros obtidos serem muito semelhantes entre si, há algumas variações a registar.

Após ambos os envelhecimentos, há diminuição de intensidade dos picos na região de 1700 cm^{-1} , indicando alguma degradação das ligações C=O e de C-N e NH, respetivamente. A diminuição de intensidade no pico correspondente a grupos carbonilo a 1712 cm^{-1} indica a degradação da ligação C=O do uretano, neste caso com uma ligação pouco forte por ligações de hidrogénio.

A 1640 cm^{-1} existe um pico atribuído também aos grupos carbonilo de grupos ureia. Nesta frequência, ocorre um aumento de intensidade após envelhecimento seco, o que indicará um aumento de concentração de grupos ureia. Haverá também um aumento de amidas secundárias, visível pelo crescimento de intensidade do pico a 1540 cm^{-1} (ligações C-N e N-H). Registou-se, também após envelhecimento seco, um aumento de intensidade relativa a grupos éter, o que não era esperado. Deveria haver redução de intensidade destes grupos, justificando a formação de radicais.

No caso da banda aos 3300 cm^{-1} relativa à ligação NH, verifica-se um aumento de intensidade nos espectros das espumas submetidas a ambos os envelhecimentos, acompanhado por um alargamento da banda no espectro recolhido após envelhecimento húmido. Esse aumento era esperado no caso de envelhecimento húmido, em que ocorre ataque hidrolítico no grupo uretano, formando-se uma amina e CO_2 . Já para envelhecimento seco, o que se obteve foi um aumento de intensidade no pico referente a ligações NH a 3300 cm^{-1} , acompanhado por diminuição de grupos carbonilo dos grupos uretano, indicando a degradação destes grupos, contrariamente ao que está envolvido na termo-oxidação.

Em envelhecimento húmido, a diferença nos grupos éter é pequena mas existe um ligeiro decréscimo de intensidade. Ocorre também um deslocamento muito ligeiro do pico para a direita, isto é, para números de onda mais baixos. Assim, verifica-se algum ataque hidrolítico nos grupos éter, apesar de ser ligeira, por estes serem os grupos da estrutura polimérica menos suscetíveis de sofrer hidrólise. Além disso, como referido atrás, há diminuição de grupos uretano.

A espuma para a qual se apresentam na Figura 4-30 os espectros obtidos por espectroscopia de infravermelhos corresponde ao ensaio com melhor comportamento na espuma de massa específica 27 kg/m^3 (ensaio #3).

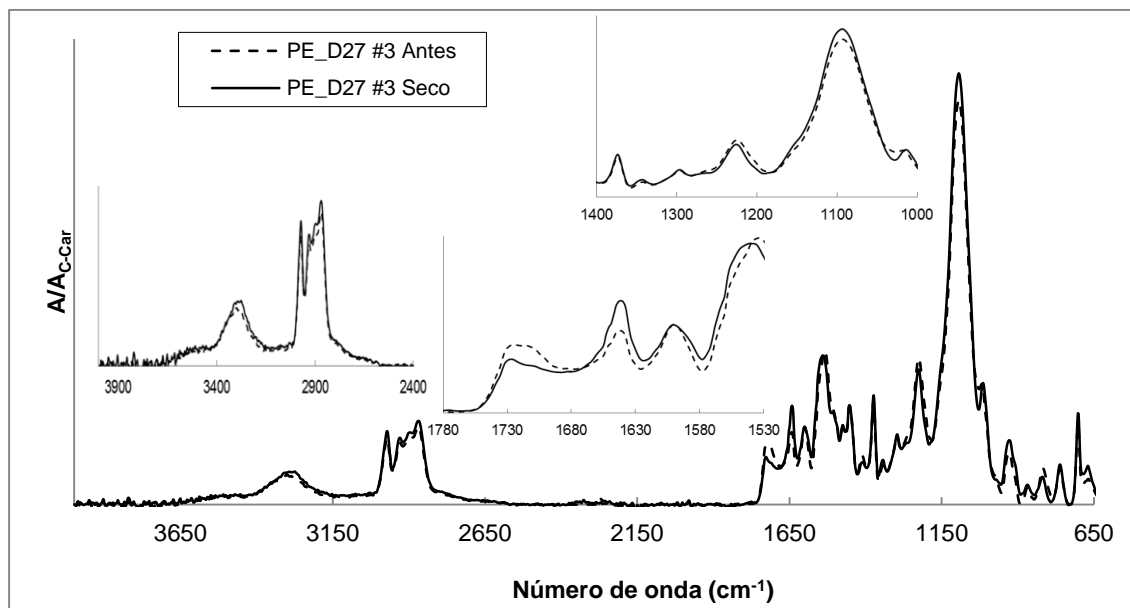


Figura 4-30 Comparação entre espectros de amostras PE_D27 #3 em estado normal e após envelhecimento seco

Neste caso, com uma diminuição de índice de isocianato relativamente à formulação padrão, obteve-se uma espuma essencialmente com menor dureza. Verificou-se que, após o ensaio de envelhecimento seco, esta espuma ganhou dureza mas perdeu resistência à tração. Verifica-se, pela análise dos espectros, uma ligeira subida na intensidade do pico a cerca de 3300 cm^{-1} após envelhecimento seco, correspondente ao grupo NH, assim como uma pequena deslocação desse pico para a direita após envelhecimento seco (de 3313 cm^{-1} para 3278 cm^{-1}). Esta ocorrência estará relacionada com a formação de novas interações por pontes de hidrogénio nos segmentos rígidos.

Após envelhecimento seco, há também algumas alterações na região dos carbonilos: redução de ligações C=O do uretano; aumento de C=O de grupos ureia com ligações bi-ligadas por pontes de hidrogénio. A cerca de 1540 cm^{-1} ocorre também um ligeiro aumento de intensidade associada a vibrações nas ligações C-N e N-H. Nas ligações éter há também um aumento a registar (pico a 1100 cm^{-1}), o que também neste caso é contrário ao expectável (a termo-oxidação devia fazer reduzir os grupos éter, juntamente com o aumento nas bandas a cerca de 3300 cm^{-1} , correspondentes aos NH e OH).

Na Figura 4-31, apresenta-se os espectros relativos ao estado normal e à amostra envelhecida em envelhecimento húmido.

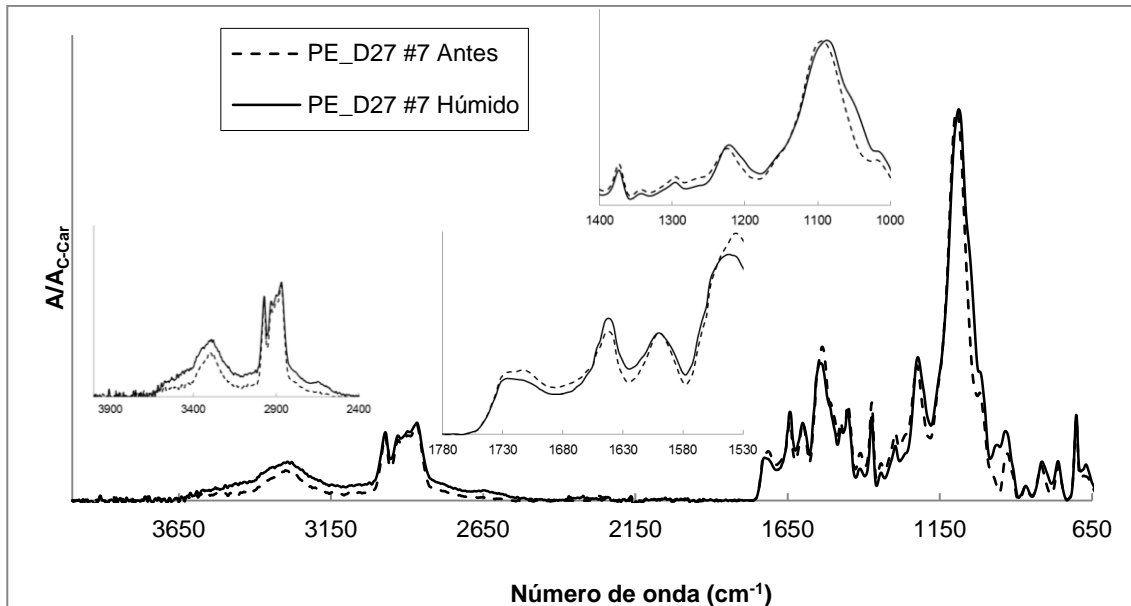


Figura 4-31 Comparação entre espectros de amostras PE_D27 #7 em estado normal e após envelhecimento húmido

Com a eliminação do aditivo para melhoria da aderência (Aditivo B), a espuma (identificada como #7) melhorou o seu comportamento em relação aos fenómenos de hidrólise, isto é, em condições de envelhecimento húmido, comparativamente com a espuma padrão.

Considerando que, em envelhecimento húmido, ocorrem fenómenos de hidrólise em que o ataque hidrolítico acontece no grupo uretano, é expectável, pelas vias reacionais conhecidas, que a referida hidrólise dê origem a uma amina e a CO_2 . Com a obtenção dessa amina, haverá um aumento de intensidade da banda referente a NH (aproximadamente aos 3300 cm^{-1} , para vibrações de N-H ligado a pontes de hidrogénio, e entre 3743 cm^{-1} e 3419 cm^{-1} , para vibrações de N-H livre de ligações de hidrogénio), como de facto se verifica. Ocorre também, pelo mecanismo de hidrólise do uretano, a eliminação de grupos C=O, permitindo a libertação de CO_2 . De acordo com o esperado, verifica-se uma diminuição de intensidade da banda correspondente ao carbonilo na ligação uretano a cerca de 1725 cm^{-1} e 1712 cm^{-1} . Há ainda um aumento do pico a 1640 cm^{-1} , com aumento associado de C=O atribuído a grupos ureia, especificamente a ureia bi-ligada, ligada de forma forte por pontes de hidrogénio.

Adicionalmente ao descrito, não se registam alterações na região da ligação éter (C-O-C, a 1100 cm^{-1}), pelo que se confirma que os grupos éter não sofreram ataque hidrolítico, o que vai de encontro ao indicado pela literatura que o grupo éter é o menos suscetível a sofrer hidrólise, de entre os vários grupos funcionais que constituem a estrutura de poliuretano.

De seguida, analisar-se-ão os espectros das amostras poliéster selecionadas.

Na Figura 4-32, comparam-se os espectros, no estado normal, das formulações de base poliéster OK (#1) e NOK (#7).

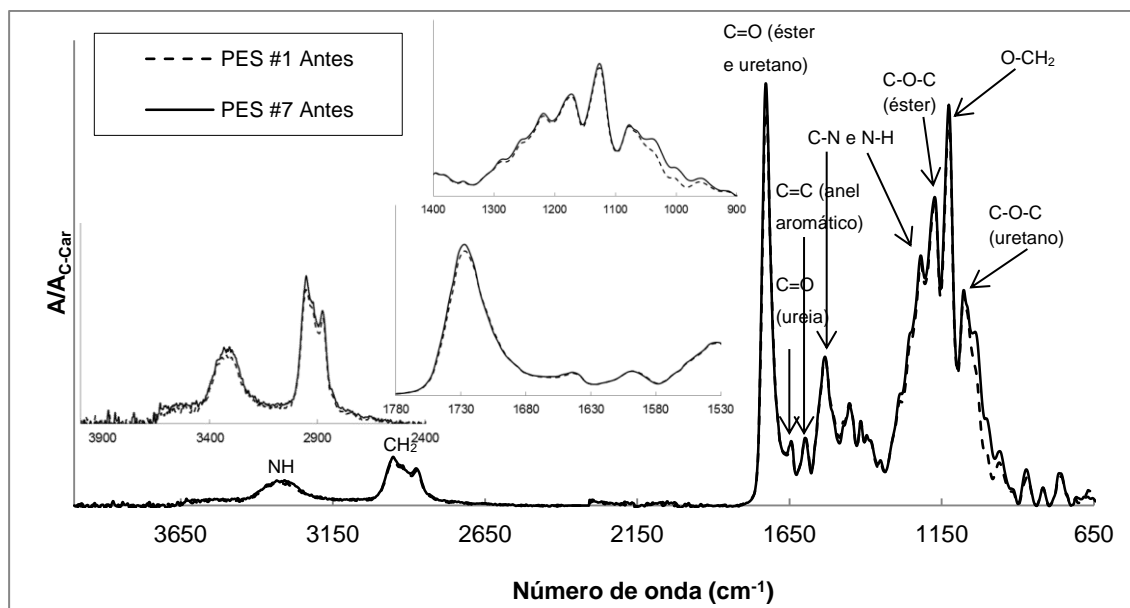


Figura 4-32 Comparação entre espectros de amostras PES em estado normal (antes de envelhecimento)

Considera-se que estes espectros são sobreponíveis e que, em estado normal, ambas as formulações são idênticas. Existem pequenas variações na região de 1050 cm^{-1} a 950 cm^{-1} , mas não são zonas de interesse para o estudo da estrutura dos poliuretanos. Na Figura 4-32 foram assinalados os locais mais relevantes para a análise de espumas flexíveis de poliuretano de base poliéster. Como a intensidade de grupos N-H livres (aproximadamente a 3500 cm^{-1}) é muito baixa relativamente à intensidade de grupos N-H ligados por pontes de H (cerca de 3300 cm^{-1}), prova-se a organização dos segmentos rígidos da espuma.

Na Figura 4-33, apresentam-se os espectros relativos à formulação #1 de base poliéster, para uma análise comparativa entre as características em estado normal (antes de envelhecimento) e após envelhecimentos seco e húmido.

De um modo geral, nesta formulação, que corresponde à formulação com melhor comportamento após os envelhecimentos, não são registadas alterações muito significativas ao nível da estrutura molecular entre as amostras envelhecidas e a amostra no estado normal.

Ao longo de todo o espectro, são detetadas alterações nas mesmas bandas para ambos os envelhecimentos, variando apenas a intensidade.

A 3300 cm^{-1} , há um aumento de intensidade das ligações N-H (superior em seco). Também ocorre uma deslocação dos picos para frequências mais baixas, indicando a formação de novas interações por pontes de hidrogénio nos segmentos rígidos após os fenómenos de envelhecimento.

Na região do espectro correspondente aos grupos CH_2 , também se dá uma subida de intensidade, o que será indicativo da formação de produtos de oxidação (no caso de envelhecimento seco) e da quebra de ligações por hidrólise (após o envelhecimento húmido).

A cerca de 1728 cm^{-1} , correspondente às ligações $\text{C}=\text{O}$ dos grupos éster e uretano, existe igualmente um aumento de intensidade, superior após envelhecimento seco. Esta banda está atribuída à presença de grupos carbonilo livres, o que indica a presença de menos interações por pontes de hidrogénio na estrutura das espumas envelhecidas, relativamente à espuma no seu estado normal, indicando uma menor organização dos segmentos rígidos.

A 1640 cm^{-1} , verifica-se mais uma vez uma subida da intensidade dos picos após envelhecimentos (principalmente após o envelhecimento seco), estando também relacionados com ligações $\text{C}=\text{O}$ do uretano.

No restante espectro, não há variações grandes a registar, apenas a subida de intensidade da banda a 1130 cm^{-1} para envelhecimento seco e diminuição da mesma banda para envelhecimento húmido. Este pico é atribuído a ligações $\text{O}-\text{CH}_2$, sendo que ocorre a sua degradação com a humidade.

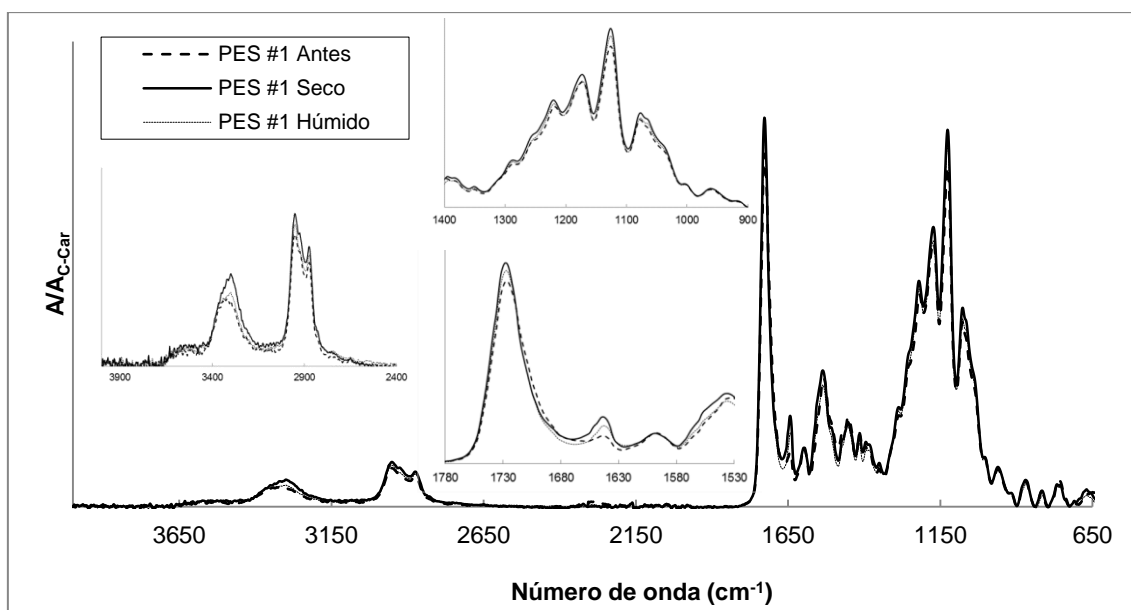


Figura 4-33 Comparação entre espectros de amostras PES #1 em estado normal e após envelhecimento seco e envelhecimento húmido

Finalmente, na Figura 4-34, faz-se a comparação dos espectros obtidos para a formulação #7 de base poliéster, em que a incorporação de um ignífugante prejudicou fortemente a resistência da espuma aos ensaios de envelhecimento. A amostra envelhecida em ambiente húmido apresentava-se desintegrada, tendo perdido a sua configuração tridimensional e característica das espumas flexíveis de poliuretano).

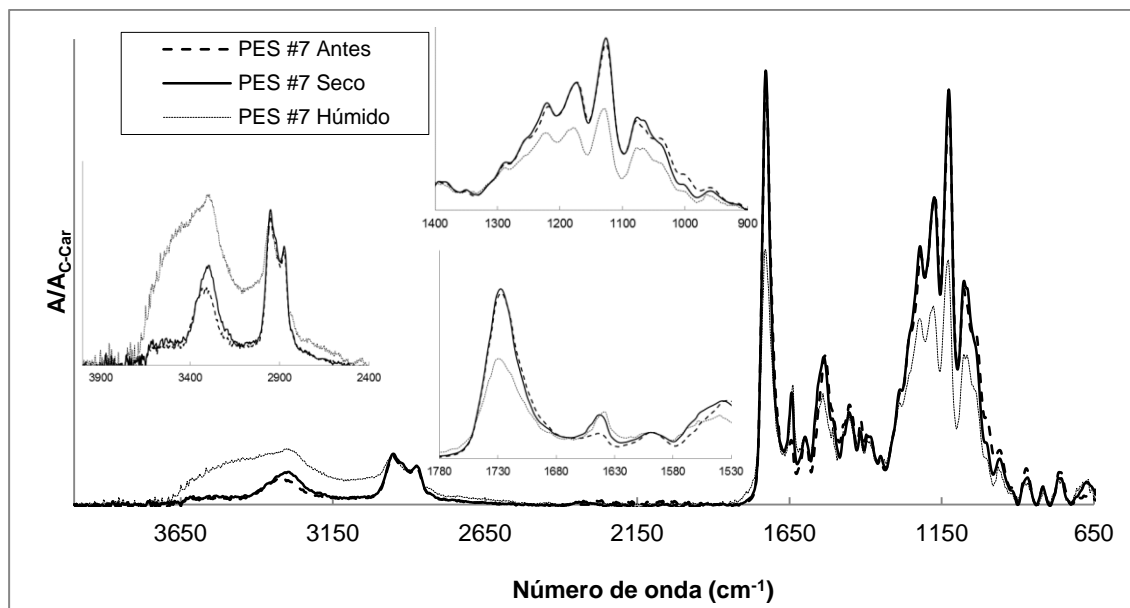


Figura 4-34 Comparação entre espectros de amostras PES #7 em estado normal e após envelhecimento seco e envelhecimento húmido

Na gama de números de onda correspondente a grupos N-H verifica-se um aumento muito elevado de intensidade após envelhecimento húmido, englobando entre os 3670 e os 3000 cm^{-1} os grupos N-H livres de pontes de hidrogénio e os grupos N-H ligados por pontes de hidrogénio.

Outra zona de grande variação de intensidade entre a amostra após envelhecimento húmido é a 1726 cm^{-1} , em que a banda de envelhecimento húmido tem uma intensidade de cerca de metade do verificado nos outros dois espectros. Esta banda corresponde às ligações C=O dos grupos éster e uretano. Este facto está de acordo com a bibliografia, que indica que os grupos éster são os mais suscetíveis à hidrólise de entre os grupos constituintes das espumas de poliuretano. O ataque hidrolítico também se dá nos grupos uretano, mas em menor intensidade.

Entre os 1300 e os 900 cm^{-1} , verifica-se que a intensidade dos picos é sempre inferior após envelhecimento húmido, não havendo diferenças relevantes entre os resultados antes e após envelhecimento seco. Esta região abarca as ligações O-CH₂, C-O dos grupos éster, ligações C-N e N-H e C=O do uretano, confirmando-se a degradação destes grupos após hidrólise.

Confirma-se assim uma grande degradação da estrutura molecular após envelhecimento húmido para a formulação #7 de base poliéster. Apesar disso, não se confirmou o aparecimento dos picos referentes ao adipato, provavelmente por a degradação verificada não ter sido forte o suficiente para que se obtivessem as matérias-primas iniciais.

Relativamente aos resultados de envelhecimento seco, as principais alterações dão-se pelo aumento de intensidade de grupos N-H ligados por pontes de hidrogénio (banda a aproximadamente 3300 cm^{-1}) e C=O com ligações de intensidade forte (pico a 1640 cm^{-1}), estando associados a um

maior número de interações por pontes de hidrogénio, indicando uma maior interação nos segmentos rígidos.

Fazendo uma análise geral, confirma-se que o mecanismo relacionado com o envelhecimento húmido se dá por hidrólise, tanto dos grupos uretano e ureia (para espumas de base poliéter) como, principalmente, dos grupos éster (para espumas de base poliéster).

No caso dos envelhecimentos secos, permanece a dúvida sobre o que causa a perda de propriedades das espumas submetidas a esse método de ensaio de durabilidade, sendo que a hipótese de termo-oxidação não será, à vista dos resultados obtidos, o principal mecanismo de deterioração da espuma, uma vez que o que se esperaria seria, essencialmente, a redução de grupos éter, para espumas de poliéter, e redução de grupos éster, para espumas de poliéster. Apesar de tudo, principalmente após envelhecimentos secos, as variações não são muito significativas na maioria dos casos, pelo que se justifica a realização de outras técnicas de caracterização complementares.

4.1.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Depois de se terem obtido os resultados dos testes de determinação de propriedades físicas após envelhecimentos, selecionaram-se as amostras com melhor e pior comportamento em cada tipo de envelhecimento e submeteram-se essas amostras a DMA, de acordo com as condições de análise descritas no capítulo de Metodologia (capítulo 3, secção 3.1.3).

Como referido acima, selecionou-se as amostras com melhores e piores respostas aos ensaios de envelhecimentos húmidos e seco para serem submetidas a DMA. Essas amostras estão compiladas na

Tabela 4-23. Neste caso, estão elencadas apenas amostras à escala laboratorial de baixa pressão (identificadas com um # seguido do número do ensaio). Além destas, para as amostras poliéter PE_D42, foram também feitos ensaios de DMA a amostras de escala laboratorial de alta pressão (identificadas com o número do ensaio entre parêntesis) correspondentes às apresentadas na

Tabela 4-23, com o objetivo de esclarecer se a alteração de escala de produção teria influência no comportamento mecânico das espumas.

Tabela 4-23 Compilação das amostras de escala laboratorial de baixa pressão analisadas por DMA

	Identificação amostra	Descrição amostra	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco	Após Envelhecimento Húmido
PE_D42	#5	OK (Env. Seco)	✓	✓	-
	#7	OK (Env. Húmido)	✓	-	✓
	#6	NOK	✓	✓	✓
PE_D27	#3	OK (Env. Seco)	✓	✓	-
	#7	OK (Env. Húmido)	✓	-	✓
	#2	NOK	✓	✓	✓
PES	#1	OK	✓	✓	✓
	#7	NOK	✓	✓	-

Análise a diferentes escalas: Baixa Pressão vs. Alta Pressão

Com o intuito de determinar qual o impacto da mudança de escala de produção da espuma nas propriedades viscoelásticas do material, analisou-se amostras com as mesmas variações à formulação padrão, produzidas à escala laboratorial de baixa pressão e à escala laboratorial de alta pressão (escala piloto). Na Figura 4-35 apresentam-se, assim, as curvas de módulo de carga e de Tan δ (tangente de perda ou fator de amortecimento) das amostras PE_D42 em que se procedeu à introdução de T-65 na formulação, produzidas em escalas diferentes (#5: laboratorial; (5): piloto).

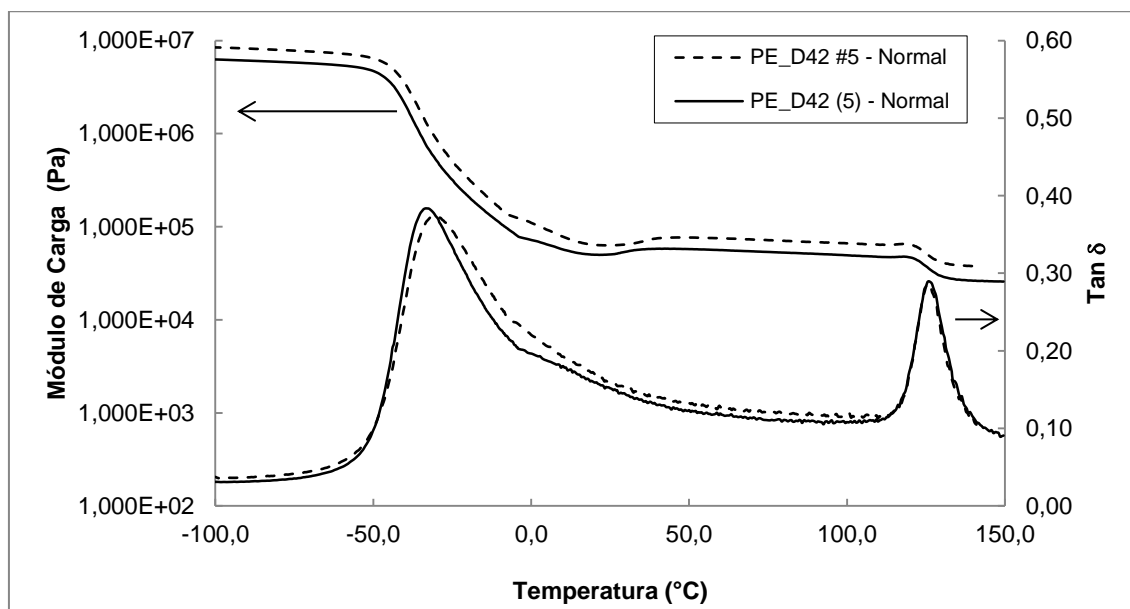


Figura 4-35 Curvas de módulo de carga e de Tan δ de amostras a diferentes escalas de produção: PE_D42 #5 (baixa pressão) e PE_D42 (5) (alta pressão) no seu estado normal

Como se pode verificar na Figura 4-35, entre as duas curvas de módulo de carga em função da temperatura para os ensaios laboratoriais e piloto, é apenas visível uma pequena diferença do pico de $\tan \delta$ na zona da transição vítrea. Existe um pequeno desvio no ensaio laboratorial de baixa pressão para temperaturas ligeiramente mais altas e o pico é ligeiramente mais largo. O ligeiro estreitamento do pico nos ensaios laboratoriais deverá estar relacionado com a melhor eficiência de mistura nos ensaios em máquina piloto, que permite uma melhor mistura do isocianato com a água, formando-se assim segmentos rígidos de poliureia melhor definidos e mais heterogêneos, existindo uma menor solubilização na parte amorfa do poliuretano.

Contudo, não se distinguem variações muito significativas ao nível de formato das curvas nem dos valores registados. Assim, optou-se por fazer a análise dos vários resultados recorrendo apenas a amostras de espumas produzidas à escala laboratorial de baixa pressão por ser a escala em que se produziram todas as espumas (para ensaios laboratoriais a alta pressão apenas avançaram as amostras selecionadas em formulações de base poliéter).

Análise a Baixa Pressão

Na Figura 4-36, apresenta-se o gráfico de curvas de DMA para a amostra PE_D42 #5, em que se compara os módulos de carga e as curvas $\tan \delta$ da espuma no seu estado normal e após ter sofrido envelhecimento seco. O ponto mais evidente de alteração entre a amostra no estado normal e a amostra envelhecida é o deslocamento da temperatura de transição vítrea (correspondente ao pico da curva de $\tan \delta$, acompanhado pela zona de maior declive na parte inicial da curva de módulo de carga [77]) para valores mais baixos após o envelhecimento seco (Tabela 4-24). Esta redução de T_g pode estar relacionada com a quebra de ligações entrecruzadas de alofanato e biureto; poderá também estar relacionada com a quebra de cadeias de poli-oxietileno e de poli-oxipropileno através de termo-oxidação [78], originando segmentos pendentes com um maior volume livre [43]. Identifica-se um segundo pico a temperaturas mais elevadas, a aproximadamente 125 °C. Segundo o estudo de Bryan D. Kaushiva e o estudo de Aaron Rath, este pico poderá estar associado à transição vítrea dos SAN (copolímeros de estireno-acrilonitrilo), que fazem parte do polioliol polimérico com copolímeros em dispersão utilizado na formulação da espuma [79, 80]. Por outro lado, a ocorrência de um segundo pico a 130 °C na curva de $\tan \delta$ é atribuído, no estudo de Razmara, à diminuição das interações por ligações de hidrogénio entre segmentos rígidos e segmentos flexíveis [81].

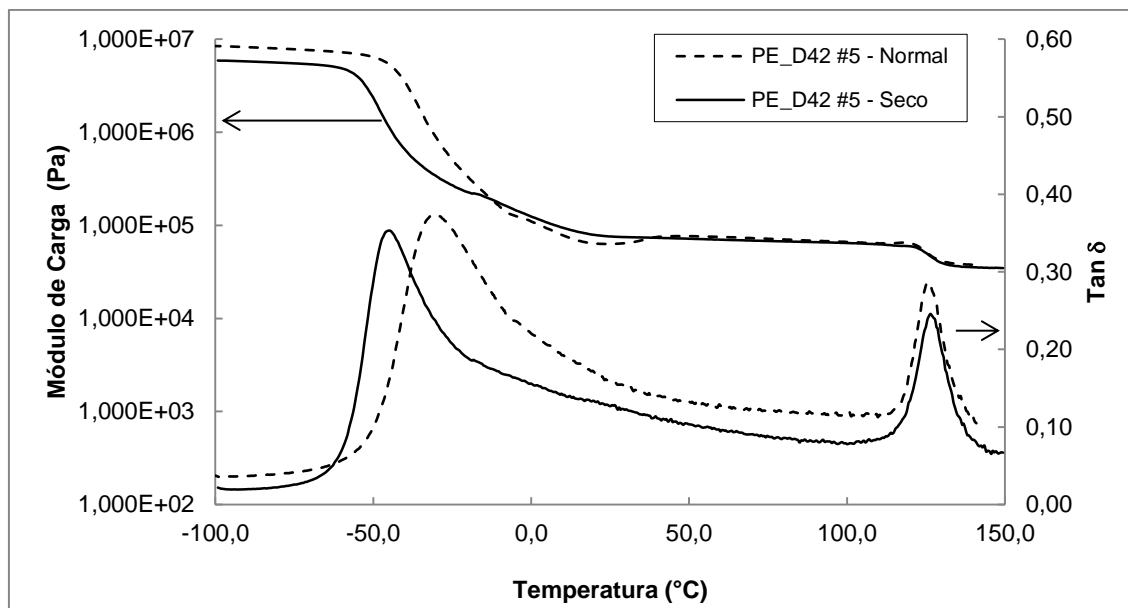


Figura 4-36 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D42 #5 no estado normal e após envelhecimento seco

Tabela 4-24 Temperaturas de transição vítrea (PE_D42 #5)

	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco
T_g (°C)	-30,5	-44,8

Através dos dados da Tabela 4-25, conclui-se que não existem diferenças muito significativas de módulo de perda e de Tan δ à temperatura ambiente (23 °C) entre as amostras em estado normal e após envelhecimento seco. No que diz respeito ao módulo de carga, seria de esperar uma diminuição do mesmo após envelhecimento seco, visto que ao seu aumento corresponde um aumento de rigidez [71, 80]. Estes dados são importantes na medida em que permitem perceber qual o comportamento das espumas após os envelhecimentos, considerando um uso à temperatura ambiente.

Tabela 4-25 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D42 #5)

Dados a 23 °C	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco
Módulo de Carga (Pa)	6,314E+04	7,689E+04
Módulo de Perda (Pa)	1,014E+04	9,978E+03
Tan δ	1,605E-01	1,298E-01

Na Figura 4-37, apresenta-se os resultados de DMA das amostras PE_D42 #7, considerada a variação à formulação padrão de massa específica 42 kg/m³ (eliminação de aditivo B) com melhor resposta em termos de envelhecimento húmido.

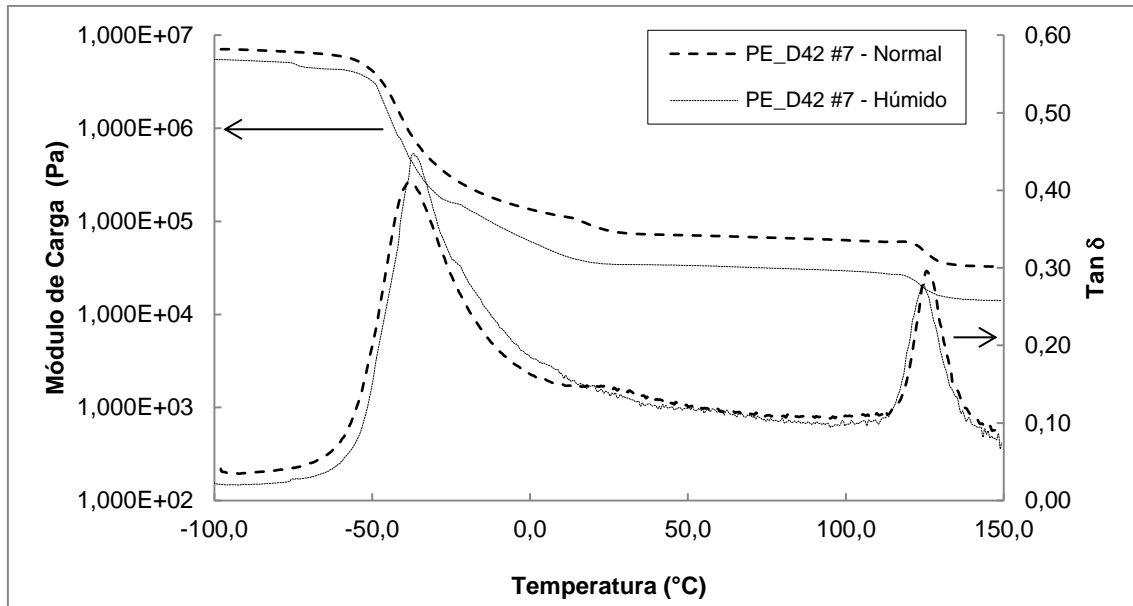


Figura 4-37 Curvas de módulo de carga e de $\text{Tan } \delta$ da espuma PE_D42 #7 no estado normal e após envelhecimento húmido

Analisando a Figura 4-37 e a Tabela 4-26, é notória a aproximação entre curvas de $\text{Tan } \delta$, tanto a nível de valores como de formato. Assim, após envelhecimento húmido não ocorreu uma alteração significativa da temperatura de transição vítrea do material. Esta manutenção da temperatura de transição vítrea do material após envelhecimento húmido pode ser justificada pelo facto de em envelhecimento húmido ocorrer a quebra de ligações uretano, ureia, alofanato e biureto, quebra essa que não terá um impacto significativo na organização dos segmentos flexíveis. No entanto, é conhecido que as moléculas de água podem ter um efeito plasticizante dos segmentos rígidos correspondentes às poliureias, quebrando as ligações por pontes de hidrogénio [82]. Por outro lado, poderá também verificar-se uma reversibilidade da alteração provocada pela humidade, sendo que a espuma após degradação por envelhecimento húmido pode voltar a apresentar a sua temperatura de transição vítrea inicial após um período de armazenamento às condições ambiente (aproximadamente 23 °C e 50% HR) [83]. Existe um ligeiro aumento da intensidade do pico após envelhecimento húmido, que normalmente está relacionado com um aumento da quantidade de material dos segmentos flexíveis. Isto poderá estar relacionado com a quebra das ligações dos segmentos rígidos que permite uma menor separação de fases e, portanto, um ligeiro aumento da quantidade de segmentos rígidos solúvel na interface entre os segmentos rígidos e flexíveis. Essa também poderá ser a explicação porque existe um ligeiro alargamento deste pico.

À semelhança do representado na Figura 4-36, identificam-se dois picos na curva $\text{Tan } \delta$, o que poderá estar relacionado com a presença de copolímeros de SAN na formulação ou, por outro lado, a ocorrência destes dois picos poderá ser indicação de que há separação de fases no material, correspondendo a primeira T_g à temperatura de transição vítrea da parte flexível do material, e a segunda à temperatura de transição vítrea dos segmentos rígidos [62].

Tabela 4-26 Temperaturas de transição vítrea (PE_D42 #7)

	Estado Normal	Após Envelhecimento Húmido
T_g (°C)	-35	-37

À temperatura ambiente, a diferença mais relevante entre a amostra no estado normal e a amostra envelhecida é ao nível do módulo de carga, que desce bastante. Esta descida indica uma menor rigidez no polímero envelhecido (Tabela 4-27).

Tabela 4-27 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D42 #7)

Dados a 23 °C	Estado Normal	Após Envelhecimento Húmido
Módulo de Carga (Pa)	8,277E+04	3,501E+04
Módulo de Perda (Pa)	1,217E+04	4,991E+03
Tan δ	1,470E-01	1,426E-01

De seguida, apresentam-se os resultados obtidos por DMA para a espuma PE_D42 #6, que corresponde à pior tanto em envelhecimento seco como húmido, nas espumas de massa específica 42 kg/m³. Esta espuma foi produzida apenas com polioli polimérico com copolímeros em dispersão (SAN), ao contrário das outras variações, que continham sempre a mistura deste polioli com polioli poliéter convencional.

Analisando a Figura 4-38, é muito evidente que houve um grande relaxamento do pico de T_g relativamente às amostras analisadas atrás assim como um aumento de intensidade do pico a 130 °C. O facto de este pico ser tão evidente em todas as amostras (estado normal, após envelhecimento seco e após envelhecimento húmido) é mais uma evidência de que este pico corresponderá à transição vítrea dos SAN. Nesta formulação há um aumento significativo da concentração destes copolímeros na formulação o que contribui para o aumento do pico de Tan δ . A diminuição da variação da intensidade do pico de Tan δ após a T_g por volta dos -48°C face à formulação PE_D42 #5 e #7, correspondente às secções flexíveis EO-PO, está relacionada com uma maior dureza provocada pela incorporação de maior quantidade de SAN [84].

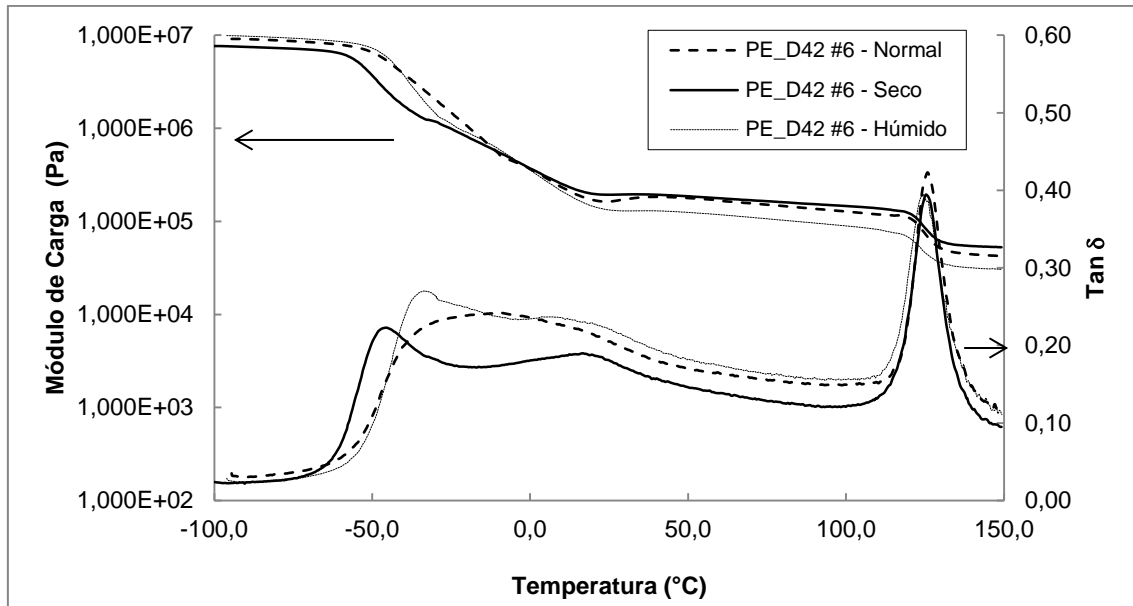


Figura 4-38 Curvas de módulo de carga e de $Tan \delta$ da espuma PE_D42 #6 no estado normal, após envelhecimento seco e após envelhecimento húmido

O facto de a região de transição vítrea inicial estar alargada face às outras formulações das espumas PE_D42 deverá estar relacionado com uma maior interação entre as secções amorfas correspondentes a EO-PO e SAN provocada pelo aumento da concentração de SAN [80].

Analisando as curvas após envelhecimento seco, verifica-se que, à semelhança do que foi identificado para a amostra PE_D42 #5, há um deslocamento da T_g (ainda que neste caso, seja mais complicado a identificação da temperatura de transição vítrea) para temperaturas inferiores relativamente ao registado em estado normal, o que pode está relacionado com a termo-oxidação ou, por outro lado, pode relacionar-se com as ligações entre os SAN e os enxertos de polioli. Após envelhecimento húmido parece haver uma transição vítrea dos segmentos flexíveis mais definida que em estado normal, mas superior ao registado para envelhecimento seco (Tabela 4-28).

A variação de T_g no caso dos envelhecimentos secos é muito superior à verificada em envelhecimentos húmidos. Isto poderá estar relacionado com o mecanismo pelo qual se dá o envelhecimento seco. Nesse caso, é referida a quebra de cadeias nos segmentos flexíveis, o que origina cadeias pendentes que vão aumentar o volume livre e baixam a T_g , o que corresponderia a uma eventual utilização de polióis de funcionalidade um e, portanto, de menor massa molecular.

Tabela 4-28 Temperaturas de transição vítrea (PE_D42 #6)

	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco	Após Envelhecimento Húmido
T_g (°C)	Faixa de transição vítrea: -50 a 20	-45,3	-33,6

Pela análise da Tabela 4-29 não há diferenças muito importantes a registrar no material a temperatura ambiente, pois os valores são aproximados nos vários parâmetros em análise. Ainda assim, após envelhecimento seco os módulos de carga e perda aumentam ligeiramente, diminuindo a $\text{Tan } \delta$, o que indica um ligeiro aumento de rigidez e menor mobilidade das cadeias, o que se deve a fenômenos de cristalização parcial dos segmentos flexíveis que dão origem a uma estrutura global mais estável [85]. Isto significa que à temperatura ambiente, a amostra em estado normal e as amostras envelhecidas apresentariam capacidades mecânicas aproximadas, na mesma ordem de grandeza, apesar de se esperar uma diminuição do módulo de carga para ambas as amostras após envelhecimentos.

Tabela 4-29 Módulos de carga, de perda e $\text{Tan } \delta$ a 23 °C (PE_D42 #6)

Dados a 23 °C	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco	Após Envelhecimento Húmido
Módulo de Carga (Pa)	1,634E+05	1,936E+05	1,366E+05
Módulo de Perda (Pa)	3,404E+04	3,553E+04	3,055E+04
Tan δ	2,083E-01	1,835E-01	2,237E-01

A Figura 4-39 apresenta os resultados de DMA obtidos para a amostra com melhor comportamento em envelhecimento seco, das variações impostas à formulação padrão de massa específica 27 kg/m³ (amostra PE_D27 #3 correspondente a uma redução de índice de isocianato).

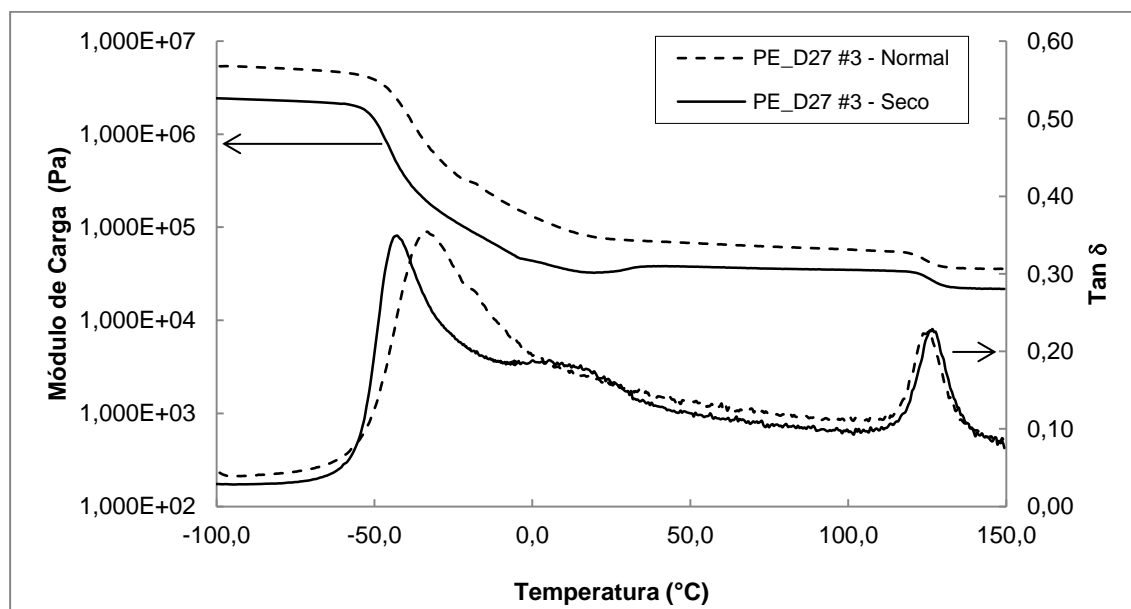


Figura 4-39 Curvas de módulo de carga e de $\text{Tan } \delta$ da espuma PE_D27 #3 no estado normal e após envelhecimento seco

Nesta massa específica continuam a identificar-se dois picos na curva $\text{Tan } \delta$. Como se continuam a incorporar SAN na formulação, tudo parece indicar que o pico a aproximadamente 130 °C

corresponda à transição vítrea desses copolímeros. Além disso, comparando a altura deste pico com os obtidos nas espumas de massa específica 42 kg/m³, verifica-se que é inferior. Parece também existir o aparecimento de um novo pico após envelhecimento seco, centrado a cerca de 20 °C.

Tabela 4-30 Temperaturas de transição vítrea (PE_D27 #3)

	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco
T_g (°C)	-33,2	-42,8

Tabela 4-31 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D27 #3)

Dados a 23 °C	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco
Módulo de Carga (Pa)	7,601E+04	3,298E+04
Módulo de Perda (Pa)	1,236E+04	5,330E+03
Tan δ	1,626E-01	1,616E-01

Mais uma vez, em amostras após envelhecimento seco identifica-se uma redução de T_g comparativamente com a T_g da amostra correspondente em estado normal, o que estará associado a uma maior separação de fases na espuma envelhecida. Pela análise da Tabela 4-31, conclui-se que após envelhecimento seco a espuma sofre uma redução de módulo de carga, o que indica maior rigidez das cadeias, mas por outro lado também aumenta o módulo de perda, o que permite manter o fator de amortecimento (Tan δ) constante à temperatura ambiente.

De seguida, na Figura 4-40, apresenta-se os resultados da amostra PE_D27 #7, amostra que melhor se comportou após envelhecimento húmido na massa específica 27 kg/m³. Esta amostra corresponde à eliminação do aditivo FB.

À semelhança do que se identificou para as amostras de massa específica 42 kg/m³, o envelhecimento húmido não provoca alterações muito notórias no material envelhecido. Apenas pode ter-se em conta uma subida na altura do primeiro pico de Tan δ , à semelhança do que aconteceu na espuma PE_D42 #7.

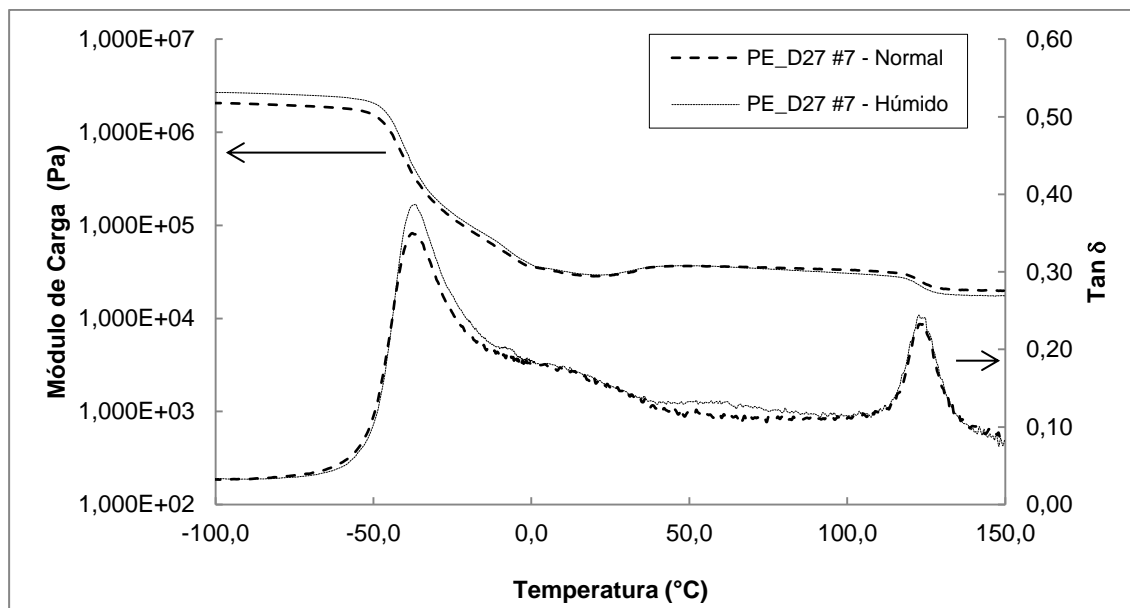


Figura 4-40 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D27 #7 no estado normal e após envelhecimento húmido

Tabela 4-32 Temperaturas de transição vítrea (PE_D27 #7)

	Estado Normal	Após Envelhecimento Húmido
T_g (°C)	-37,7	-36,5

Pela análise da Tabela 4-33, confirma-se que à temperatura ambiente a espuma não tem propriedades dinâmico-mecânicas muito diferentes entre estado normal e após ter sido submetida a envelhecimento húmido.

Esta é a mesma variação relativamente à formulação padrão que se efetuou na espuma PE_D42 #7, pelo que se pode comparar as diferenças impostas pela mudança de massa específica da espuma. Tendo em conta a Figura 4-37 e a Figura 4-40, confirma-se que a diferença reside nos valores dos módulos de carga e de Tan δ , que são inferiores na massa específica mais baixa. Ao nível dos formatos das curvas não há variação.

Tabela 4-33 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D27 #7)

Dados a 23 °C	Estado Normal	Após Envelhecimento Húmido
Módulo de Carga (Pa)	2,867E+04	2,940E+04
Módulo de Perda (Pa)	4,442E+03	4,572E+03
Tan δ	1,549E-01	1,555E-01

A última amostra de espumas poliéter é a PE_D27 #2, que corresponde à eliminação do extensor de cadeias, e que foi a espuma que pior se comportou face aos envelhecimentos seco e húmido. A eliminação do extensor de cadeias provoca uma diminuição em volume dos segmentos rígidos e

por consequência um aumento dos segmentos amorfos. A penetração das moléculas de água é superior nos segmentos amorfos face aos rígidos. Esta maior penetração facilita o ataque hidrolítico aos grupos uretano e ureia que estejam na interface entre os segmentos amorfos e os segmentos rígidos. Os resultados de DMA desta amostra estão na Figura 4-41. De um modo geral, e de acordo com o já analisado para as restantes amostras, identifica-se uma diminuição da temperatura de transição vítrea após envelhecimento seco. Após envelhecimento húmido essa variação é mínima (Tabela 4-34).

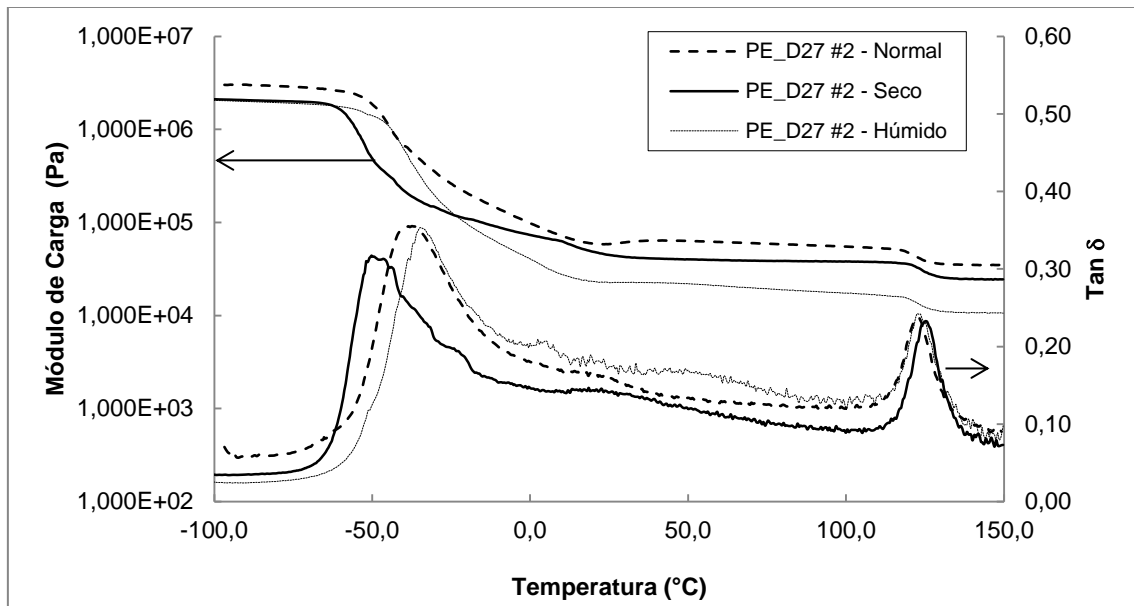


Figura 4-41 Curvas de módulo de carga e de $Tan \delta$ da espuma PE_D27 #2 no estado normal, após envelhecimento seco e após envelhecimento húmido

Tabela 4-34 Temperaturas de transição vítrea (PE_D27 #2)

	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco	Após Envelhecimento Húmido
T_g (°C)	-37,5	-50,2	-34,5

Pela análise à temperatura ambiente (Tabela 4-35), registam-se diferenças principalmente ao nível dos módulos de perda e de carga. Tanto após envelhecimento seco como após envelhecimento húmido há diminuição de ambos os valores. Apesar disso, considera-se que há um aumento ligeiro da elasticidade do material após envelhecimento seco (redução de $Tan \delta$), existindo redução da mobilidade das cadeias após envelhecimento húmido [85].

Tabela 4-35 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PE_D27 #2)

Dados a 23 °C	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco	Após Envelhecimento Húmido
Módulo de Carga (Pa)	5,842E+04	4,590E+04	2,289E+04
Módulo de Perda (Pa)	9,412E+03	6,485E+03	4,096E+03
Tan δ	1,611E-01	1,413E-01	1,789E-01

De seguida, apresentam-se os resultados de DMA de espumas de base poliéster. A amostra PES #1 corresponde à formulação padrão (poliéster, massa específica 42 kg/m³) e foi a melhor de entre as variações realizadas, tanto em envelhecimento seco como em envelhecimento húmido. Pelo contrário, a amostra PES #7 foi a pior em ambos os envelhecimentos. Esta amostra corresponde à introdução de um ignifugante na formulação. Uma vez que o envelhecimento húmido na amostra PES #7 foi tão destrutivo, não foi possível analisar a espuma através de DMA (o material ficou desfeito, não permitindo realizar as medições de propriedades físicas habitualmente feitas após envelhecimento).

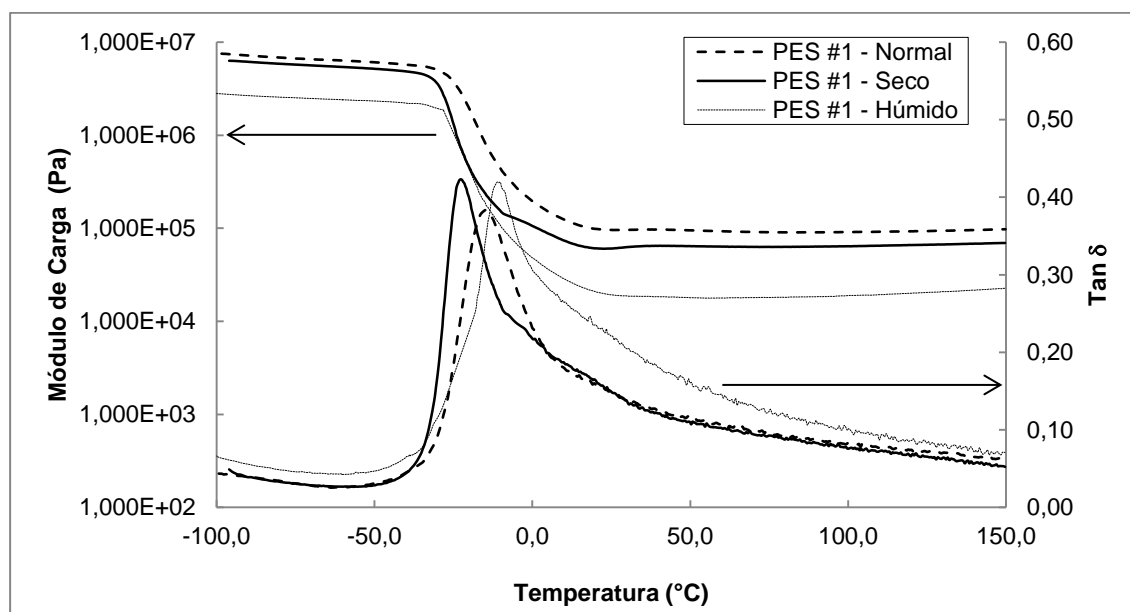


Figura 4-42 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PES #1 no estado normal, após envelhecimento seco e após envelhecimento húmido

Tabela 4-36 Temperaturas de transição vítrea (PES #1)

	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco	Após Envelhecimento Húmido
T _g (°C)	-14,9	-22,7	-11,2

Tabela 4-37 Módulos de carga, de perda e $\text{Tan } \delta$ a 23 °C (PES #1)

Dados a 23 °C	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco	Após Envelhecimento Húmido
Módulo de Carga (Pa)	9,668E+04	6,022E+04	1,973E+04
Módulo de Perda (Pa)	1,480E+04	9,316E+03	4,442E+03
Tan δ	1,531E-01	1,547E-01	2,251E-01

No caso da espuma PES #1, identifica-se uma redução de T_g após envelhecimento seco e um aumento de T_g para a amostra envelhecida em ambiente húmido. No entanto, o deslocamento da T_g após envelhecimento seco para temperaturas mais baixas é menor face às espumas de PE. Isto poderá estar relacionado com a maior resistência destas espumas a fenómenos de termo-oxidação. Outra alteração detetada face às amostras de poliéster foi um ligeiro deslocamento na temperatura de transição vítrea após envelhecimento húmido. Este aumento de T_g é contrário ao esperado, uma vez que a plasticização imposta pela humidade, causando a hidrólise, deveria fazer reduzir a temperatura de transição vítrea, por se impor a quebra de ligações [86]. Todavia, este aumento poderá estar associado a uma melhor organização dos segmentos rígidos depois da quebra das ligações éster dos segmentos flexíveis [43]. Nas espumas de poliéster, a organização dos segmentos rígidos é débil, já que existe possibilidade de formação de pontes de hidrogénio mesmo nos segmentos flexíveis através do grupo carbonilo. Este facto pode ser observado na análise de FTIR do poliéster em que existe um pico muito superior a 1730 cm^{-1} correspondente aos grupos uretano com ligação por ponte de hidrogénio, quando comparado com o pico da ureia biligada a 1640 cm^{-1} . Isto faz com que a separação de fases dos segmentos rígidos seja baixa. Após envelhecimento húmido, os grupos éster são quebrados e os impedimentos para a reorganização dos segmentos rígidos deverão ser menores [87]. O pico de $\text{Tan } \delta$ também tem um alargamento muito significativo, estendendo-se para temperaturas acima de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando que a estrutura dos segmentos flexíveis é muito mais heterogénea, o que muito provavelmente é resultante da quebra dos grupos éster em diferentes sítios da cadeia polimérica e/ou a uma maior incorporação de segmentos rígidos na parte flexível.

Nas espumas PES, o segundo pico na curva de $\text{Tan } \delta$, a temperaturas perto dos $125 \text{ }^\circ\text{C}$ desapareceu. Isto pode confirmar a especulação de que esse pico identificado em todas as amostras poliéster corresponde ao copolímero de SAN. Por outro lado, pode corresponder à transição vítrea dos segmentos rígidos e nas análises DMA realizadas a amostras poliéster não ser visível por estes segmentos tenderem a transitar para o seu patamar de borracha a uma temperatura superior, uma vez que a T_g identificada é superior ao registado para as amostras poliéster.

A $23 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, à temperatura ambiente, o módulo de carga das amostras envelhecidas é inferior ao da amostra em estado normal, indicando perda de dureza das amostras após envelhecimentos. Esta redução é muito mais acentuada após envelhecimento húmido, estando de acordo com a perda

muito mais acentuada após este envelhecimento. Existe também um aumento do módulo de perda, indicando que as amostras envelhecidas tendem a dissipar mais a energia que lhes é aplicada [85]. Além disso, regista-se um aumento de $Tan \delta$ mais acentuado após envelhecimento húmido, o que indica um aumento da resposta não-elástica do material, isto é, o material é cada vez menos capaz de recuperar após a aplicação de uma tensão sobre ele.

Na Figura 4-43 apresentam-se as curvas de DMA para a amostra PES #7, que teve o pior comportamento em ambos os envelhecimentos, de entre as formulações poliéster testadas. Apresentam-se apenas os resultados de estado normal e após envelhecimento seco uma vez que o material sujeito a envelhecimento húmido ficou muito deteriorado, não apresentando condições de poder ser testado. Assim, comprova-se que o envelhecimento húmido tem um forte ataque nas espumas poliéster, muito superior ao ataque em envelhecimento seco, uma vez que neste caso as diferenças são ligeiras em comparação com a amostra em estado normal. À temperatura ambiente, as amostras em estado normal e após envelhecimento seco apresentam propriedades dinâmico-mecânicas bastante aproximadas.

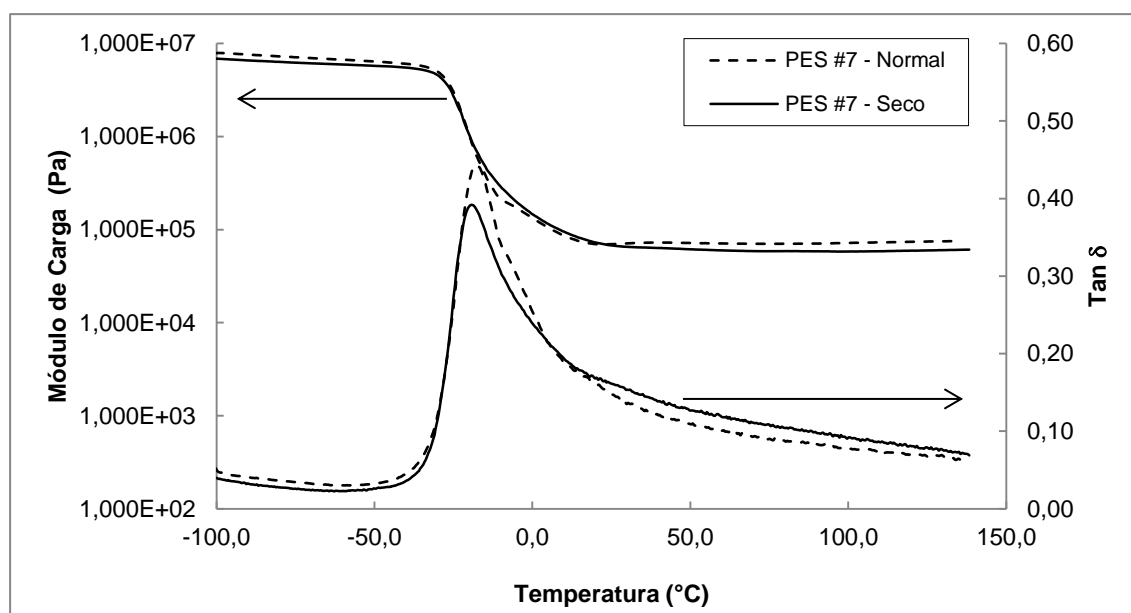


Figura 4-43 Curvas de módulo de carga e de $Tan \delta$ da espuma PES #7 no estado normal e após envelhecimento seco

Tabela 4-38 Temperaturas de transição vítrea (PES #7)

	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco	Após Envelhecimento Húmido
T_g (°C)	-17,8	-19,2	-

Tabela 4-39 Módulos de carga, de perda e Tan δ a 23 °C (PES #7)

Dados a 23 °C	Estado Normal	Após Envelhecimento Seco	Após Envelhecimento Húmido
Módulo de Carga (Pa)	6,937E+04	6,921E+04	-
Módulo de Perda (Pa)	1,067E+04	1,143E+04	-
Tan δ	1,537E-01	1,652E-01	-

Esclarecimento da atribuição de pico na Tan δ em amostras poliéter a copolímero de SAN

Como referido atrás, a cerca de 125 °C, encontrou-se, em todas as amostras de espumas poliéter analisadas, um pico na curva de Tan δ , assim como um desnivelamento da curva de módulo de carga. De acordo com alguma bibliografia [79–81] levantou-se a hipótese de este pico corresponder à temperatura de transição vítrea do copolímero de SAN, presente em todas as formulações analisadas por DMA, devido à incorporação de polioli reforçado com este polímero.

Assim, produziram-se duas espumas, uma de massa específica 42 kg/m³ e outra de massa específica 27 kg/m³, em que se substituiu a mistura de polióis por apenas polioli poliéter convencional, e que foram analisadas por DMA, nas mesmas condições que as amostras anteriores. Os resultados apresentam-se de seguida, na Figura 4-44 e na Figura 4-45.

Nestas figuras, aprecia-se apenas um pico na curva de Tan δ , a cerca de -35 °C, relativo à temperatura de transição vítrea do material, não se identificando quaisquer outras irregularidades nos gráficos. Assim, de acordo com os resultados obtidos, confirma-se que o pico anteriormente encontrado a cerca de 125 °C se deve, efetivamente, à temperatura de transição vítrea do copolímero de estireno-acrilonitrilo, indicando a sua presença na formulação da espuma. Comparando as duas curvas, também é possível verificar que o pico de Tan δ da espuma PE_D42 é muito mais intenso do que o da PE_D27, visto que a concentração de segmentos flexíveis de EO-PO é muito superior na espuma de massa específica mais alta.

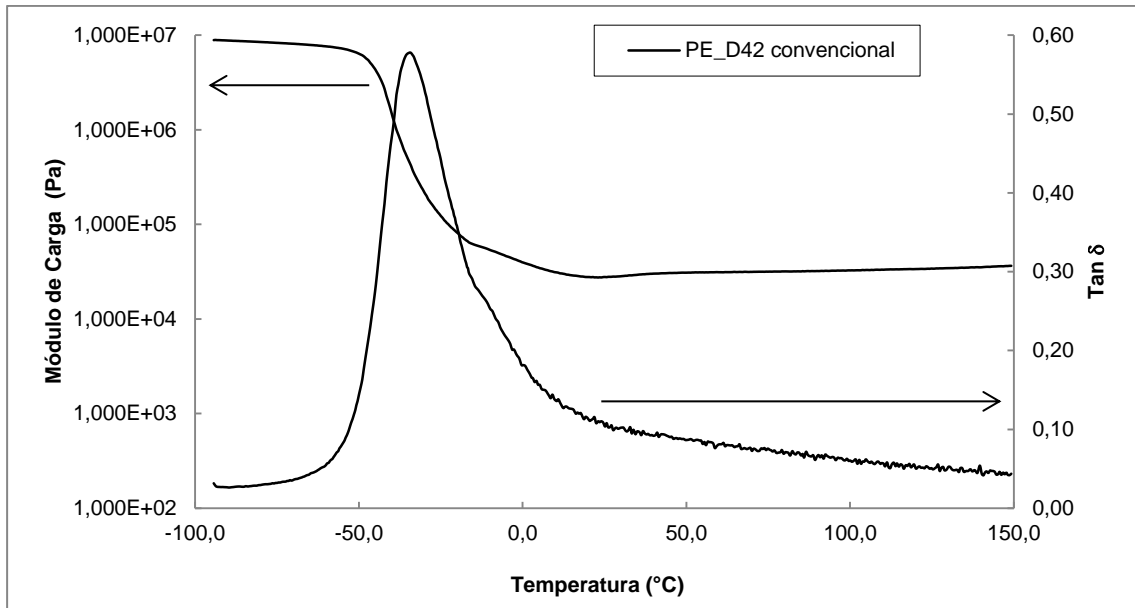


Figura 4-44 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D42 produzida apenas com polioli convencional, no estado normal

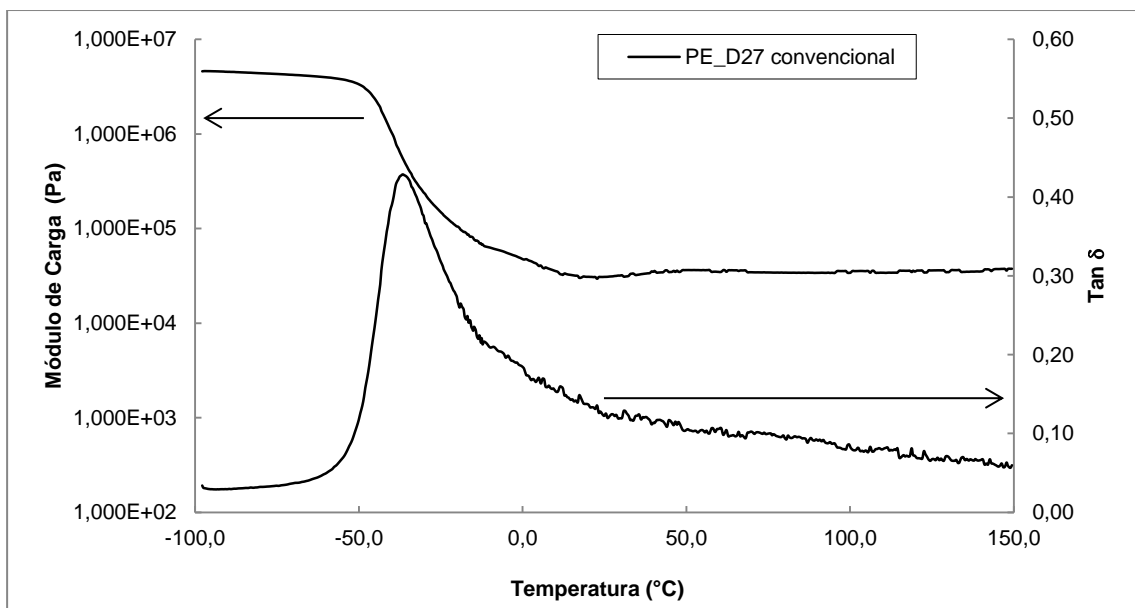


Figura 4-45 Curvas de módulo de carga e de Tan δ da espuma PE_D27 produzida apenas com polioli convencional, no estado normal

4.1.6 Análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varrimento (TGA-DSC)

No caso dos envelhecimentos secos, quis-se esclarecer a ocorrência de fenómenos de degradação com implicações na massa do polímero, pelo que se submeteu as amostras selecionadas como OK e NOK relativamente ao seu comportamento em envelhecimento seco a ensaios de TGA-DSC, tanto em atmosfera de ar como em atmosfera de azoto. Como o método laboratorial de envelhecimento seco ocorre a 140 °C, estudou-se o comportamento das amostras entre a temperatura ambiente e aproximadamente 200 °C.

Pela análise das figuras a seguir (Figura 4-46 a Figura 4-49), observa-se que na gama de temperaturas estudada não ocorrem variações significativas de massa das amostras. Isto acontece tanto para atmosfera oxidativa (ar) como para atmosfera inerte (azoto). Por outro lado, não é possível retirar conclusões muito claras sobre os fenómenos que possam estar a acontecer, pois apenas no caso das amostras PE_D27 (3) (espuma base poliéter massa específica 27, formulação 3) se evidencia uma diferença maior no comportamento das curvas de fluxo de calor entre atmosfera de ar e atmosfera de azoto. No entanto, pode considerar-se que esta diferença não é muito significativa, uma vez que a escala de fluxo de calor apresentada é bastante reduzida.

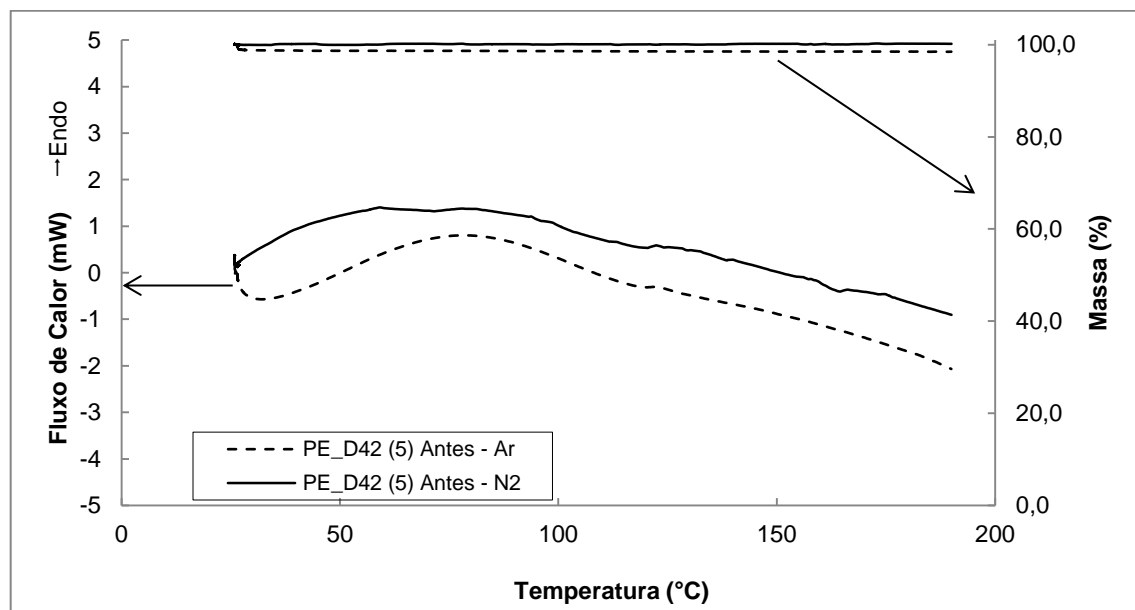


Figura 4-46 Resultados de caracterização analítica por TGA-DSC da amostra PE_D42 (5) em atmosfera de ar e em atmosfera de azoto (espuma OK em envelhecimento seco)

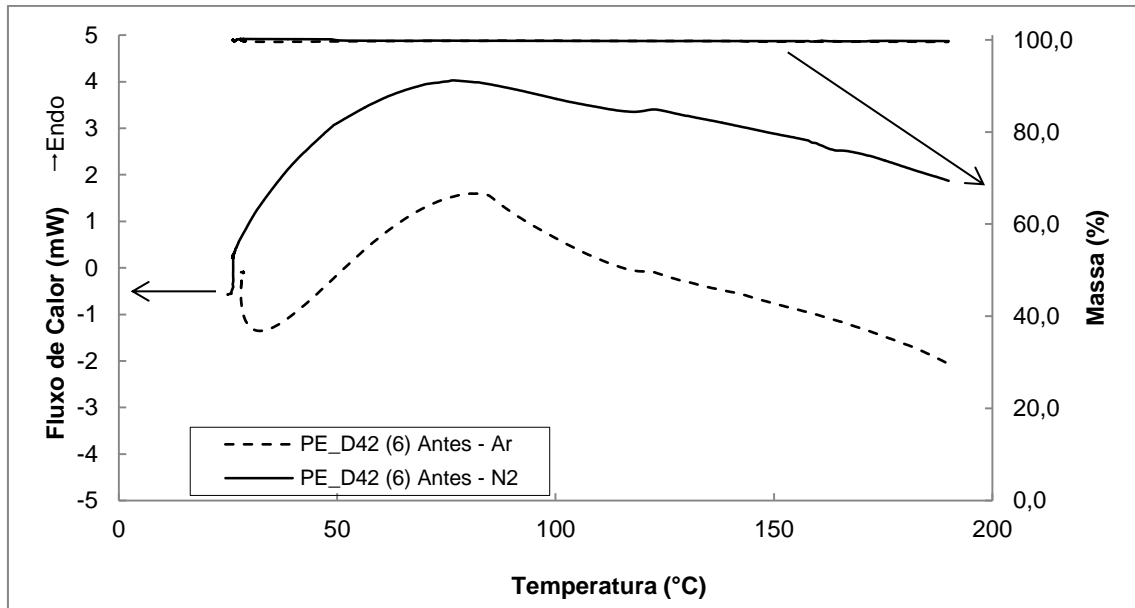


Figura 4-47 Resultados de caracterização analítica por TGA-DSC da amostra PE_D42 (6) em atmosfera de ar e em atmosfera de azoto (espuma NOK em envelhecimento seco)

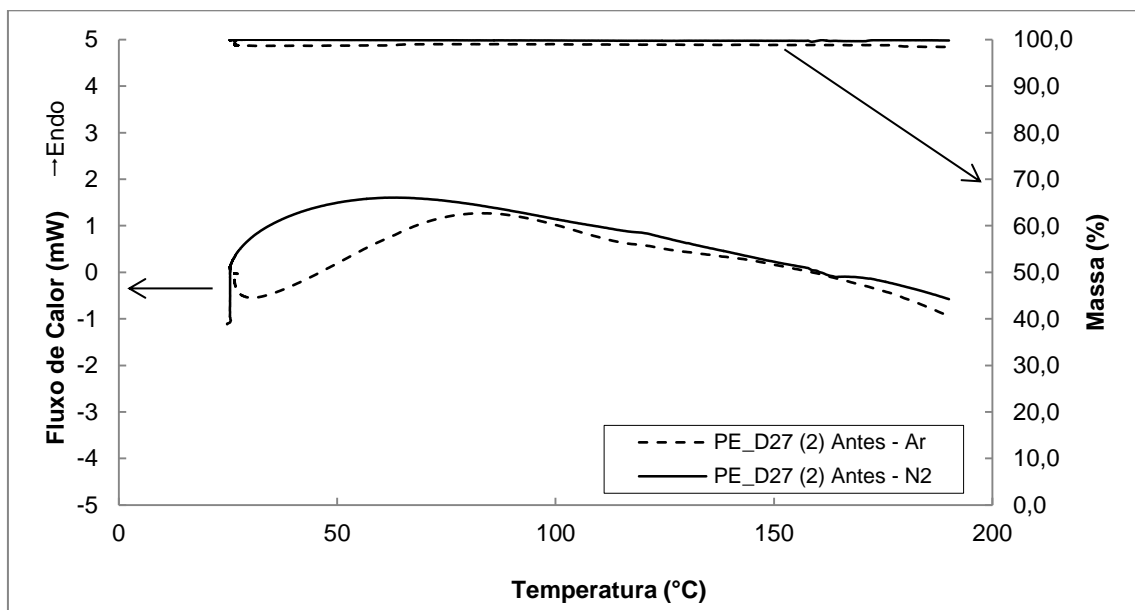


Figura 4-48 Resultados de caracterização analítica por TGA-DSC da amostra PE_D27 (2) em atmosfera de ar e em atmosfera de azoto (espuma NOK em envelhecimento seco)

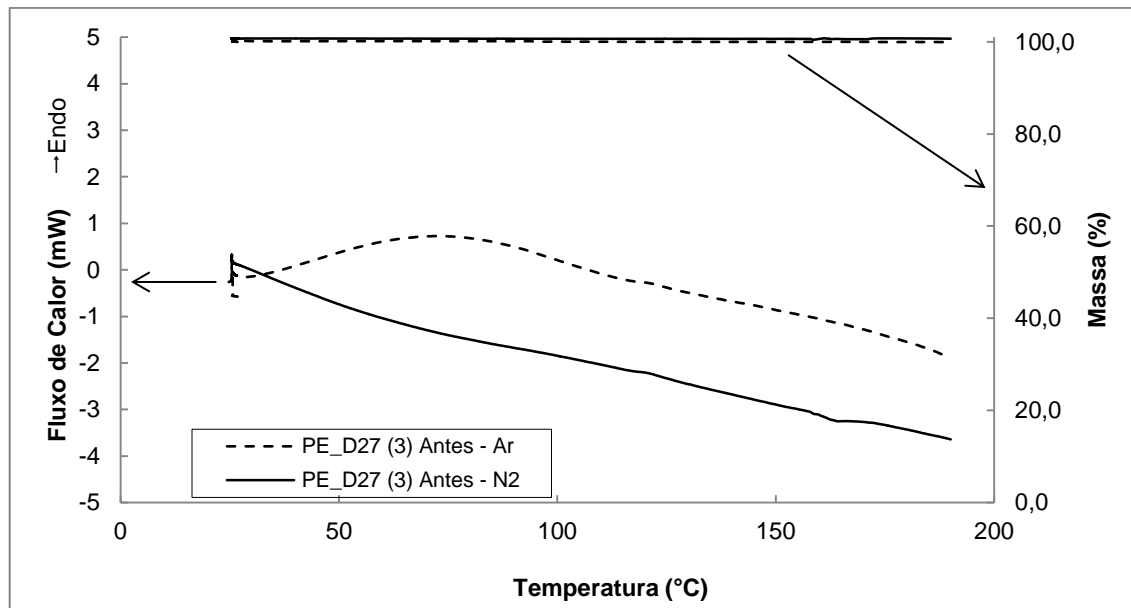


Figura 4-49 Resultados de caracterização analítica por TGA-DSC da amostra PE_D27 (3) em atmosfera de ar e em atmosfera de azoto (espuma OK em envelhecimento seco)

Assim, na tentativa de se estabelecer uma relação entre os dados de TGA-DSC e os de DMA, representou-se as curvas de fluxo de calor obtidas por TGA-DSC e as curvas de $Tan \delta$ obtidas por DMA. Como apenas se submeteu a TGA-DSC as amostras no seu estado normal, também se compara apenas estes resultados com as $Tan \delta$ de amostras das mesmas espumas também no seu estado normal.

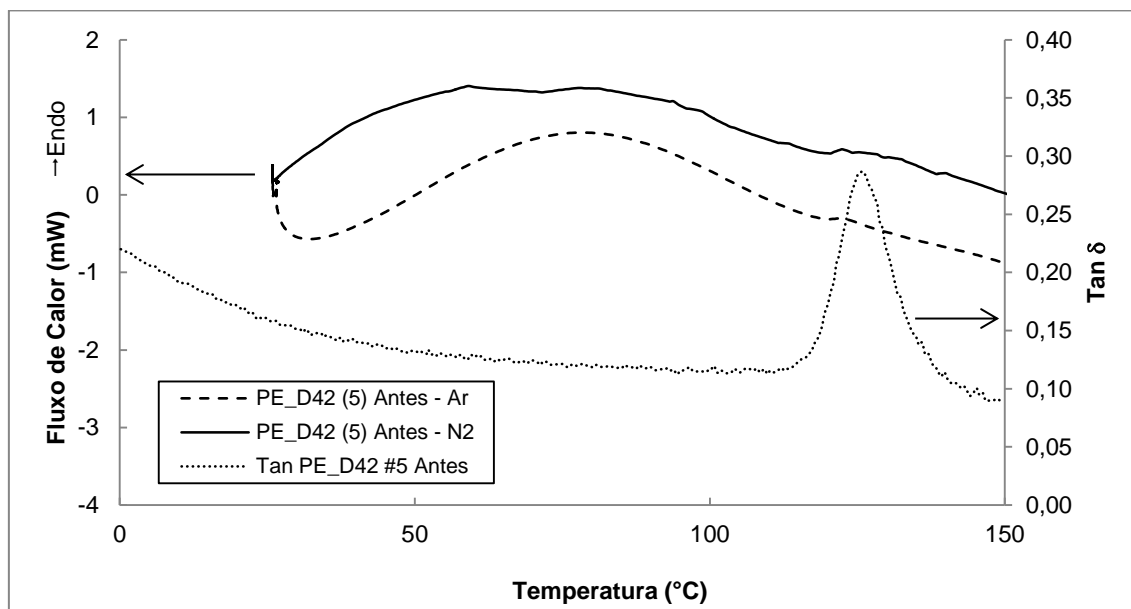


Figura 4-50 Comparação do fluxo de calor (por DSC) com $Tan \delta$ (por DMA) na espuma PE_D42, formulação

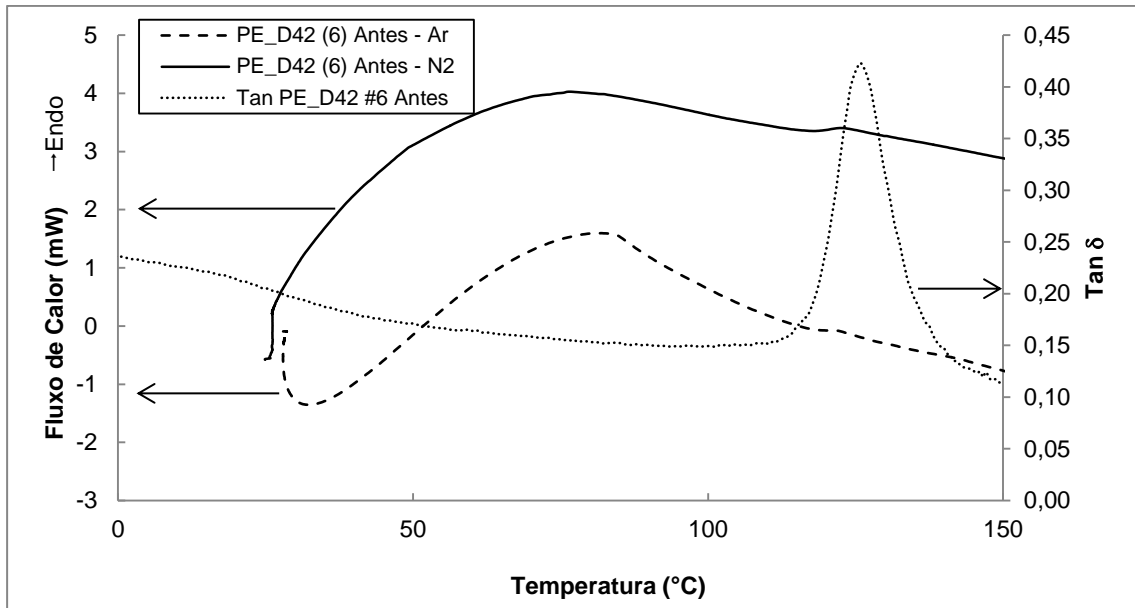


Figura 4-51 Comparação do fluxo de calor (por DSC) com Tan δ (por DMA) na espuma PE_D42, formulação 6

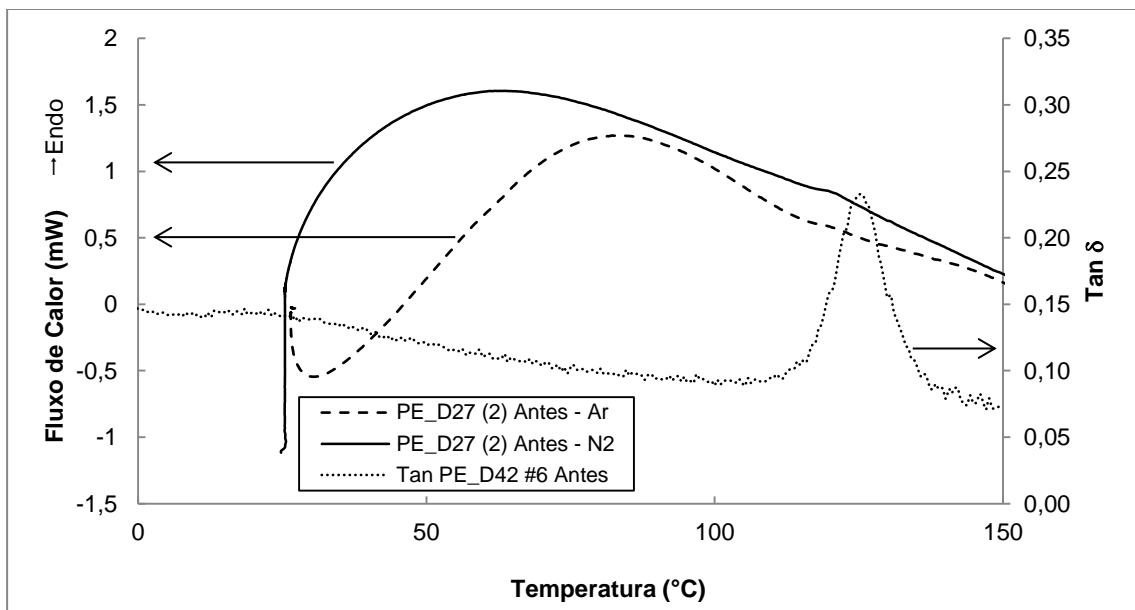


Figura 4-52 Comparação do fluxo de calor (por DSC) com Tan δ (por DMA) na espuma PE_D27, formulação 2

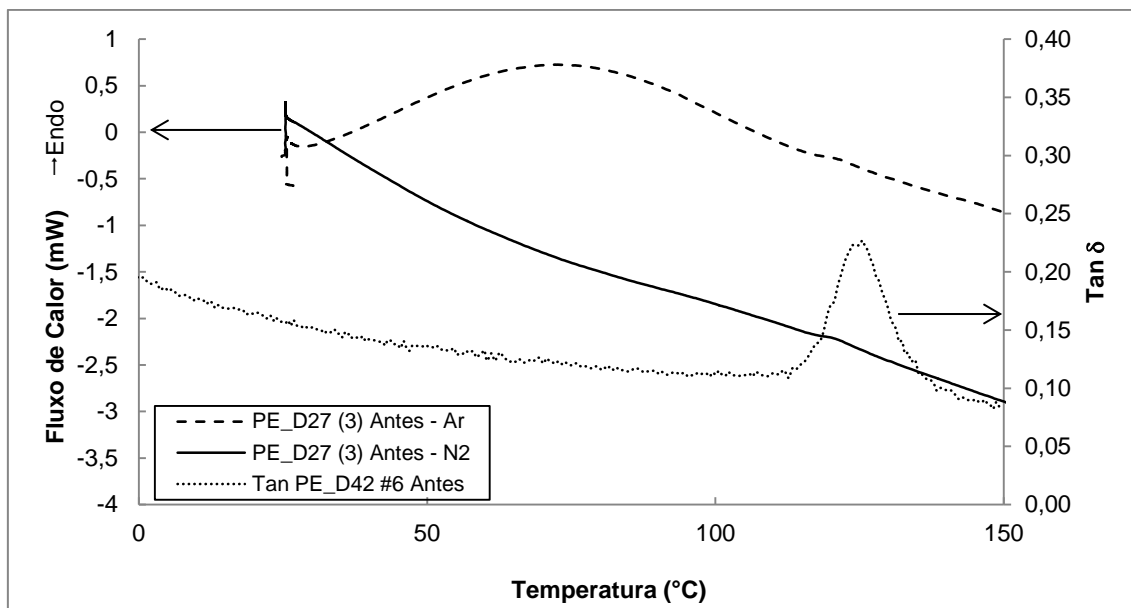


Figura 4-53 Comparação do fluxo de calor (por DSC) com Tan δ (por DMA) na espuma PE_D27, formulação 2

De um modo geral, aquilo que se deteta é que para temperaturas próximas dos 120-130 °C existe um pico bem identificável nas curvas Tan δ das várias amostras. Simultaneamente, parecem existir uns ligeiros patamares nas curvas de fluxo de calor registadas por TGA-DSC a uma temperatura aproximada (ligeiramente mais baixa).

Para confirmação destes resultados, submeteu-se amostras das mesmas espumas a ensaios de DSC isolado, que permite obter resultados com maior sensibilidade e precisão. Uma vez que as propriedades medidas pela técnica de DMA e pela técnica de DSC são diferentes, é natural que existam diferenças nas gamas de temperaturas a que certos fenómenos possam ser identificáveis entre DMA e DSC (a análise através de DMA está associada a propriedades mecânicas enquanto que a técnica de caracterização de DSC é referente a diferenças de calor).

Dos ensaios realizados por DMA em espumas com e sem SAN conseguiu-se identificar que o pico que aparece no DMA a cerca de 120 °C corresponde à temperatura de transição vítrea desse copolímero. No DSC, que é menos sensível do que o DMA, a temperatura de transição vítrea do copolímero de SAN, deverá corresponder não a um pico mas a um degrau que corresponde a uma mudança da capacidade calorífica do material. Numa primeira análise, pensa-se que o DMA e o DSC estarão a detetar o mesmo fenómeno e que será a temperatura de transição vítrea do copolímero SAN presente nos segmentos flexíveis do poliuretano. Pretende confirmar-se esta informação através da calorimetria diferencial de varrimento.

4.1.7 Análise por calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

De forma semelhante ao considerado na análise TGA-DSC, os resultados da técnica de caracterização DSC utilizada isoladamente seguem o mesmo sentido, isto é, o sentido endotérmico é para cima.

Da análise dos resultados obtidos não é possível retirar conclusões importantes quanto à ocorrência de quaisquer fenômenos na gama de temperaturas estudadas para os envelhecimentos secos.

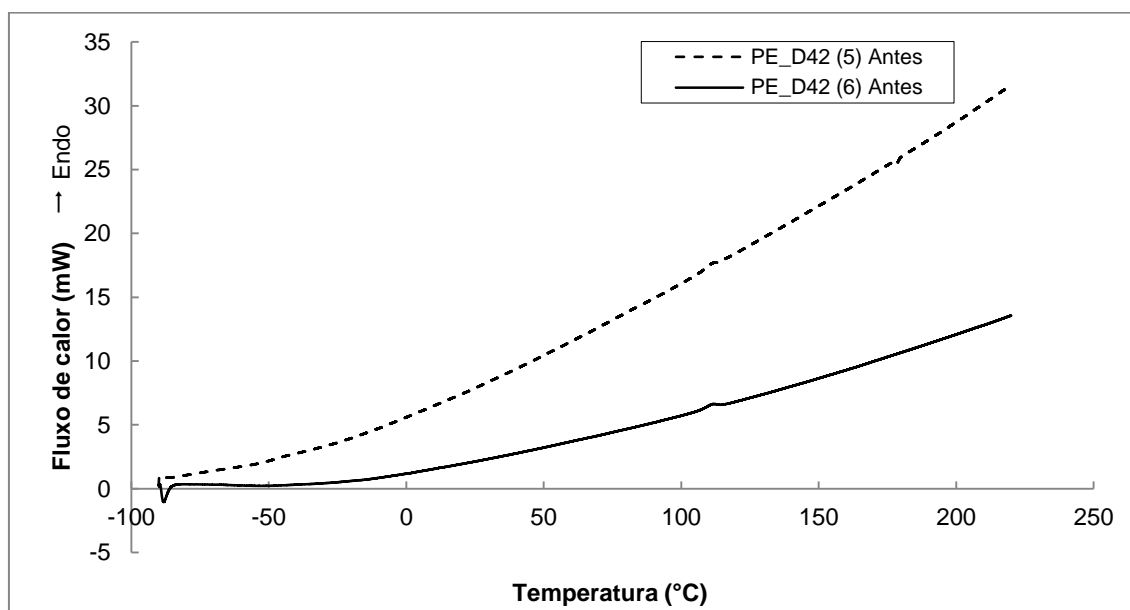


Figura 4-54 Resultados de DSC em atmosfera de ar de duas amostras de espuma PE_D42 preparadas à escala laboratorial de alta pressão

Próximo dos 110 °C encontram-se, para ambas as amostras, uns ligeiros picos endotérmicos, mas que poderão não ter significado, pela sua dimensão tão pequena. A única informação que é possível retirar com maior certeza é que estes picos não correspondem a uma termo-oxidação, visto os fenômenos de oxidação dão origem a picos exotérmicos, devendo além disso aparecer apenas em atmosfera com oxigénio. Permanece assim a dúvida quanto à ocorrência efetiva de termo-oxidação nas espumas submetidas a envelhecimento seco. Provavelmente ocorre em muito pequena extensão e lentamente à temperatura ambiente.

4.1.8 Tempo de indução de oxidação (OIT)

Devido às dúvidas quanto à ocorrência efetiva de termo-oxidação nas espumas de poliuretano decorrentes dos resultados das técnicas de caracterização analítica já discutidos, considerou-se pertinente a realização da técnica de OIT. Esta técnica permite identificar a ocorrência de reações que impliquem a libertação de calor em atmosfera oxidativa.

De forma a adaptar o procedimento para as amostras de espuma a estudar, estipulou-se a realização de algumas tentativas de combinação de temperatura e tempo de duração do teste. Esperava-se encontrar um compromisso entre estes parâmetros que permitisse encontrar um pico exotérmico correspondente à termo-oxidação que se pensa que ocorre.

Começou-se pela temperatura de 150 °C, sendo que se subiu para os 170 °C, uma vez que não se encontrou nenhuma variação de entalpia ao longo das duas horas. Também para esta temperatura de 170 °C não houve alteração de entalpia durante o tempo de exposição a essa temperatura (experimentou-se deixar a amostra em teste durante 2 horas e, de seguida, por 6 horas).

Uma vez que nos casos acima identificados não se observou o aparecimento de nenhum pico (Figura 4-55 e Figura 4-56), continuou-se a aumentar a temperatura de análise, sendo que aos 220 °C foi possível obter um pico após 20 minutos (Figura 4-57).

O facto de ser necessário utilizar uma temperatura de análise do OIT bastante superior àquela à qual ocorre o envelhecimento seco (140 °C), confirma o facto de o envelhecimento seco ser um teste de qualidade com uma forte componente cinética, não sendo possível simular os fenómenos que ocorrem no material durante esse método de ensaio pelas técnicas de caracterização analítica empregues como por exemplo DSC ou TGA-DSC, pois nestes casos as amostras não estão sujeitas à temperatura durante tempo suficiente para que ocorram alterações. Esta poderá ser a justificação para o facto de não se encontrarem evidências da ocorrência de termo-oxidação em envelhecimentos secos nas técnicas de caracterização empregues.

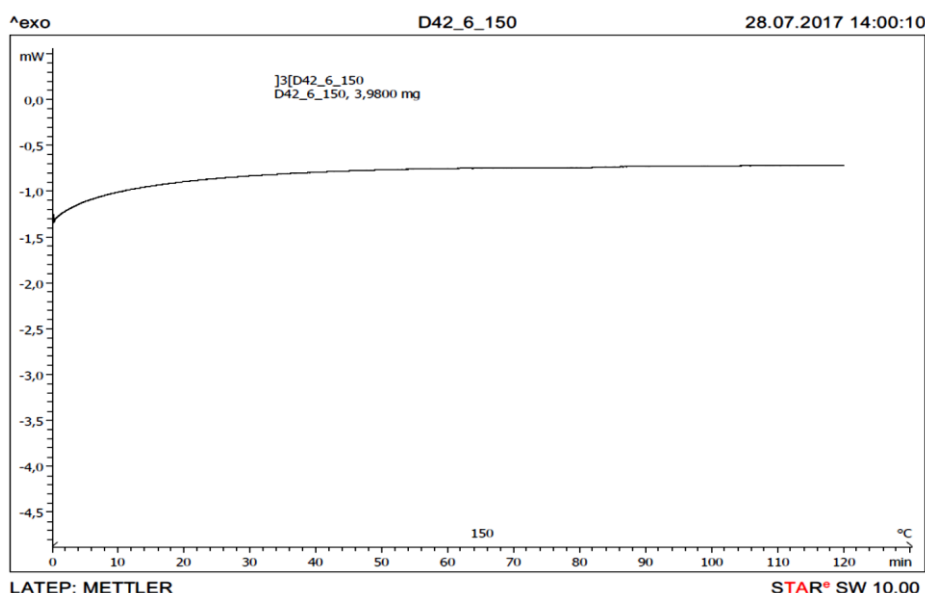


Figura 4-55 Resultado de método de OIT aplicado a uma amostra PE_D42 (6), de escala piloto alta pressão, a 150 °C durante 2 horas

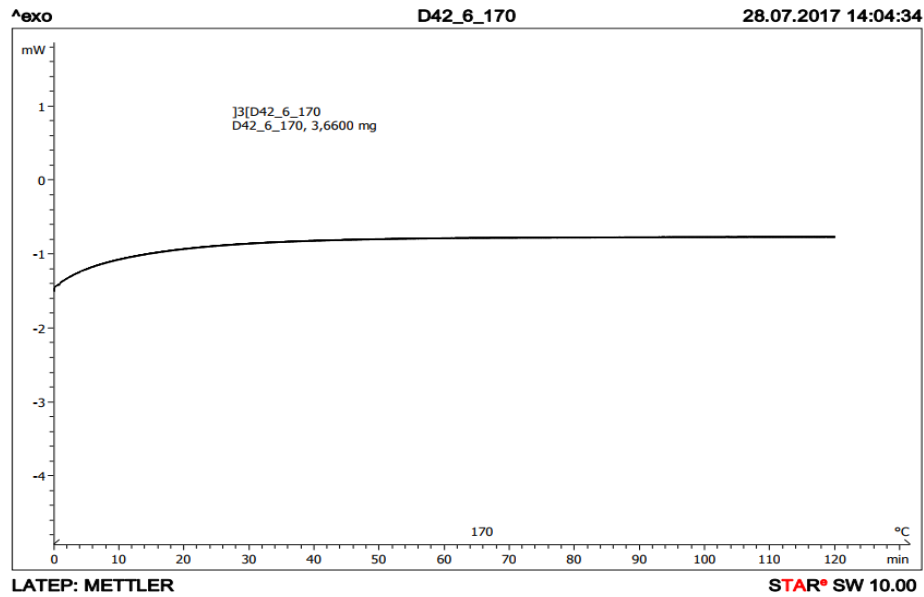


Figura 4-56 Resultado de método de OIT aplicado a uma amostra PE_D42 (6), de escala piloto alta pressão, a 150 °C durante 2 horas

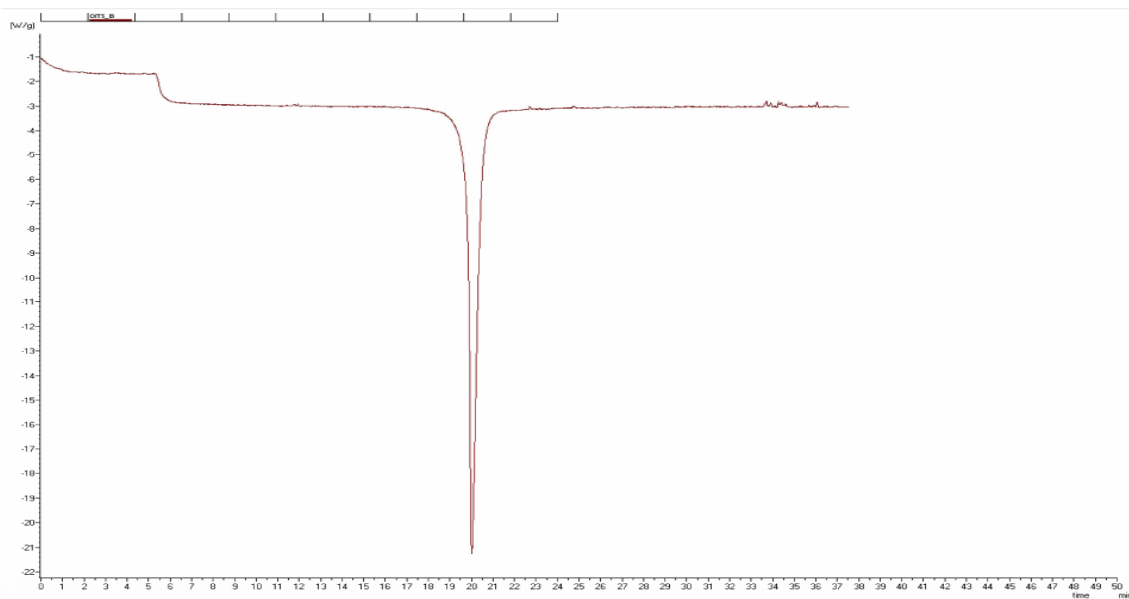


Figura 4-57 Resultado de método de OIT aplicado a uma amostra PE_D42 5 a 220 °C durante 50 minutos

Por outro lado, esclareceu-se com a realização de um teste de OIT também a 220 °C mas em atmosfera inerte que, para esse caso, não se regista qualquer pico em 2 horas de teste (Figura 4-58). Como tal, confirma-se que o pico que ocorre em atmosfera de ar estará ligado à oxidação, uma vez que em atmosfera inerte a ocorrência de tal pico não se verifica.

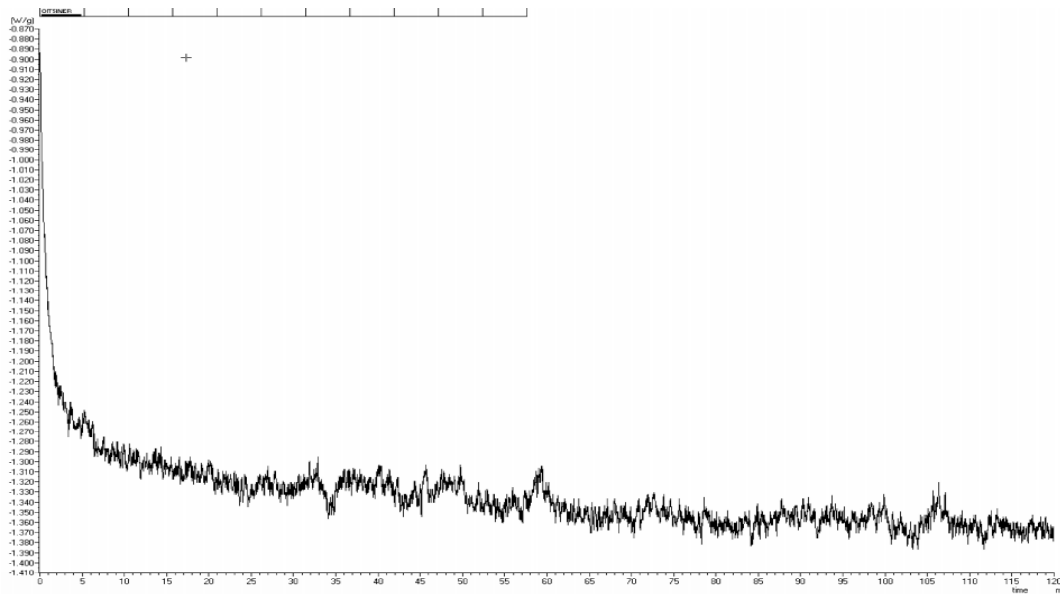


Figura 4-58 Resultado de método de OIT aplicado a uma amostra PE_D42 5 a 220 °C durante 2 horas, em atmosfera de azoto (inerte)

Os testes de OIT foram realizados em 6 réplicas, divididas por duas sessões, estando os resultados médios de tempos de indução obtidos na Tabela 4-40. Como se pode observar pela análise da tabela, as espumas que tinham evidenciado uma menor durabilidade em envelhecimento seco, demonstraram neste teste ter tempos de indução da oxidação superiores, isto é, demoram mais tempo a começar a oxidação do que as formulações OK. Tendo em conta estes dados, pode concluir-se que o fenómeno que predomina na perda de dureza das espumas provocada pelo envelhecimento apenas pela ação da temperatura (envelhecimento seco), não será a termo-oxidação, mas antes outro tipo de ataque à estrutura polimérica.

Tabela 4-40 Resultados médios dos ensaios de OIT

Referência	Formulação	Média OIT
PE_D42	5 (OK em envelhecimento seco)	21,8
	6 (NOK em envelhecimento seco)	28,9
PE_D27	2 (NOK em envelhecimento seco)	25,0 / Sem pico
	3 (OK em envelhecimento seco)	25,0

4.1.9 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Com vista à análise das alterações impostas pelos métodos de envelhecimento a que foram submetidas as espumas em estudo no presente projeto, aplicou-se a técnica de caracterização de microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Pretende-se determinar quais as mudanças ao nível da estrutura morfológica da espuma, isto é, da sua estrutura celular.

Na Tabela 4-41, encontram-se imagens de SEM das amostras selecionadas para este estudo (OK e NOK de envelhecimentos seco e húmido, das espumas PE_D42, PE_D27 e PES).

Tendo em conta as espumas poliéter de massas específicas 42 e 27 kg/m³, identifica-se que a estrutura celular da espuma é um pouco irregular. Pelo contrário, a estrutura celular das espumas de base poliéster é mais regular e com células com geometria muito aproximada a circunferências, em corte horizontal. As espumas de base poliéster estudadas também têm forma circular, porém a sua geometria não é tão perfeita quanto o observado nas espumas poliéster. Este facto está relacionado com a maior viscosidade do sistema poliéster na fase inicial da reação, que permite uma maior estabilidade da estrutura celular [88].

Comparando as espumas poliéter de massa específica 42 kg/m³ com a espuma poliéster (com a mesma massa específica) em estado normal, constata-se que esta última, na sua generalidade, possui células de menor diâmetro, e grande área de contacto entre células. Também é possível observar que tem uma maior quantidade de membranas intactas ou apenas semiabertas (não totalmente rompidas), e portanto é uma espuma com menor permeabilidade ao ar.

Por outro lado, observando as microfotografias das espumas poliéter em estado normal, é fácil identificar, pelas fotografias com menor ampliação (30x), que a espuma de massa específica 27 kg/m³ é uma espuma com menor número de células por centímetro, uma vez que as suas células são maiores que as das espumas de massa específica 42 kg/m³. Também é uma espuma de maior permeabilidade ao ar, visto que o número de membranas rompidas é muito maior relativamente às membranas rompidas nas espumas com massa específica superior.

O brilho das espumas, resultado da reflexão da luz, está também relacionado com o número de membranas rompidas [89]. Consequentemente, as espumas poliéster têm maior brilho que as poliéter, devido a que normalmente têm um maior número de membranas das células intactas e portanto uma permeabilidade ao ar mais reduzida.

A nível de resultados de envelhecimento seco, não são observáveis diferenças significativas a nível estrutural entre o estado normal da espuma e o estado envelhecido. De forma mais concreta, considerando as fotografias recolhidas a uma ampliação de 1000x, a maior conclusão que é possível obter é que as estruturas e membranas da espuma apresentam-se densas e sem evidências de estarem danificadas estruturalmente. Esta é uma configuração que se mantém para todas as espumas estudadas.

Os resultados considerados mais relevantes dos vários registos obtidos por SEM correspondem ao aparecimento de defeitos ao nível tanto das estruturas como das membranas das células, após ensaios de envelhecimento húmido. Mais concretamente, nas espumas de base poliéter, após envelhecimento húmido passam a ser aparentes alterações nas paredes celulares, caracterizadas como o aparecimento de várias zonas de desnível com curvatura côncava, com aspeto de góticulas.

Esta alteração na configuração pode dizer respeito a gotas de água provenientes da humidade a que os provetes são sujeitos durante a realização do método de envelhecimento húmido que se alojam na superfície da estrutura tridimensional da espuma, sendo que essa água ataca estruturalmente o polímero, que perde resistência e tende a deformar-se, ficando, depois de seco, impedido de recuperar a sua forma inicial. Este efeito é visível principalmente nas espumas PE_D42. Nas espumas PE_D27, esta espécie de marcas de gotículas aparece em menor número, mas com maior tamanho. É ainda importante referir que, de entre as espumas de massa específica 27 kg/m^3 , estes defeitos não aparecem de forma tão vincada na amostra referente à formulação 7 em escala laboratorial da espuma PE_D27, que foi a que melhor resistência à hidrólise evidenciou em relação aos resultados de propriedades mecânicas determinadas após o ensaio de envelhecimento húmido. Apesar disso, com as espumas produzidas à escala piloto os referidos defeitos são mais evidentes.

Similarmente, também se identifica, ainda que de forma mais rara, a presença de algumas concavidades na superfície da estrutura polimérica na formulação 7 da espuma poliéster PES após envelhecimento húmido. Esta é a espuma poliéster estudada com pior comportamento em envelhecimento húmido, pelo que, comparando com os dados recolhidos para as espumas poliéter, era expectável que também esta espuma apresentasse os referidos defeitos na sua superfície, até porque as espumas poliéster têm, na sua generalidade, uma pior resistência a fenómenos de hidrólise do que as espumas poliéter. Isto parece indicar que, no caso das espumas poliéster, o seu muito pior comportamento está relacionado com a cadeia polimérica e a quebra de ligações ocorre a nível molecular. No caso de poliéter, nos envelhecimentos húmidos poderão estar a ocorrer alterações ao nível polimérico, simultaneamente com alterações ao nível da estrutura celular da espuma [43].

De acordo com as observações presentes no estudo de Sonnenschein, M. *et al* [90], espumas com menor resistência a fenómenos de envelhecimento em meio húmido podem passar a apresentar uma estrutura de segmentos rígidos menos definida, com aspeto de gotas. Além disso, identificam o aparecimento daquilo que referem como “bolas de ureia”. Já no estudo de Pellizzi *et al* [43], após envelhecimento húmido identificam-se alterações na estrutura do polímero semelhantes às encontradas neste projeto. Para os autores do referido estudo, essas variações são impostas pela eliminação do ácido adípico da matriz polimérica.

Nas amostras de espuma à escala piloto, encontram-se as mesmas questões que à escala laboratorial. Nas amostras de escala piloto, no entanto, nota-se um aumento do tamanho de célula relativamente às amostras laboratoriais. Além disso, no caso dos envelhecimentos húmidos, as marcas que já se identificavam nas amostras laboratoriais, à escala piloto são identificáveis a ampliações menores. É difícil verificar diferenças ao nível da quantidade e tamanho dos defeitos do tipo concavidades entre as espumas com melhor e pior comportamento no envelhecimento húmido, pelo que por si não podem explicar os diferentes comportamentos entre as formulações OK e NOK.

Tabela 4-41 Imagens das amostras estudadas recolhidas por SEM, no estado normal, após envelhecimento seco e após envelhecimento húmido

	PE_D42			PE_D27			PES	
	5	6	7	2	3	7	1	7
Estado normal Escala Laboratorial 30x								
Estado normal Escala Piloto 30x								
Estado normal Escala Laboratorial 200x								
Env. Seco Escala Laboratorial 200x								
Env. Seco Escala Laboratorial 1000x								
Env. Húmido Escala Laboratorial (1000x: exceto PES 1: 500x)								

4.2 Otimização de formulação base poliéter com recurso ao planeamento de experiências (DOE)

Como referido no subcapítulo 3.1.2, recorreu-se ao DOE com vista à otimização da formulação PE_D42 face aos envelhecimentos húmidos (em autoclave e em estufa) e ao envelhecimento seco, tendo-se estipulado a variação dos parâmetros indicados na Tabela 3-5.

A Tabela 4-42 é a tabela gerada no JMP® e consiste nos ensaios laboratoriais a realizar, correspondendo ao que se considerou a “primeira iteração”. Com os dados obtidos, poderá analisar-se quais os efeitos mais significativos, isto é, que mais contribuem para determinadas “respostas” (variáveis de saída que, neste caso, são variações nas propriedades físicas ou mecânicas após ensaios de envelhecimento seco e húmido).

Tabela 4-42 Indicação dos ensaios a realizar com base no DOE gerado através do *software* JMP®

Ensaio	Fatores a variar na formulação				
	F1	F2	F3	F4	F5
1	0	115	0	60	0
2	0	115	15	60	5
3	0,5	110	7,5	60	2,5
4	0,5	115	15	100	5
5	0,5	115	0	100	0
6	1	115	0	60	5
7	0	110	15	100	5
8	0	110	0	80	2,5
9	1	115	15	60	0
10	1	115	7,5	80	2,5
11	1	105	0	100	5
12	0	105	0	60	5
13	0,5	110	7,5	80	5
14	0	105	15	60	0
15	0	115	7,5	100	5
16	1	105	0	80	0
17	1	110	15	100	0
18	0	105	7,5	100	0
19	1	105	15	60	5
20	0	115	15	80	0
21	0,5	105	15	80	2,5

Adicionalmente, consideraram-se os ensaios #1 a #7 realizados na mesma referência PE_D42 (apresentados na secção 3.1.1) e foram acrescentados a estes dados, constituindo os ensaios 22 a 28.

Tabela 4-43 Transposição dos ensaios realizados na parte laboratorial de envelhecimentos húmidos e secos na espuma base PE_D42 para o JMP®

Ensaio	Fatores a variar na formulação				
	F1	F2	F3	F4	F5
22	1	110	0	60	5
23	0	110	0	60	5
24	1	105	0	60	5
25	1	115	0	60	5
26	1	110	15	60	5
27	1	110	0	100	5
28	1	110	0	60	0

Após a realização dos vários ensaios correspondentes à primeira iteração, procedeu-se à caracterização das propriedades físicas/mecânicas das espumas produzidas, tendo-se considerado para efeitos de otimização de comportamento face a ensaios de envelhecimentos, as variáveis de saída (“variáveis de resposta”, de acordo com os termos utilizados no DOE) e os respetivos limites apresentados na Tabela 4-44.

Tabela 4-44 Descrição das propriedades (variáveis de saída) estudadas no DOE no *software* JMP®

Descrição propriedade em estudo	Nome da variável no JMP	Objetivo	Limite a considerar
Perda de dureza após envelhecimento húmido em autoclave	DDurAutocl	Minimizar	Máx 50%
Perda de tração após envelhecimento húmido em autoclave	DTraçAutocl	Minimizar	Máx 40%
Perda de alongamento à rutura após envelhecimento húmido em autoclave	DAlongAutocl	Minimizar	Máx 5%
Perda de dureza após envelhecimento húmido em estufa	DDurHidrol	Minimizar	Máx 20%
Ganho de massa após envelhecimento húmido em estufa	DMassaHidrol	Minimizar	-
Perda de dureza após envelhecimento seco	DDurSeco	Minimizar	Máx 20%
Perda de tração após envelhecimento seco	DTraçSeco	Minimizar	Máx 30%
Perda de alongamento à rutura após envelhecimento seco	DAlongSeco	Minimizar	Máx 30%

Em alguns dos casos, não foi possível caracterizar as espumas devido à formulação testada ter originado defeitos, como fendas, em alguns casos graves, e que não permitiram ter espumas conformes. Noutros casos, apesar de alguns defeitos ou fendas de dimensão mais reduzida, foi possível caracterizar algumas propriedades, mas não todas ou não com todas as 3 repetições pretendidas.

Apesar disso, e para ser possível que o programa gerasse um primeiro modelo de previsão e otimização de propriedades, considerou-se que para os ensaios em que não era possível obter quaisquer propriedades, estas tomariam o valor de 1,5 vezes o pior resultado obtido nos restantes

ensaios. Nos ensaios em que foi possível tirar alguns mas não todos os provetes necessários à caracterização por ocorrência de defeitos de menor ordem, considerou-se que para as propriedades em falta se utilizava 1 vez o valor máximo de variação obtido para determinada propriedade no total dos valores médios registados.

Após a inserção dos dados obtidos no *software*, fez-se correr o modelo com as opções assinaladas na Figura 4-59.

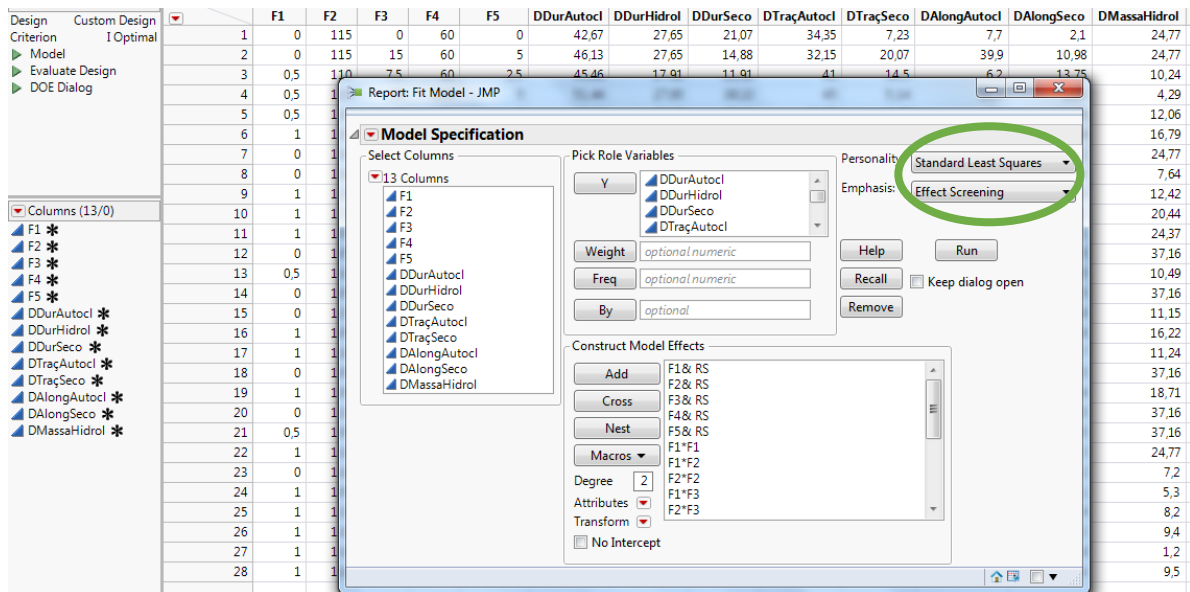


Figura 4-59 Esquema das opções utilizadas no JMP® para obter um primeiro ajuste aos resultados obtidos após realização dos ensaios estipulados

Após esta primeira corrida para ajuste do modelo com os dados relativos aos ensaios correspondentes à primeira iteração do processo de DOE, por existirem muitos efeitos e interações entre fatores associados, não é possível retirar conclusões muito efetivas do que realmente acontece uma vez que o modelo em si ainda não está otimizado. Assim, foi necessário analisar os resultados fazendo um varrimento aos dados obtidos para selecionar os efeitos que mais contribuem para uma melhor resposta em termos de formulação e que permitem obter as melhores propriedades finais após envelhecimentos.

Pela análise da Figura 4-60, é possível comprovar que, devido ao facto de o modelo estar a considerar todos os efeitos e interações entre efeitos, não há uma significância muito forte de nenhum deles. Esta importância relativa entre efeitos pode ser analisada pelo valor-p (“PValue”) associado a cada efeito, que deve ser inferior a 0,05 para que seja considerado significativo para o modelo.

Através destes primeiros resultados, os efeitos mais importantes parecem ser o valor de F1 e de F2.

Effect Summary

Source	LogWorth		PValue
F1(0,1)	2,415		0,00385
F2(105,115)	2,099		0,00796
F1*F3	1,851		0,01410
F1*F2	1,505		0,03127
F2*F5	1,442		0,03612
F3(0,15)	1,410		0,03892
F2*F2	1,272		0,05342
F4(60,100)	0,883		0,13105
F5(0,5)	0,833		0,14683
F3*F4	0,736		0,18360
F4*F5	0,669		0,21411
F2*F4	0,669		0,21453
F4*F4	0,650		0,22400
F3*F3	0,637		0,23045
F3*F5	0,628		0,23546
F1*F5	0,510		0,30910
F5*F5	0,391		0,40628
F1*F1	0,370		0,42623
F2*F3	0,294		0,50800
F1*F4	0,292		0,51033

Figura 4-60 Sumário de todos os efeitos envolvidos no modelo inicial gerado pelo JMP® e dos seus valores-p (*PValue*) após a 1ª iteração

Para uma melhor análise dos resultados, eliminaram-se os efeitos menos significativos, ficando uma análise apenas com os efeitos mais importantes, apresentados na Figura 4-61.

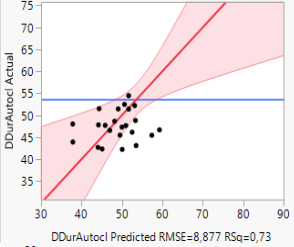
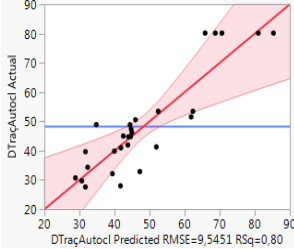
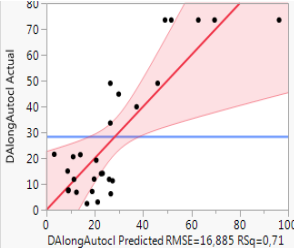
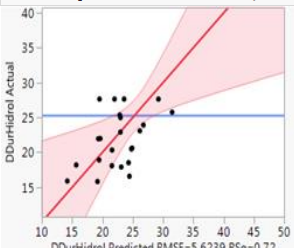
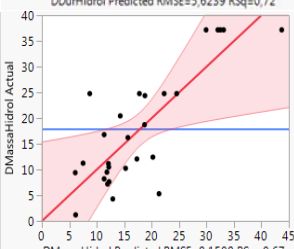
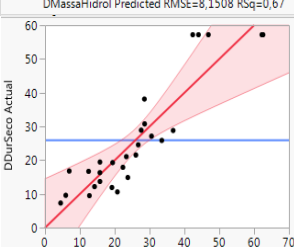
Effect Summary

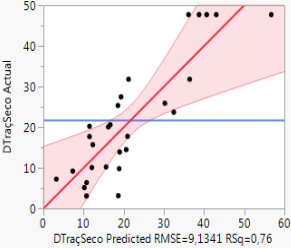
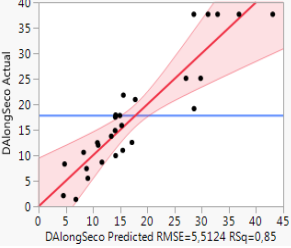
Source	LogWorth		PValue
F1(0,1)	4,269		0,00005
F2(105,115)	4,230		0,00006
F1*F3	3,428		0,00037
F1*F2	2,725		0,00188
F2*F5	2,485		0,00327
F2*F2	1,998		0,01005
F3(0,15)	1,935		0,01162
F4(60,100)	1,454		0,03520
F5(0,5)	1,215		0,06097
F3*F5	1,199		0,06327

Figura 4-61 Sumário dos efeitos mais importantes para o modelo de ajuste gerado pelo JMP® e dos seus valores-p (*PValue*) após a 1ª iteração

Podem considerar-se que neste momento da análise o modelo já é significativo para cada uma das respostas consideradas, de acordo com o compilado na Tabela 4-45, uma vez que têm valores-p associados ao ajuste inferiores a 0,05 e coeficientes de correlação R² elevados. Apresentam-se também assinalados para cada resposta individualmente quais os efeitos mais significativos, isto é, que mais contribuem para alterações nessa resposta.

Tabela 4-45 Sumário dos resultados da análise estatística dos modelos associados a cada uma das variáveis de resposta após a 1ª iteração

Variável de Resposta	Valor real vs Valor previsto	Validade do modelo (Valor-p do modelo)	Parâmetros significativos (Valor-p do parâmetro)
DDurAutocl		Válido (0,0206)	F1 (0,0023) F2 (0,0129) F2 x F2 (0,0350) F1 x F2 (0,0457)
DTraçAutocl		Válido (0,0030)	F2 (0,0001) F1 (0,0023) F3 (0,0170) F4 (0,0352)
DAlongAutocl		Válido (0,0043)	F1 (0,0008) F2 (0,0151) F1 x F2 (0,0413)
DDurHidrol		Válido (0,0036)	F1 (0,0002)
DMassaHidrol		Válido (0,0116)	F1 (0,0039) F2 (0,0216) F2 x F2 (0,0353)
DDurSeco		Válido (<0,0001)	F1 (<0,0001) F2 x F2 (0,0082) F1 x F2 (0,0123) F3 (0,0292) F2 (0,0300)

Variável de Resposta	Valor real vs Valor previsto	Validade do modelo (Valor-p do modelo)	Parâmetros significativos (Valor-p do parâmetro)
DTraçSeco		Válido (0,0014)	F2 (0,0003) F1 (0,0043) F1 x F2 (0,0152) F3 (0,0245)
DAlongSeco		Válido (<0,0001)	F2 (<0,0001) F1 x F3 (0,0004) F1 (0,0007) F1 x F2 (0,0019) F2 x F5 (0,0033) F2x F2 (0,0100) F3 (0,0116)

Após a referida redução de efeitos e obtenção de um modelo significativo, foi possível fazer a análise dos resultados e, utilizando a representação dada na Figura 4-62 e a funcionalidade de maximização da função de *Desirability*, chega-se a um ponto ótimo, que corresponde à melhor conjugação de fatores em estudo para se obter as melhores propriedades nas variáveis de resposta. Esta função de *Desirability* resulta de uma ponderação entre as várias respostas envolvidas no estudo. Este ponto ótimo foi considerado para uma segunda iteração, assim como um conjunto de mais 5 pontos que se determinou, recorrendo à funcionalidade de *Contour Profiler*, permitirem maximizar algumas das propriedades duas a duas. Na Tabela 4-46 apresentam-se os pontos considerados para a segunda iteração, em que o ponto 29 corresponde ao ótimo retirado da análise da primeira iteração.

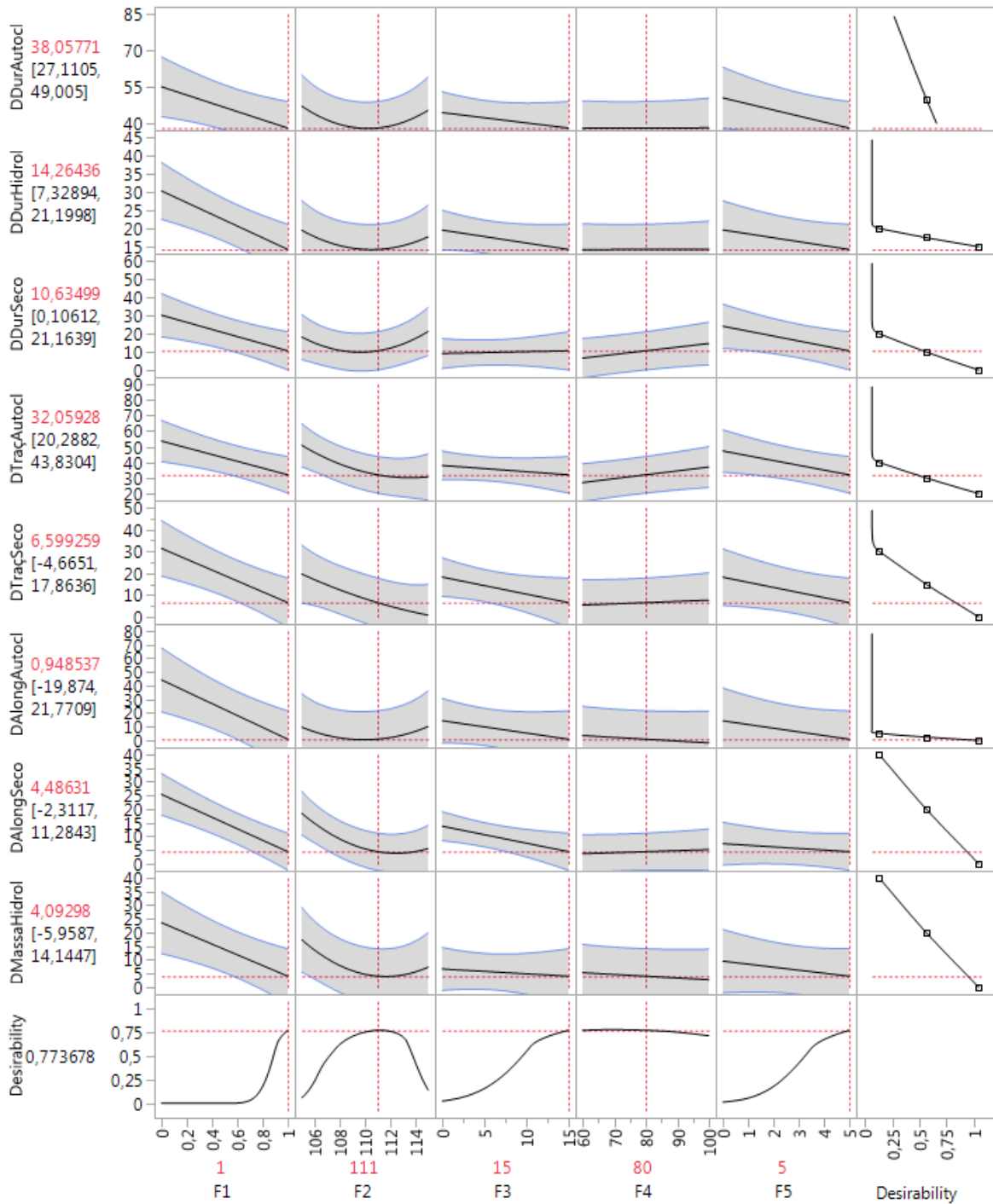


Figura 4-62 Representação gráfica da funcionalidade “Profiler” do JMP®, que representa a tendência de comportamento das variáveis de resposta em função dos fatores em estudo – resultados da 1ª iteração

Tabela 4-46 Pontos considerados para a segunda iteração

Ensaio	Fatores a variar na formulação				
	F1	F2	F3	F4	F5
29	1	111	15	80	5
30	0,4	110	6	70	3
31	1	108	5	80	2
32	0,6	114	14	80	4
33	0,8	111	4	80	3
34	0,7	110	8	90	3

Após produção destes ensaios, foram feitos os ensaios de envelhecimentos considerados, medidas as propriedades e acrescentados os dados no JMP®, de forma a correr novamente o modelo, para se confirmar se estes novos pontos melhoram efetivamente o modelo obtido da primeira iteração. Na Tabela 4-47, apresentam-se os resultados reais obtidos nos ensaios correspondentes à segunda iteração e os previstos pelo modelo de DOE (após a primeira iteração). Verifica-se que, na grande maioria dos casos, os resultados obtidos nos ensaios da segunda iteração se situam no intervalo previstos.

Com a introdução dos novos dados referentes aos ensaios da segunda iteração, obtém-se um novo ajuste do modelo aos dados constantes do DOE.

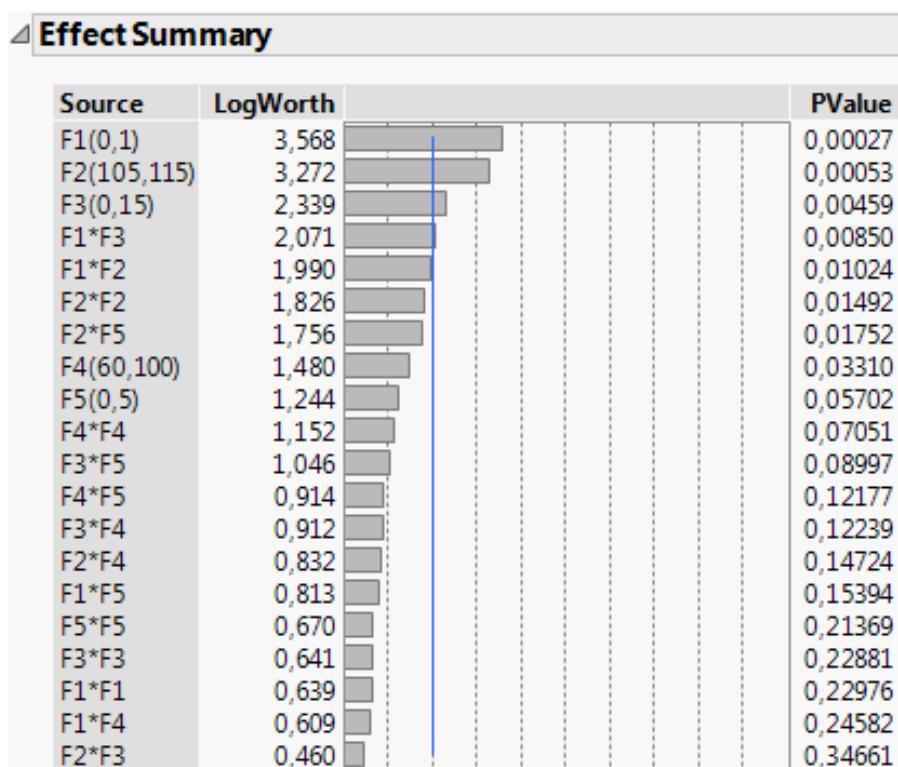


Figura 4-63 Sumário de todos os efeitos envolvidos no modelo inicial gerado pelo JMP® e dos seus valores-p (PValue) após a 2ª iteração

Tabela 4-47 Resultados dos ensaios correspondentes à 2ª iteração (resultados previstos vs reais)

Propriedades		Ensaio											
		#29		#30 ¹		#31		#32		#33		#34	
DDurSeco	Previsto	10,635		21,598		12,630		24,067		15,113		20,600	
	Mín Máx	0,106	21,164	15,489	27,708	5,538	19,721	17,319	30,815	9,054	21,172	14,074	27,127
	Real	8,154		13,318		11,806		11,794		17,845		18,741	
DTraçSeco	Previsto	6,599		21,235		17,356		12,735		15,974		19,540	
	Mín Máx	-4,665	17,864	14,699	27,712	9,769	24,942	5,516	19,954	9,492	22,456	12,557	26,522
	Real	28,536		22,414		22,964		15,086		23,247		27,475	
DAlongSeco	Previsto	4,486		14,082		10,552		11,638		11,054		12,706	
	Mín Máx	-2,312	11,284	10,138	18,027	5,973	15,130	7,281	15,994	7,142	14,965	8,492	16,920
	Real	26,193		15,596		19,971		4,311		16,609		21,644	
DDurAutocl	Previsto	38,058		49,963		43,198		49,029		44,169		46,646	
	Mín Máx	27,111	49,005	43,611	56,315	35,825	50,572	42,013	56,045	37,870	50,469	39,860	53,432
	Real	41,881		42,861		40,002		43,842		43,858		40,330	
DTRaçAutocl	Previsto	32,059		44,229		42,151		40,150		39,172		45,951	
	Mín Máx	20,288	43,830	37,399	51,060	34,223	50,079	32,606	47,694	32,399	45,946	38,655	53,248
	Real	49,450		43,450		45,650		44,650		40,650		47,350	
DAlongAutocl	Previsto	0,949		26,460		10,100		20,940		13,581		16,364	
	Mín Máx	-19,874	21,771	14,378	38,542	-3,925	24,124	7,595	34,285	1,600	25,563	3,457	29,272
	Real	22,200		5,026		10,750		1,000		3,900		15,400	
DDurHidrol	Previsto	14,264		23,821		17,896		22,662		19,378		20,808	
	Mín Máx	7,329	21,200	19,797	27,845	13,225	22,567	18,217	27,107	15,387	23,369	16,509	25,107
	Real	14,546		18,277		11,816		17,816		16,001		14,066	
DMassaHidrol	Previsto	4,093		14,626		10,014		13,389		9,274		10,636	
	Mín Máx	-5,959	14,145	8,793	20,458	3,243	16,784	6,947	19,831	3,490	15,058	4,405	16,867
	Real	13,859		45,155		11,395		32,405		15,208		12,466	

¹ A espuma apresentou uma fenda, mas foi possível retirar os provetes necessários para a caracterização das propriedades.

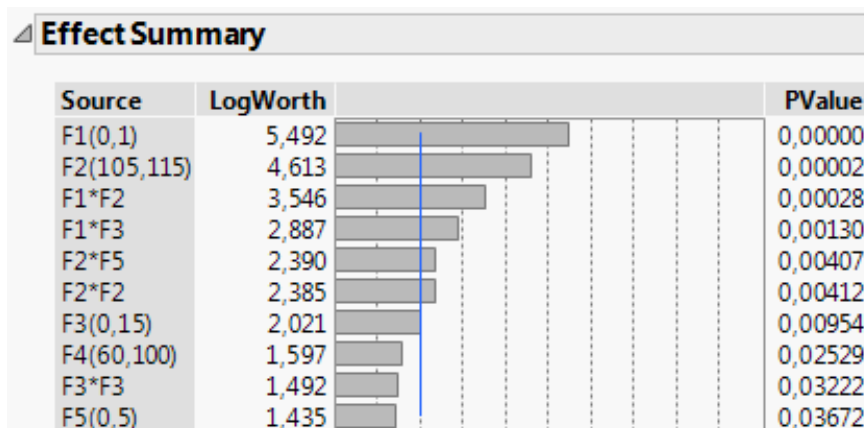


Figura 4-64 Sumário dos efeitos mais importantes para o modelo de ajuste gerado pelo JMP® e dos seus valores-p (*PValue*) após a 2ª iteração

Após a obtenção dos resultados totais, representados na Figura 4-63, procedeu-se novamente a uma eliminação dos efeitos menos significativos, que não têm valor para a análise de resultados. Assim, passa a considerar-se apenas as contribuições listadas na Figura 4-64.

Tendo em conta a Figura 4-64, confirma-se que após a realização dos ensaios relativos à segunda iteração e da introdução dos respetivos resultados, o modelo geral continua a considerar os efeitos F1 e F2 como os mais importantes, e que mais influenciam os resultados obtidos. Assim sendo, confirma-se que é com variações nestes parâmetros que se consegue provocar as alterações mais extensas na espuma produzida, sendo também estes os fatores mais importantes a adaptar para a obtenção de espumas que obedeçam aos requisitos são estipulados.

Da Figura 4-65 (representação após aplicação da funcionalidade de maximização de *Desirability*) é possível retirar a nova previsão de formulação ótima (relativamente aos fatores F1 a F5) que, após a adição dos dados resultantes da segunda iteração, permitiriam obter os melhores valores possíveis de propriedades após os ensaios de envelhecimentos acelerados (F1 = 1, F2 = 111,6; F3 = 9,6; F4 = 60; F5 = 5).

A Tabela 4-48 sumariza os resultados da análise estatística associada a cada uma das variáveis de resposta em estudo, após a realização da 2ª iteração deste processo de otimização.

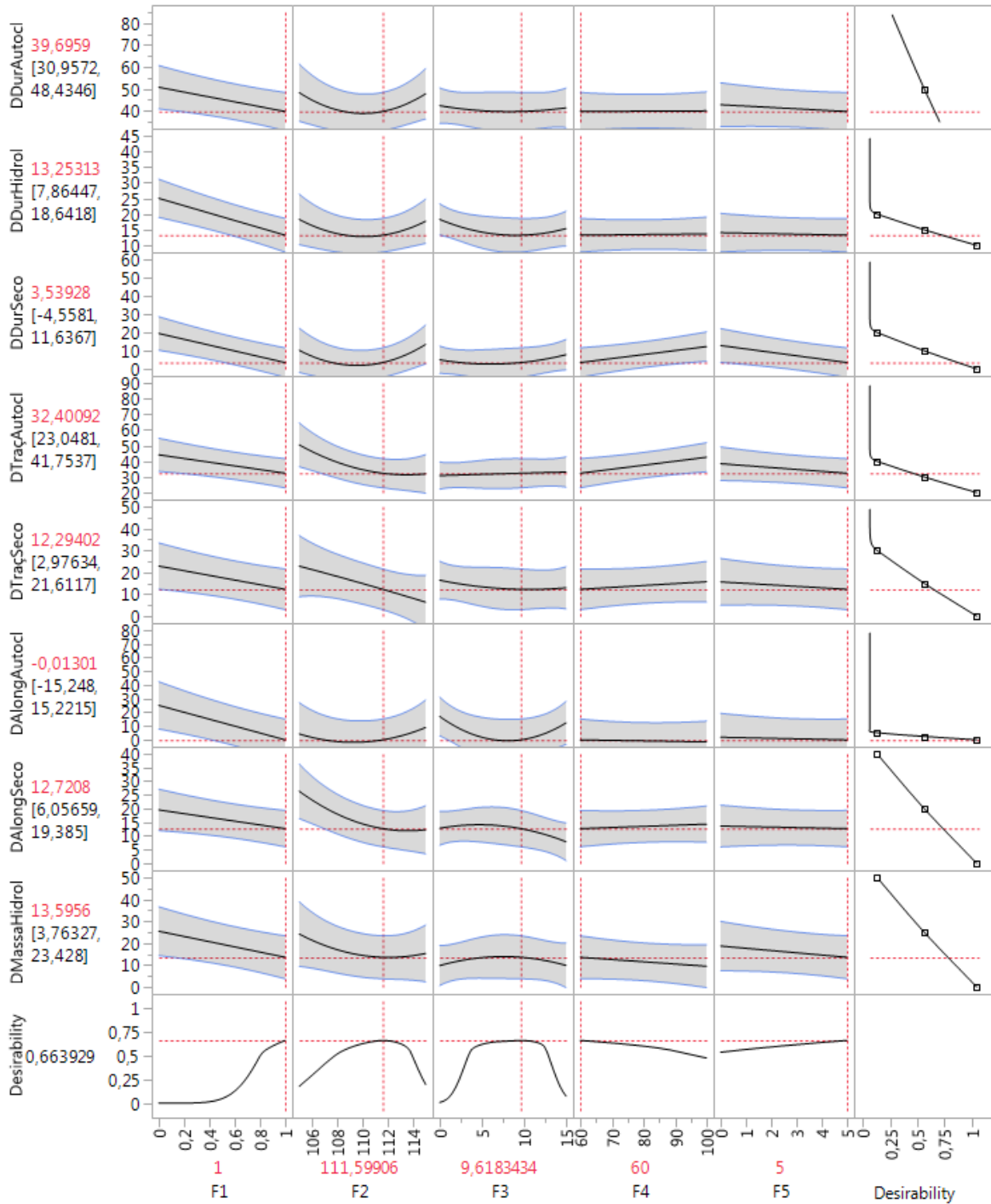
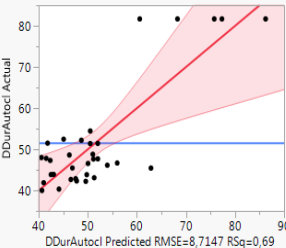
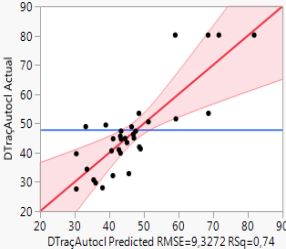
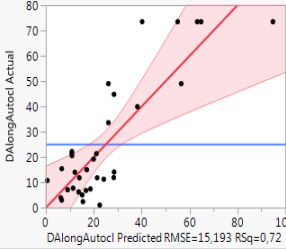
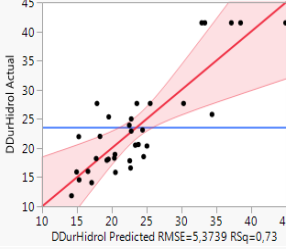
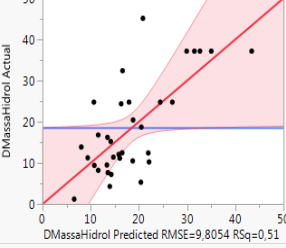
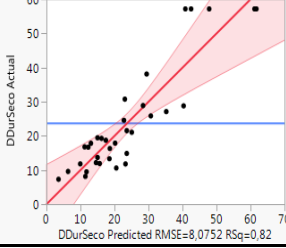
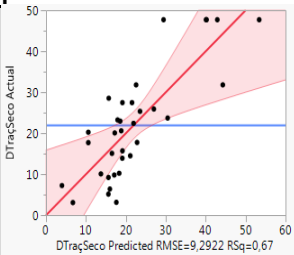
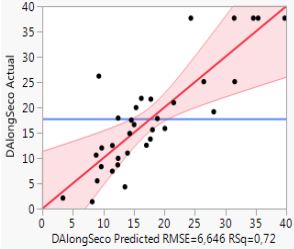


Figura 4-65 Representação gráfica da funcionalidade “Profiler” do JMP®, que representa a tendência de comportamento das variáveis de resposta em função dos fatores em estudo – resultados da 2ª iteração

Tabela 4-48 Sumário dos resultados de análise estatística dos modelos associados a cada uma das variáveis de resposta após a 2ª iteração

Variável de Resposta	Valor real vs Valor previsto	Validade do modelo (Valor-p do modelo)	Parâmetros significativos (Valor-p do parâmetro)
DDurAutocl		Válido (0,0005)	F1 (0,0007) F2 x F2 (0,0016) F2 (0,0040) F1 x F2 (0,0109)
DTraçAutocl		Válido (<0,0001)	F2 (<0,0001) F1 (0,0019) F3 (0,0095) F1 x F2 (0,0103) F4 (0,0253)
DAlongAutocl		Válido (0,0002)	F1 (0,0001) F1 x F2 (0,0017) F2 (0,0023) F3 x F3 (0,0322) F1 x F3 (0,0394)
DDurHidrol		Válido (0,0002)	F1 (<0,0001) F1 x F2 (0,0095) F2 x F2 (0,0186) F2 (0,0226) F1 x F3 (0,0344)
DMassaHidrol		Válido (0,0434)	F1 (0,0088)
DDurSeco		Válido (<0,0001)	F1 (<0,0001) F1 x F2 (0,0003) F2 x F2 (0,0041) F2 (0,0083) F4 (0,0267) F5 (0,0367)

Variável de Resposta	Valor real vs Valor previsto	Validade do modelo (Valor-p do modelo)	Parâmetros significativos (Valor-p do parâmetro)
DTraçSeco		Válido (0,0012)	F2 (<0,0001) F1 (0,0075) F1 x F2 (0,0084) F3 x F3 (0,0093) F3 (0,0184)
DAlongSeco		Válido (<0,0002)	F2 (<0,0001) F1 x F2 (0,0012) F1 x F3 (0,0013) F2 x F5 (0,0041) F1 (0,0121) F3 (0,0138)

Pela análise comparativa entre a Tabela 4-45 e a Tabela 4-48, observa-se que na generalidade dos casos o ajuste do modelo às variáveis de resposta melhorou, o que se denota pela diminuição dos valores-p respetivos. Apenas nos casos das variáveis DMassaHidrol e DAlongSeco ocorre uma ligeira diminuição do ajuste com o acréscimo dos dados relativos aos novos ensaios.

As equações de previsão de propriedades obtidas após a 2ª iteração podem ser consultados no Anexo C.

Poderia ainda continuar-se a efetuar novas iterações, até que a variabilidade fosse reduzida ao mínimo. Apesar disso, pelo trabalho já desenvolvido, foi possível atingir um bom nível de ajuste dos dados reais ao modelo gerado pelo *software*. Mais importante ainda, foi possível perceber os fatores que mais importância têm nas variações de propriedades da espuma para as quais se pretendia otimizar a formulação base.

5. TECNOLOGIA DE LAMINAÇÃO À CHAMA

Os fenómenos físico-químicos que ocorrem na superfície da espuma durante o processo de laminação à chama e que justificam a sua sólida aderência ao tecido receberam uma especial atenção nesta secção do trabalho.

Este capítulo foi estruturado de forma a permitir correlacionar as condições de laminação à chama com as alterações estruturais que acompanham a superfície da espuma no processo de aderência ao tecido e, portanto, são aqui apresentados os resultados do estudo que envolveu a otimização de formulações através de novos componentes e aditivos para permitir obter melhorias de desempenho no processo.

5.1 Análise de resultados

Os resultados obtidos do estudo preliminar permitiram abrir novas perspetivas para os diversos trabalhos aqui discutidos. Novos percursos de investigação foram definidos como complemento ao trabalho realizado no projeto de tese.

5.1.1 Otimização iterativa de formulações e do processo de laminação à chama à escala laboratorial e piloto

De acordo com a metodologia elucidada na secção 3.2, todas as formulações poliéster alvo de estudo foram validadas pela monitorização de um conjunto de propriedades físicas definido pela norma GMW 16853 (2013) e que corresponde a requisitos específicos definidos pela GMW - General Motors. Deste conjunto destaca-se a massa específica aparente (ISO 845), a dureza (ISO 3386), a tração, alongamento à rutura e resistência ao rasgamento (ISO 1798), a permeabilidade ao ar (ISO 9237), a combustibilidade (GMW 3232) e a deformação remanescente (ISO 1856).

A monitorização das propriedades físicas da formulação poliéster foi realizada de acordo com a norma B67 7050 (2014), que corresponde a um conjunto de requisitos específicos para produto definidos pela PSA Peugeot Citroën.

A Tabela 5-1 e Tabela 5-2 apresentam uma seleção de um conjunto de propriedades físicas medidas de acordo com as normas GMW 16853 (2013) e B67 7050 (2014), respetivamente.

Os respetivos cadernos de encargo são apresentados nas Tabela D-1 e Tabela D-2 do Anexo D.

Tabela 5-1 Seleção de um conjunto de propriedades físicas medidas de acordo com a norma GMW16853 (2013)

	MASSA ESPECÍFICA			C.L.D. 40%			Tração	Along.	%Δ C.L.D. 40% Autclv	%Δ Tração Autclv	%Δ Along. Autclv
	Cimo	Meio	Fundo	Cimo	Meio	Fundo					
	ISO 845 – kg/m ³			ISO 3386/1 – kPa			ISO 1798 kPa	ISO 1798 %	ISO 3386/1	ISO 1798	ISO 1798
Ls	39,0	39,0	39,0	6,0	6,0	6,0	---	---	35,0	10,0	30,0
Li	35,0	35,0	35,0	4,0	4,0	4,0	95	150	---	---	---
PE (1)	35,1	35,4	35,9	4,7	5,0	4,4	236	302	-29,7	-9,8	+1,6
PE (2)	35,6	35,5	37,5	6,6	6,8	7,2	219	190	-37,3	-33,8	+2,1
PE (3)	37,6	37,6	38,3	7,2	7,4	7,6	232	200	-25,6	-18,9	+15,0
PE (4)	37,8	38,9	39,8	6,1	5,8	5,9	192	199	-35,7	-40,2	-30,5
PE (5)	36,8	37,5	37,6	6,8	7,0	6,9	208	156	34,1	-25,5	+10,2
PE (6)	36,0	36,0	38,1	6,5	6,4	7,0	214	183	-37,1	-46,9	+42,9
PE (7)	36,2	36,4	37,3	10,0	10,9	11,5	249	128	-35,0	-9,3	-13,1

As propriedades físicas e mecânicas das espumas produzidas estão em linha com os requisitos da OEM GM. Analisando em detalhe verifica-se que a formulação PE (1) cumpre todos os requisitos deste construtor automóvel. Em contrapartida, algumas das propriedades físicas e mecânicas das restantes formulações estão fora de especificação. No entanto, e uma vez que o principal objetivo neste estudo foi o de testar a influência das variações selecionadas na laminação à chama e não o de cumprir os requisitos individualmente, estas propriedades não foram reajustadas em formulação.

Tabela 5-2 Seleção de um conjunto de propriedades físicas medidas de acordo com a norma B67 7050 (2014)

	MASSA ESPECÍFICA			CLD 40%			DR 50%	Tração	Along.	HIDRÓLISE 200h 90°C 100% HR
	Cimo	Meio	Fundo	Cimo	Meio	Fundo				
	ISO 845 – kg/m ³			ISO 3386/1 – kPa			ISO 1856/A %	ISO 1798 kPa	ISO 1798 %	PV5015
Ls	39,0	39,0	39,0	5,5	5,5	5,5	10,0	---	---	OK
Li	35,0	35,0	35,0	4,0	4,0	4,0	---	150	200	---
PES (1)	35,4	35,7	36,3	4,5	4,8	5,0	2,2	169	230	OK

Relativamente às propriedades físicas e mecânicas da espuma poliéster, estas estão também em conformidade com os requisitos definidos pelo construtor OEM PSA Peugeot Citroën.

Mediante as variações definidas para cada formulação sistematizaram-se os componentes da respetiva matriz polimérica através da quantificação mássica dos grupos uretano, ureia, biureto e alofanato (Tabela 5-3).

Tabela 5-3 Cálculos relativos à estrutura polimérica da espuma – variações nas formulações D35

Formulações D35	PES (1)	PE (1)	PE (2)	PE (3)	PE (4)	PE (5)	PE (6)	PE (7)
	s/ aditivo	Aditivo B	Aditivo D	s/ aditivo	- ISO	+ ISO	Poliol C	Máx Poliol D
Concentração Mássica de Grupos Uretano ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	8,00	9,22	6,30	4,41	6,33	6,26	9,85	5,47
Concentração Mássica de Grupos Ureia ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	11,6	10,0	10,0	10,5	10,0	9,93	10,0	10,1
Concentração Mássica de Reticulações Uretano ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	2,67	1,04	1,79	1,14	1,80	1,78	3,02	1,57
Concentração Mássica de Reticulações Alofanato e Biureto ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	1,34	1,09	0,98	0,95	0,69	1,43	0,98	0,96
Concentração Mássica de Reticulações Físicas ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	5,82	5,00	5,00	5,23	5,02	4,97	5,00	5,03
Concentração Mássica de Reticulações Químicas ($\times 10^{-4}$ mol/g pol)	4,00	2,13	2,77	2,10	2,49	3,21	4,00	2,53
% mássica EO polioliol	-	2,52	3,80	3,92	3,78	3,74	3,76	5,38
% mássica PO polioliol	-	77,68	66,60	65,28	66,54	66,87	66,71	52,31
% mássica SAN polioliol	-	19,80	29,60	30,80	29,68	29,39	29,53	42,31

Realizados os ensaios na máquina de laminação à chama laboratorial, o efeito das variações de formulação e o respetivo desempenho da aderência da espuma ao tecido foi avaliado através do controlo da aderência e das perdas de massa e de espessura dos produtos bilaminares resultantes.

Controlo da Aderência

Na Tabela 5-4 são apresentados os resultados dos testes de aderência realizados após 1 hora e 24 horas do respetivo ensaio de laminação.

Tabela 5-4 Avaliação de desempenho das formulações em estudo. Leitura da aderência após laminação à chama

Ensaio	Aderência a quente <i>Peak Max (N)</i>	Aderência a frio após 24 h <i>Peak Max (N)</i>
PES (1)	12,48	14,28
PE (1)	8,43	9,37
PE (2)	7,46	9,52
PE (3)	6,90	8,19
PE (4)	8,42	8,96
PE (5)	8,18	8,72
PE (6)	8,13	8,49
PE (7)	2,39	6,06

A avaliação do desempenho das várias referências foi ponderada pelos resultados de aderência obtidos a quente e a frio.

Numa análise global é notório o melhor desempenho para a amostra poliéster – PES(1). No que se refere à laminação à chama, a bibliografia reconhece os melhores desempenhos em espumas de poliuretano à base de polioli poliéster, em consequência de permitirem obter as aderências e as espessuras finais solicitadas pelo cliente. Constatou-se que o resíduo obtido após a pirólise provocada pelo processo de laminação à chama, nas espumas poliéster é muito mais viscoso e pegajoso do que o das espumas poliéter, permitindo melhores aderências entre a espuma e o tecido. Este facto estará relacionado com a maior estabilidade térmica dos polióis poliéster que promove uma menor quebra de ligações nos seus segmentos. O polioli poliéster utilizado na síntese destas espumas tem um elevado número de OH e hidroxilos primários face aos polióis poliéter convencionais. Desta forma, o poliuretano resultante terá uma concentração maior de grupos uretano e os grupos hidroxilo primários, facilitam o processo de repolimerização, e justificam assim a maior aderência a quente registada durante os ensaios.

Noutra perspetiva, analisando os resultados para as amostras poliéter, é atribuído um melhor desempenho à amostra PE(1), seguida pela amostra PE(2).

Os melhores desempenhos foram atribuídos às formulações que incorporam as duas diferentes tipologias de aditivos *flame bonding*. Pensa-se que esta tipologia de aditivos promove melhores resultados na adesividade da espuma ao tecido, dada a sua estrutura química característica que promove o aumento dos grupos uretano na cadeia polimérica (Figura 5-1). Considerando a aderência a quente e a frio nas espumas base PE, o Aditivo B foi aquele que potenciou melhores resultados na aderência da espuma ao tecido.

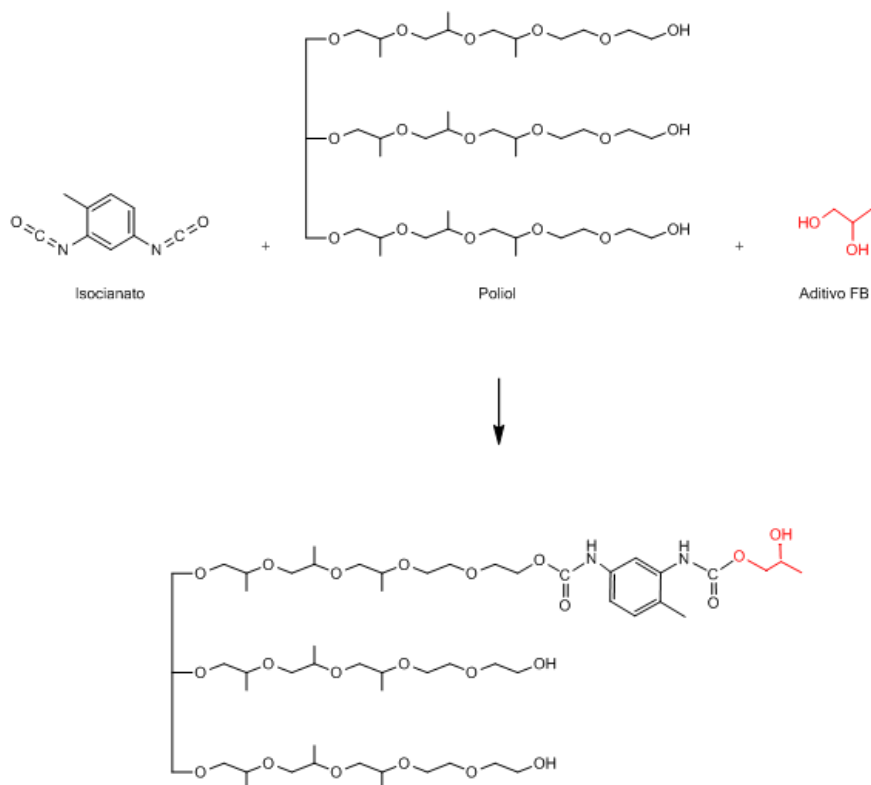


Figura 5-1 Mecanismo reacional envolvido na incorporação do aditivo FB

Com a quantificação da estrutura molecular da formulação PE (1), confirma-se uma concentração mássica de grupos uretano superior. Conclui-se que o aumento do número de ligações uretano, potenciado pela utilização desta matéria-prima, pode ser uma das razões pela qual a aderência da espuma ao tecido está otimizada.

No entanto, nem tudo depende da estrutura molecular do polímero. A viscosidade, a miscibilidade e a volatilidade de cada componente interfere também no seu comportamento quando exposto à ação de elevadas temperaturas.

A título de exemplo, considera-se a formulação PE(1), na qual assenta a explicação baseada na utilização do Aditivo B. Este tem a particularidade de poder aumentar o carácter termoplástico da espuma, visto que promove menos reticulações químicas, de acordo com os dados que constam na Tabela 5-3.

Quando a espuma é submetida a temperaturas entre 200 e 280 °C, ocorre a dissociação parcial das ligações uretano com a formação de isocianato e polioli. No entanto, esta quebra deve ocorrer de forma a que o líquido viscoso resultante tenha as propriedades de viscosidade e afinidade com a estrutura do tecido ideais, para maximizar a aderência. A viscosidade não deve ser demasiado baixa, uma vez que irá promover uma transferência elevada para o tecido e conseqüentemente propriedades de aderência a quente baixas. Por outro lado, a viscosidade não deve ser demasiado

elevada, uma vez que não irá permitir uma penetração adequada do líquido ao tecido. Daí a relação adequada entre o número de reticulações químicas e o número de grupos uretano ser importante para a otimização deste parâmetro no processo de laminação à chama. Nesta perspetiva, acredita-se que o maior número de reticulações químicas e a menor mobilidade das cadeias resultantes da decomposição da ligação uretano possam, de facto, dificultar a repolimerização através da regeneração da ligação uretano.

Outra variável importante para o processo de repolimerização é a perda de isocianato na fase gasosa, que deve ser a menor possível ou, pelo menos, a adequada para o processo de repolimerização. Isto só poderá ocorrer se não existir quebra das ligações de uretano ou ureia no mesmo anel aromático ou em anéis aromáticos próximos.

À linha do raciocínio anterior, acresce também a diferença verificada nos valores de aderência a quente entre as espumas PE(1) e PE(2). Por outro lado, na aderência a frio, essa diferença é quase nula. Isto parece querer evidenciar que o mecanismo de repolimerização na formulação PE(1) é mais rápido. Este facto poderá estar relacionado com o menor número de reticulações químicas desta espuma também evidenciado pela Tabela 4-12.

No que respeita a piores desempenhos, as amostras PE(3) e PE(7) ocupam essa posição. Pela quantificação da estrutura molecular de ambas as formulações verifica-se uma concentração mássica de grupos uretano inferior relativamente à restante amostragem. Assim, é reforçada a importância do aumento das ligações uretano, na melhoria da aderência da espuma ao tecido.

A perda de desempenho na formulação PE(3) já era expectável. Por outro lado, a formulação PE(7) é um caso peculiar. Apesar de incorporar aditivo *flame bonding*, esta formulação tem a singularidade de ser preparada a partir de um polioliol polimérico com partículas sólidas de estireno acrilonitrilo (SAN). Os SAN resultam da co-polimerização do estireno e do acrilonitrilo. Do conhecimento geral, conhece-se que esta combinação aporta rigidez, boa resistência química e térmica à estrutura do polímero. Deste componente conhecem-se a temperatura de transição vítrea aos 108 °C, o ponto de fusão aos 175 °C e a temperatura de decomposição aos 320 °C.

Balanços de massa e de espessura

Na Tabela 5-5 são apresentados os valores médios finais obtidos para as perdas de massa das referências em estudo.

Tabela 5-5 Balanço de massa às referências de espuma em análise após processo de laminação à chama (valores médios; 3 réplicas para provetes do cimo, meio e fundo do bloco)

Ensaio	Massa Inicial (g) (Espuma + Tecido)	Massa Final (g) (Material Bilaminar/Compósito)	Perda de Massa (%)
--------	--	--	--------------------

PES (1)	3,413	3,173	-7,0%
PE (1)	3,367	2,886	-14,2%
PE (2)	3,367	3,150	-6,4%
PE (3)	3,446	3,207	-6,9%
PE (4)	3,510	3,173	-9,6%
PE (5)	3,378	3,081	-8,8%
PE (6)	3,389	3,060	-9,7%
PE (7)	3,423	3,076	-10,2%

Foi registada uma perda de massa que varia de 6,4 e 14,2%, consoante a formulação em análise. Esta perda de massa ocorre devido às vias reacionais de volatilização por degradação térmica associadas aos processos de despolimerização envolvidas durante o mecanismo de aderência da espuma ao tecido no processo de laminação à chama. A perda de massa parece estar muito relacionada com a quantidade de grupos uretano: as formulações que têm maior concentração de grupos uretano, PE(1) e PE(6), são das que tiveram maiores perdas de massa; as que têm menor concentração de grupos uretano, PE(2) e (3), são das que tiveram menor perda de massa. Considera-se que a espuma PE(7), que tem uma elevada concentração de copolímero SAN e uma elevada perda de massa, terá uma análise paralela.

De acordo com dados bibliográficos, a decomposição dos poliuretanos começa com a libertação de produtos gasosos e termina com a perda de todo o material volátil e com a formação de um resíduo cuja composição depende da estrutura do PU. Os monómeros de diisocianato representam grande parte dos produtos voláteis libertados e como resíduo resulta um material viscoso, pouco reticulado, de baixo peso molecular [17].

Na Tabela 5-6 são apresentados os valores médios finais obtidos para as perdas de espessura durante o fabrico dos bilaminares.

Tabela 5-6 Perda de espessura das referências de espuma em análise após processo de laminação à chama (valores médios; 3 réplicas para provetes do cimo, meio e fundo do bloco)

Ref.	Espessura (mm) Antes Foamização	Espessura Residual (mm) Depois Foamizar	Perda de Espessura (%)
PES (1)	3,602	3,067	-14,9%
PE (1)	3,737	2,867	-23,3%
PE (2)	3,601	3,189	-11,4%
PE (3)	3,632	3,757	-15,9%
PE (4)	3,662	3,122	-14,7%
PE (5)	3,567	3,133	-12,1%
PE (6)	3,624	3,089	-14,8%
PE (7)	3,693	3,122	-15,4%

Foi registada uma perda de espessura que varia de 11,4 e 23,3%, dependendo da formulação em análise. Como esperado, a perda de espessura é superior à perda de massa, pois a degradação térmica, para além da perda de massa associada, também implica a perda de parte da estrutura tridimensional da espuma. Como se pode observar nas fotografias da espuma depois da passagem na chama, existe destruição de parte das estruturas das células da espuma com a aglomeração em gotículas de resíduo viscoso (Figura 5-2).

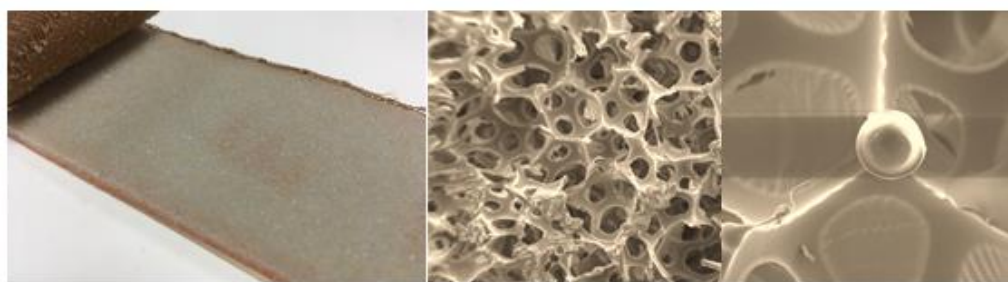


Figura 5-2 Ampliação da estrutura celular do provete de espuma após passagem pela chama no processo de laminação à chama

Balanço material ao processo de laminação à chama

Na sequência dos resultados apresentados, foi realizado um balanço de massa para identificação das perdas de massa envolvidas durante o processo, associadas às vias reacionais de volatilização por degradação térmica, despolimerização e repolimerização. Foi selecionada a amostra PE(2).

Durante o processo de laminação à chama, da decomposição superficial da espuma, resulta um resíduo que se vai acumulando nos rolos dos equipamentos. Este material residual resultante foi pesado, assim como todo o material utilizado no processo (complexo de espuma e tecido).

Na Tabela 5-7 são apresentados os valores médios finais obtidos no balanço de massa efetuado.

Tabela 5-7 Balanço de massa efetuado para o compósito bilaminar da espuma PU-Poliéter

Massa		Perda de massa		
Material inicial	Produto final	Total	Material residual	Material volatilizado
291 g	272 g	6,4 %	0,4 %	6,0 %



Figura 5-3 Material residual resultante do processo de laminação à chama

Estes dados vão ao encontro da hipótese levantada por Levchik e Weil [17] que reforça a existência um estágio inicial na decomposição térmica do poliuretano, do qual resulta sobretudo a perda de grande parte do material por volatilização e a formação de um resíduo cuja composição está dependente da estrutura do material.

Estudo complementar: Otimização do desempenho do complexo

Utilização de tecidos com tratamento repelente

É certo que o tratamento com acabamento repelente, que é dado aos componentes têxteis aplicados nesta tecnologia, traz algumas dificuldades quando se fala em otimizar o desempenho da aderência da espuma ao tecido. Esta evidência foi confirmada pelos ensaios de laminação à chama realizados com o mesmo tipo de tecidos, nos quais se variou a concentração de repelente FC C6 no seu acabamento final.

Destes resultados fica clara a tendência para os piores desempenhos em tecidos cuja concentração em repelente é superior Tabela 5-8.

Tabela 5-8 Avaliação do desempenho dos compósitos bilaminares em tecidos com diferentes tratamentos repelentes. Leitura da aderência após laminação à chama em condições STD

Referência	Gramagem	Conceito	Desempenho				
			Perda Espessura	Perda Massa (%)	Aderência Quente (N)	Aderência Frio (N)	
(1)	Repelente A	1,480 g	Acabamento apenas com água	-21,5%	-8,2%	8,77	8,87
(2)	Repelente B	1,506 g	Acabamento com 10 g/l de FC C6	-21,5%	-8,3%	8,43	8,60
(3)	Repelente C	1,489 g	Acabamento com 30 g/l de FC C6	-20,6%	-5,1%	5,68	5,84
(4)	Repelente D	1,536 g	Acabamento com 50 g/l de FC C6	-19,7%	-7,5%	3,60	2,87

Esta tendência parece querer evidenciar que o principal mecanismo pelo qual ocorre a aderência da espuma ao tecido é o fenómeno de *interlocking*. Um dos efeitos dos tratamentos superficiais baseados em fluorocarbonos é o de aumentar a tensão superficial e, assim, impedir a penetração de outros materiais na estrutura do tecido. Desta forma, o aumento da concentração de polímero fluorado dificulta a penetração do resíduo viscoso resultante da degradação térmica das espumas de poliuretano, parecendo evidenciar que o *interlocking* terá um papel fundamental no mecanismo pelo qual se dá a aderência do tecido à espuma.

No seguimento deste raciocínio, recorreu-se à Microscopia Eletrónica de Varrimento para tentar averiguar as modificações superficiais afetas à espuma e ao compósito (Figura 5-4).

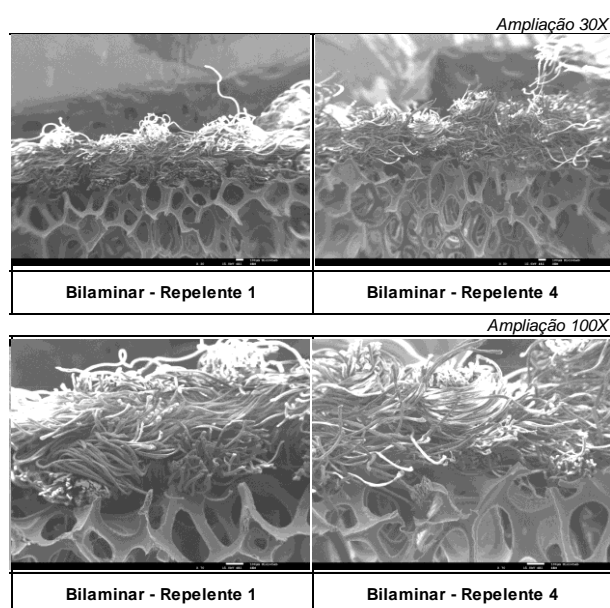


Figura 5-4 Imagens do corte transversal das amostras estudadas, recolhidas por SEM, após laminação à chama

A Figura 5-4 compila as quatro análises de SEM realizadas. Nesta análise não foram registadas diferenças significativas na superfície de contacto entre espuma e tecido. O corte da amostra e a fragmentação dos filamentos do tecido dificultam a obtenção de imagens limpas do contacto entre a espuma e o tecido.

Utilização de tecidos com textura

Paralelamente pretendeu-se analisar a influência da estrutura superficial do tecido na aderência. Para este estudo, a amostra de espuma utilizada foi a PE (1). O tecido utilizado apresentava uma estrutura diferente em cada uma das faces.

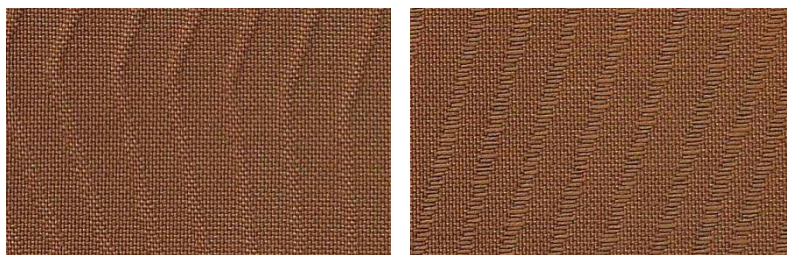


Figura 5-5 Amostra do tecido com relevo utilizado para este estudo. 'Cara Boa' à esquerda. 'Cara má' à direita

A Tabela 5-9 apresenta as leituras de aderência e os respectivos balanços de massa e espessura às duas amostras em análise. A Figura 5-5 mostra as diferentes texturas das duas faces do tecido com o relevo.

Tabela 5-9 Avaliação de desempenho dos compósitos bilaminares em tecidos com texturas. Leitura da aderência após laminação à chama em condições STD

Referência	Gramagem	Conceito	Desempenho			
			Perda Espessura	Perda Massa (%)	Aderência Quente (N)	Aderência Frio (N)
(1) Relevo 1 (cara má)	3,703 g	Laminado do lado direito	-23,3%	-3,2%	8,01	6,34
(2) Relevo 2 (cara boa)	3,703 g	Laminado do lado do avesso	-18,8%	-3,8%	5,43	5,38

Destes resultados, confirma-se que diferentes texturas de tecido podem afetar o desempenho da aderência da espuma ao tecido. A perda de massa na laminação das duas caras do tecido, como esperado, é semelhante. No entanto, verifica-se uma variação maior na perda de espessura, que poderá estar relacionada com uma maior penetração do resíduo viscoso, promovendo também a maior aderência entre a espuma e o tecido na amostra da 'cara má'. No seguimento deste raciocínio, recorreu-se também à Microscopia Eletrónica de Varrimento, para esclarecer a eventualidade de se identificarem diferenças na topografia superficial das duas amostras (Figura 5-6).

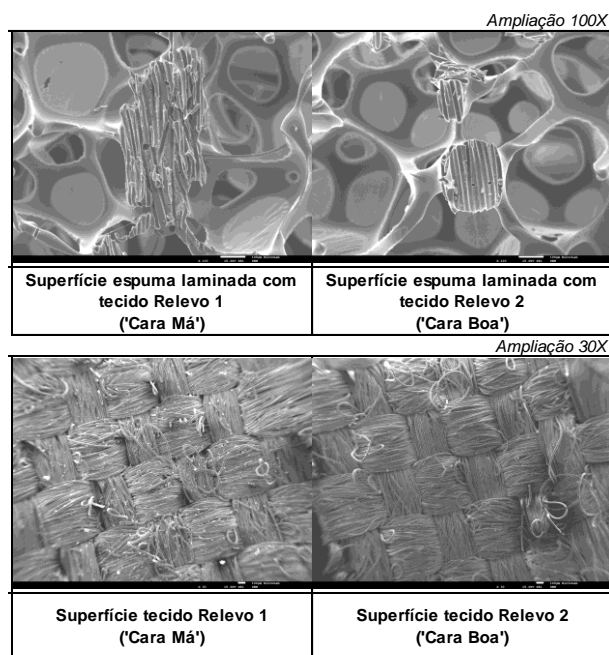


Figura 5-6 Imagens do corte transversal das amostras estudadas, recolhidas por SEM, após laminação à chama

Pelas imagens obtidas, o *interlocking* não parece ocorrer de uma forma generalizada em toda a superfície da espuma. A estrutura celular da espuma é constituída por células que têm uma geometria semelhante a um dodecaedro. As arestas dos dodecaedros correspondem às estruturas, as faces correspondem às membranas. As imagens aparentam que nas estruturas das células, mais à superfície, ocorre a decomposição térmica e a formação de um resíduo viscoso, promovendo-se assim, nestes pontos, o *interlocking*. A restante estrutura fica intacta. Este fenómeno é perfeitamente perceptível na Figura 5-6. Com esta confirmação, espera-se que quanto mais zonas estruturais estiverem à superfície da espuma, mais pontos existirão para o *interlocking* com o tecido, em contrapartida a concentração de estruturas à superfície estará sempre relacionada com o número de células por centímetro de área.

5.1.2 Otimização do processo recorrendo ao planeamento de experiências

A aplicação do modelo estatístico para modelagem preditiva de dados revelou oportunidades de melhoria no processo piloto de laminação à chama para a amostra de espuma que revelou piores desempenhos ao longo do estudo anterior (

Tabela 5-10).

Tabela 5-10 Resultados dos ensaios propostos pelo *software* de DOE para a referência de espuma (7) com desempenho NOK

Ensaio	Parâmetros			Propriedades medidas							
	Rodilho	Distância Queimador	Velocidade	AdQ1	AdQ2	AdF1	AdF2	AdF3	AdF4	Perda Espessura	Perda Massa
1	3,4	20	22,5	7,00	9,33	8,34	8,85	8,47	10,50	-18,6%	-4,7%
2	3,8	25	25	2,90	0,00	2,26	1,73	3,48	4,60	-16,8%	-10,9%
3	3,8	20	20	2,89	0,00	3,89	5,23	3,94	4,46	-18,6%	-8,8%
4	3,8	20	25	4,12	3,44	4,86	5,54	5,23	5,80	-14,1%	-7,2%
5	3,0	25	20	5,30	11,13	4,69	11,81	12,47	12,47	-21,4%	-9,6%
6	3,8	25	20	3,71	3,45	6,73	6,71	4,02	4,97	-15,9%	-8,9%
7	3,0	20	20	8,22	10,23	0,75	11,16	0,00	12,51	-21,4%	-9,1%
8	3,4	22,5	25	6,46	6,19	7,03	7,25	7,15	7,94	-16,8%	-8,7%
9	3,4	25	22,5	8,21	7,89	9,30	9,11	9,69	10,40	-18,6%	-8,7%
10	3,0	20	25	6,52	10,48	5,87	11,40	12,35	12,35	-17,7%	-8,0%
11	3,4	22,5	20	5,93	6,24	7,71	7,80	8,64	9,11	-7,6%	-9,9%
12	3,0	22,5	22,5	10,42	7,91	4,09	12,41	10,16	10,16	-19,6%	-8,9%
13	3,8	22,5	22,5	3,56	0,00	4,75	5,68	5,23	5,88	-0,5%	-4,7%
14	3,0	25	25	8,10	7,70	8,51	7,65	4,25	13,67	-16,8%	-10,4%
15	3,4	22,5	22,5	6,97	7,11	7,87	8,07	9,41	10,36	-18,6%	-10,2%
16	3,4	22,5	22,5	6,94	7,14	7,91	8,06	9,45	10,50	-18,6%	-10,2%

Estes resultados permitiram estabelecer relações úteis entre os parâmetros de máquina e o desempenho da espuma na sua aplicação final (Figura 5-7).

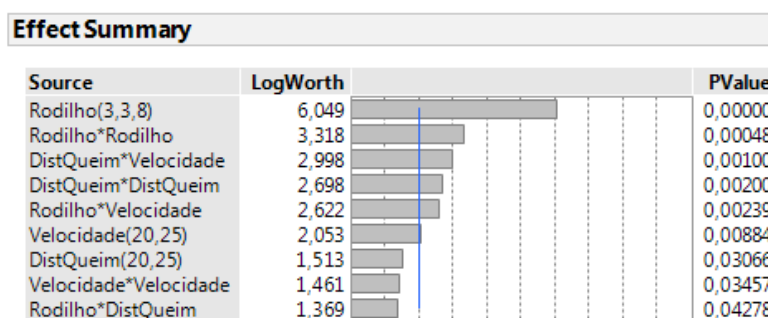


Figura 5-7 Sumário de todos os efeitos envolvidos no modelo inicial gerado pelo JMP® e dos seus valores-p (*PValue*)

De acordo com estes resultados, é notório que a pressão de aperto dos rodilhos é o efeito com maior importância para os resultados. Além disso, sugere-se que a quantidade de filme viscoso que se forma deve depender sobretudo da proximidade da chama e será maior para menores velocidades, contribuindo para um maior tempo de exposição à chama de cada segmento de espuma a passar pela chama.

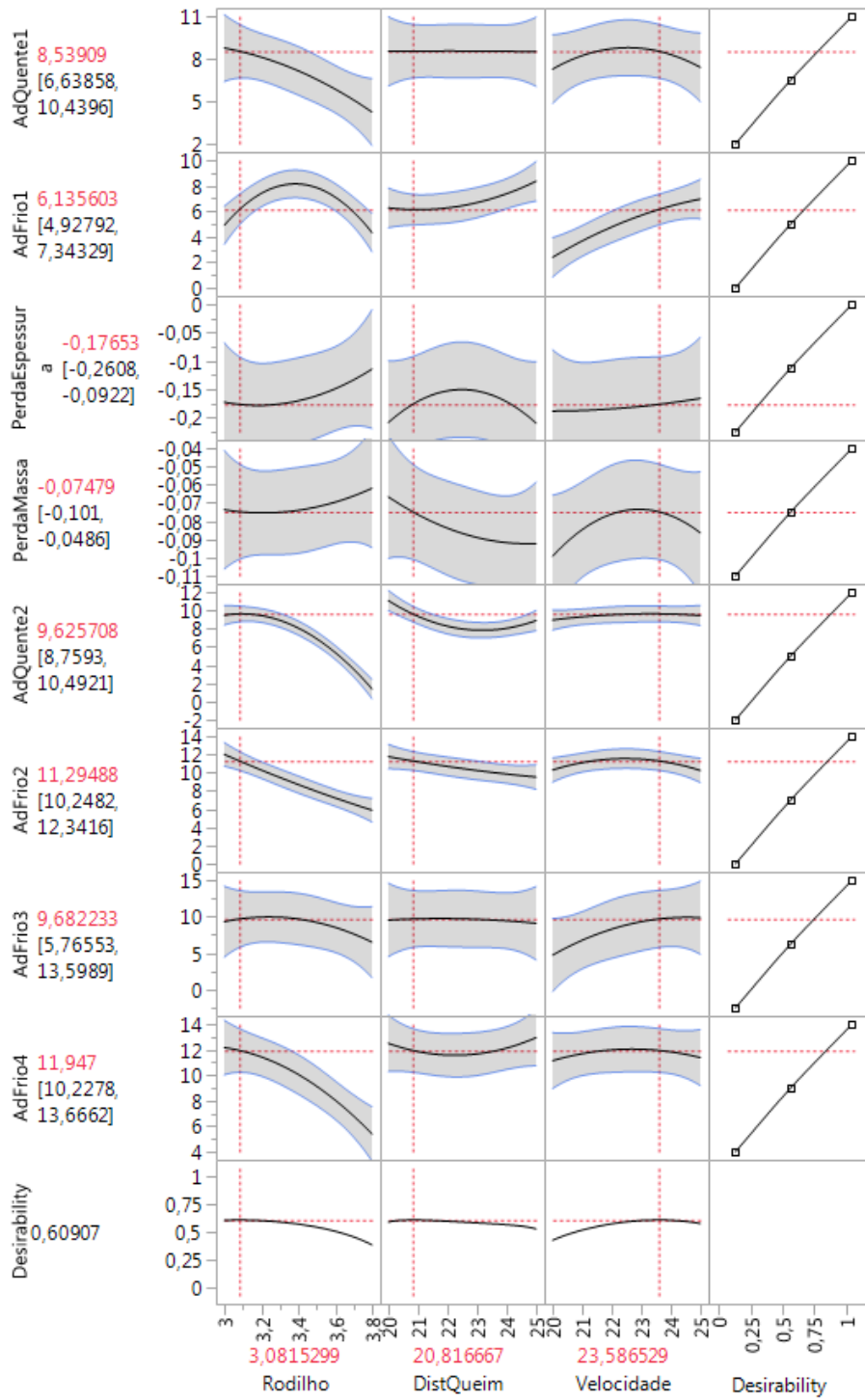
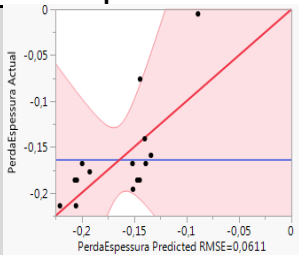
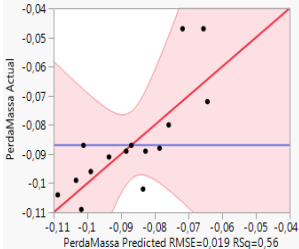


Figura 5-8 Representação gráfica da funcionalidade “Profiler” do JMP®, que representa a tendência de comportamento das variáveis de resposta em função dos fatores em estudo

Tabela 5-11 Sumário dos resultados de análise estatística dos modelos associados a cada uma das variáveis de resposta

Variável de Resposta	Valor real vs Valor previsto	Validade do modelo (Valor-p do modelo)	Parâmetros significativos (Valor-p do parâmetro)
AdQuente1		Inválido (0,0696) (mas próximo do objetivo de 0,05)	Rodilho (0,0027)
AdQuente2		Válido (<0,0001)	Rodilho (<0,0001) Rodilho x Rodilho (0,0005) DistQueim x DistQueim (0,0020) DistQueim x Velocidade (0,0010)
AdFrio1		Válido (0,0033)	DistQueim (0,0307) Rodilho x Rodilho (0,0006) Rodilho x DistQueim (0,0428) Rodilho x Velocidade (0,0024) DistQueim x Velocidade (0,0345)
AdFrio2		Válido (0,0006)	Rodilho (<0,0001) Velocidade (0,0088) DistQueim x Velocidade (0,0040) Velocidade x Velocidade (0,0346)
AdFrio3		Inválido (0,2247)	DistQueim x Velocidade (0,0315)
AdFrio4		Válido (0,0006)	Rodilho (<0,0001)

Variável de Resposta	Valor real vs Valor previsto	Validade do modelo (Valor-p do modelo)	Parâmetros significativos (Valor-p do parâmetro)
Perda Espessura		Inválido (0,7703)	-
PerdaMassa		Inválido (0,5959)	-

O facto de os resultados para as propriedades de perda de espessura e de perda de massa não convergirem para um modelo válido poderá dever-se à ocorrência de algum fenómeno de expansão do material com o aquecimento, não sendo possível correlacionar as alterações de parâmetros feitas com as variações de espessura registadas.

Uma vez que os resultados obtidos foram, em geral, bem ajustados pelo modelo do *software*, prosseguiu-se realizando como experiência de confirmação, um ensaio com os valores indicados como sendo os indicados para um balanceamento de parâmetros de forma a alcançar o óptimo das variáveis de resposta (Tabela 5-12).

Tabela 5-12 Parâmetros de máquina propostos pelo DOE, aplicados na experiência de confirmação

Rodilho	3,1
Distância Queimador (cm)	20,8
Velocidade (m/min)	23,6
Tensão do Bobinador (%)	40,0

Apesar de para as perdas de espessura e de massa terem sido obtidos modelos de ajuste não válidos nem significativos, foi possível obter resultados entre os limites esperados e descritos na Figura 5-8 e na Tabela 5-13.

Tabela 5-13 Resultados obtidos após ajuste previsto pela 1ª iteração - Experiência de confirmação

Previsão/Resultado	AdQ1	AdQ2	AdF1	AdF2	AdF3	AdF4	Perda Espes.	Perda Massa
Limite superior	10,44	10,49	7,34	12,34	13,60	13,67	-26,1%	-10,1%
Limite inferior	6,64	8,76	4,93	10,25	5,77	10,23	-9,22%	-4,86%
Resultados	7,18	7,33	10,37	10,02	8,68	11,68	-24,10%	-6,50%

As equações de previsão relativas a casa uma das variáveis de resposta podem ser encontradas no Anexo C.

5.1.3 Caracterização de espumas antes e após o processo de laminação à chama, para identificação de vias reacionais

5.1.3.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A Figura 5-9 apresenta as curvas bidimensionais do módulo de carga e tangente de perda (Tan δ) das amostras selecionadas.

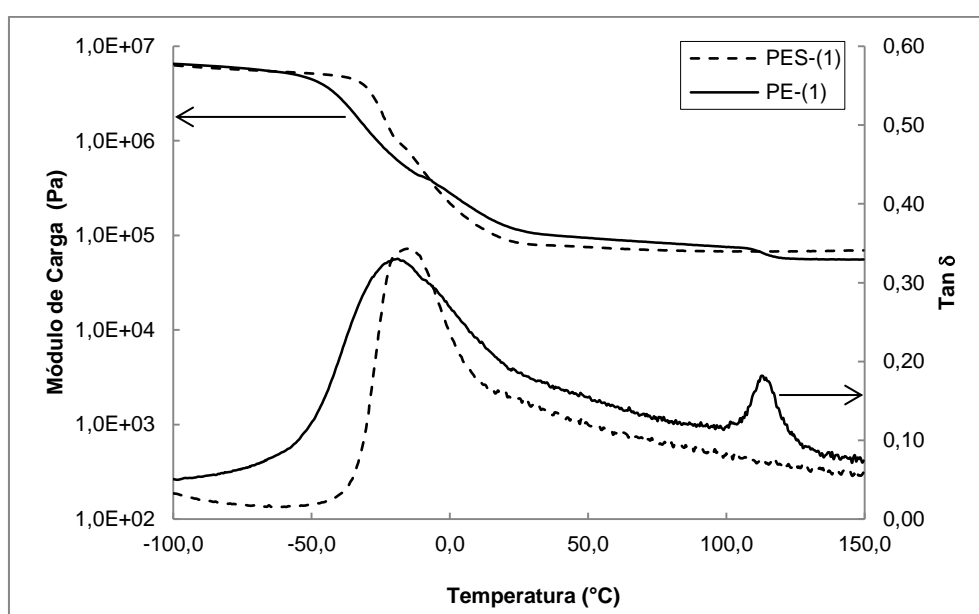


Figura 5-9 Curvas de módulo de carga e Tan δ em função da temperatura das espumas PES (1) e PE (1)

Análise à tangente de perda

As curvas Tan δ representam a componente viscoelástica de ambos os materiais e correspondem à energia perdida por ciclo de deformação, estando por isso diretamente associadas ao amortecimento dos respectivos materiais num intervalo de temperaturas. Tal como já referido, a leitura do pico máximo da curva Tan δ , obtida para condições de frequência 1 Hz e amplitude constante, é a mais utilizada pela literatura como valor de referência para a temperatura de transição vítrea.

Na Tabela 5-14 são indicadas as temperaturas de transição vítrea das amostras analisadas.

Tabela 5-14 Transição vítrea dos materiais em análise, por leitura do pico máximo da curva Tan δ vs. Temperatura

Ensaio	T _g
PES(1)	-14,4 °C
PE(1)	-18,7 °C

A amostra poliéter apresentou uma temperatura de transição vítrea inferior comparativamente à amostra poliéster. Este resultado está coerente com os dados da literatura.

Bryan D. Kaushiva, na sua tese intitulada por *Structure-Property Relationships in Flexible Polyurethane Foams*, relaciona a amplitude do pico de transição principal com a fração de domínios flexíveis que compõe a matriz polimérica [62]. Quer isto dizer que, quanto maior e mais heterogénea for a quantidade de segmentos flexíveis presentes na cadeia, maior será a área e a amplitude do pico principal da curva. De facto, a curva da amostra poliéter apresentou uma maior amplitude comparativamente à curva da amostra poliéster.

Rogério Tocchetto confirma também que no caso específico dos poliuretanos, o número de reticulações faz diminuir a intensidade e aumentar a amplitude do pico na faixa de transição vítrea [71]. No caso particular da amostra PE(1) a ampla distribuição do peso molecular dos domínios flexíveis poderá ter influenciado o aumento da amplitude do pico.

Ainda na análise das curvas Tan δ , para além da transição principal, a curva da amostra PE(1) exhibe também uma outra transição à sua direita. Na literatura existem várias teorias que sustentam o aparecimento das transições à direita do pico principal. No seguimento do raciocínio exposto por Kaushiva, este pico secundário de baixa intensidade, poderá estar associado à transição de fase do estireno acrilonitrilo (SAN) incorporado em parte do polioli polimérico utilizado na formulação. De acordo com a literatura, a T_g deste copolímero é aproximadamente 108 °C [91]. Da análise da curva o ponto máximo deste pico ronda os 113 °C. Por outro lado, a literatura aponta também que o alargamento deste pico pode indicar uma distribuição dos segmentos rígidos, resultante da separação de fases dos domínios da matriz [62].

Análise ao módulo de carga

O módulo de carga, tipicamente relacionado com o módulo de Young, corresponde à componente elástica dos materiais e relaciona-se diretamente com a rigidez dos mesmos. No seguimento deste dado, pretendeu-se analisar a influência temperatura na perda da rigidez e configuração do material. A análise dos resultados do módulo de carga à temperatura de 23 °C permite concluir que a espuma de base poliéter será mais dura do que a espuma de base poliéster. Os resultados da dureza CLD_{40%}

parecem indicar este facto, apesar da diferença de durezas ser pequena. Esta tendência confirma as diferenças de comportamento mecânico das duas tipologias de espumas na sua aplicação final.

Tabela 5-15 Caracterização das curvas DMA para a temperatura de 23,0 °C

Ensaio	Módulo de Carga (x10 ⁴ Pa)	Módulo de Perda (x10 ⁴ Pa)	Tan δ
PES (1)	8,53	1,32	0,154
PE (1)	11,7	2,23	0,190

Ainda na análise da tendência do módulo de carga com a temperatura, não se registam variações significativas na configuração do patamar.

5.1.3.2 Análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial (TGA/DSC)

As experiências TGA-DSC realizaram-se sob um programa dinâmico não isotérmico, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, que possibilitou o aumento linear de temperatura entre os 25 °C e os 400 °C sob as quatro amostras em análise.

Análise TGA-DSC em ambiente oxidativo (ar atmosférico)

Das experiências TGA-DSC em ambiente oxidativo foram registadas alterações que envolveram variações no fluxo de calor, acompanhadas por perdas de massa da respetiva amostra.

O aumento linear da temperatura entre os 50 °C e os 400 °C, representado pela Figura 5-10, identifica uma perda de massa significativa acompanhada por um pico exotérmico no fluxo de calor.

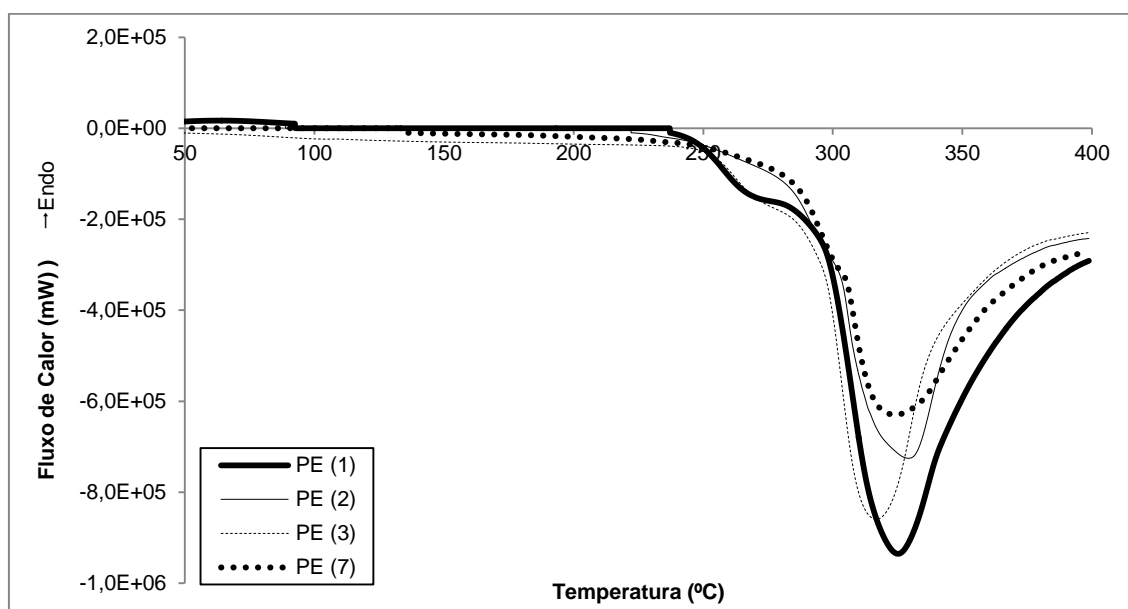


Figura 5-10 Variação de entalpia dos fenómenos exotérmicos ocorridos nas amostras poliéter em ar atmosférico, na gama de temperaturas entre os 50 °C e os 400 °C

Conclui-se, portanto, que a decomposição térmica das quatro referências analisadas sob esta atmosfera poderá ocorrer maioritariamente numa etapa, para uma temperatura máxima de 327 °C. Esta etapa singular era já esperada, visto que em presença de um ambiente oxidativo, para além da degradação térmica através de pirólise, ocorre também uma degradação oxidativa.

As diferentes reações oxidativas sobrepõem-se parcialmente, daí a identificação exclusiva de um pico único no espectro de TGA. Do espectro de DSC, constatou-se que o resultado da sobreposição destas várias reações origina um pico exotérmico, que normalmente é característico dos fenómenos de degradação oxidativa.

A espuma PE(1) apresenta o pico com maior área, o que está em linha com a maior perda de massa. Também apresenta o pico com maior altura, ou seja, com a maior libertação de calor à temperatura de cerca de 321 °C.

Para o mesmo intervalo de temperaturas, verificou-se alguma consistência na geometria das curvas de fluxo e apenas se registaram pequenas diferenças de entalpia entre as amostras analisadas.

Na Tabela 5-16 são apresentadas as temperaturas de decomposição inicial (T_{on}), e a temperatura de decomposição térmica máxima (T_p) para as quatro espumas seleccionadas.

Tabela 5-16 Temperaturas de decomposição térmica obtidas pela análise de termogravimetria

Amostra	Temperaturas de decomposição térmica em ambiente oxidativo	
	T_{on} (°C)	T_{p1} (°C)
PE (1)	231	321
PE (2)	217	327
PE (3)	237	314
PE (7)	228	326

Os valores de temperatura T_{on} foram determinados pelo ponto de intersecção entre a linha de base da curva TG e a reta tangente à curva TG, no intervalo da reacção, que passa pelo ponto de inflexão da curva dTG. Os valores de temperatura T_{p1} foram determinados pelos pontos máximos de inflexão da curva dTG.

A Figura 5-11 mostra as alterações de massa das quatro amostras ao longo da sua decomposição total, em ambiente oxidativo e a uma taxa de 10 °C/min. A massa da amostra é representada em função da temperatura da amostra.

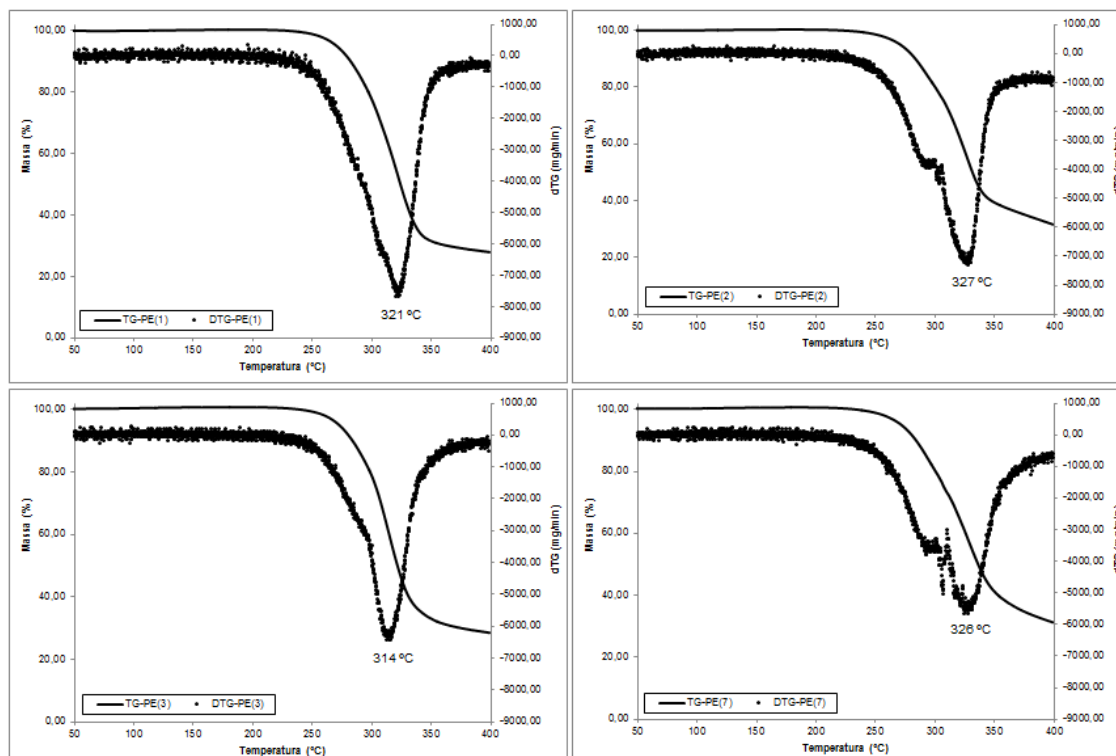


Figura 5-11 Perda de massa das espumas poliéter analisadas em atmosfera oxidativa, correspondentes à variação controlada da temperatura entre os 50 °C e os 500 °C

Na Tabela 5-17 são apresentadas as perdas de massa máximas registadas para o único estágio de decomposição térmica identificado em análise oxidativa.

Tabela 5-17 Perda de massa correspondente ao único estágio de decomposição térmica

Amostra	Perda Massa (%) - T_{p1}
PE (1)	46,75 %
PE (2)	45,70 %
PE (3)	39,97 %
PE (7)	40,86 %

Análise TGA-DSC em ambiente inerte (atmosfera N₂)

Das experiências TGA-DSC em atmosfera inerte, foram registadas alterações que envolveram variações no fluxo de calor, acompanhadas por perdas de massa das várias amostras analisadas.

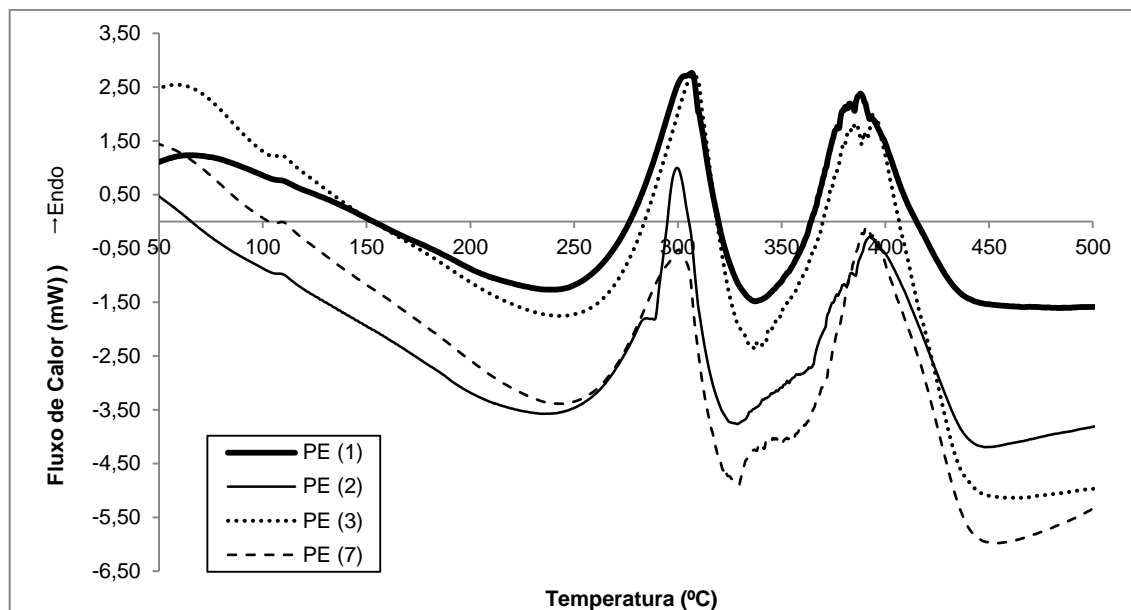


Figura 5-12 Variação de entalpia dos fenómenos endotérmicos em ambiente inerte, na gama de temperaturas entre os 50 °C e os 400 °C

Na gama de temperaturas entre os 250 °C e os 400 °C, representado pela Figura 5-12, foi possível identificar dois picos endotérmicos no fluxo de calor.

A Figura 5-13 representa a perda de massa em função da temperatura da amostra. Em todas as amostras, verifica-se uma quase total decomposição térmica em duas regiões entre os 300 e os 390 °C. Uma região de transição com uma pequena perda de massa é também identificada entre as duas principais etapas de decomposição.

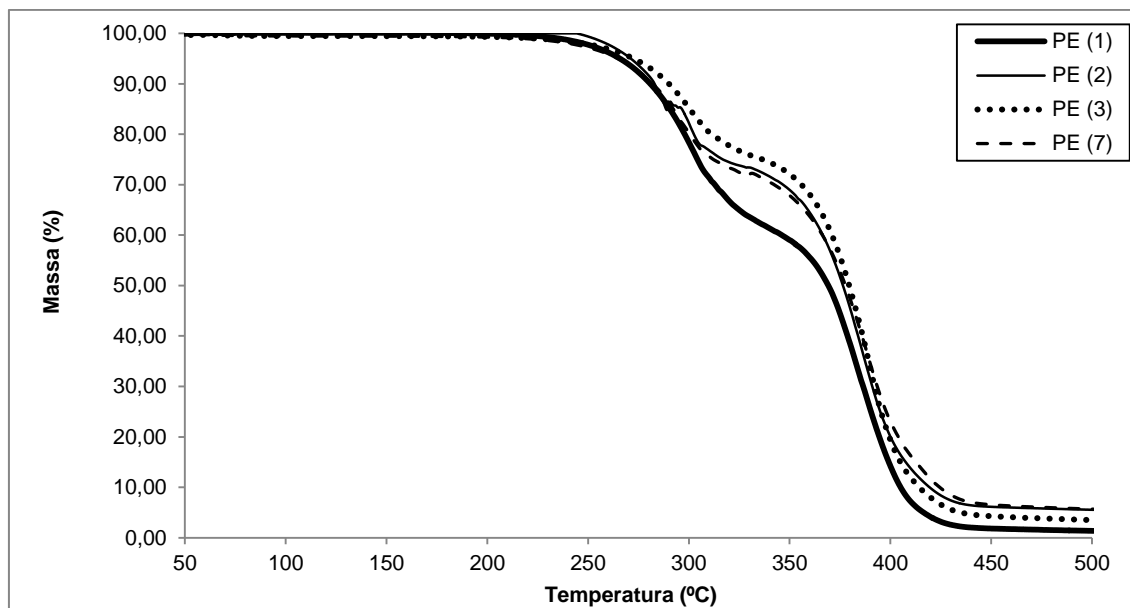


Figura 5-13 Variação de massa das amostras poliéter em ambiente inerte

Os dois estágios de perda de massa foram reproduzidos nas quatro amostras analisadas (Figura 5-14).

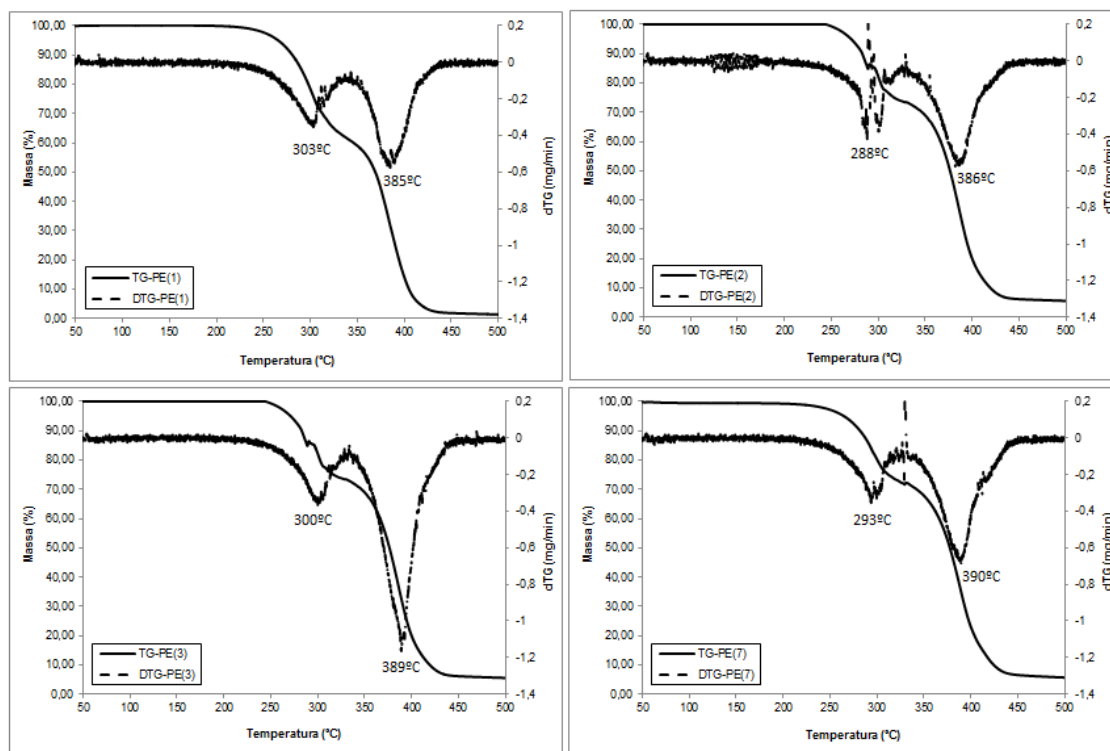


Figura 5-14 Perda de massa das espumas poliéter analisadas em atmosfera inerte

Tal como indicado na Tabela 5-18, entre 15 a 24% de massa da amostra é decomposta durante o primeiro estágio de decomposição térmica. Entre 64 a 69% de massa da amostra é perdida durante o segundo estágio de decomposição térmica.

Tabela 5-18 Perda de massa correspondente aos dois estágios de decomposição térmica

Amostra	Perda Massa (%) - Tp ₁	Perda Massa (%) - Tp ₂
PE (1)	24%	69%
PE (2)	15%	64%
PE (3)	15%	65%
PE (7)	16%	66%

Na Tabela 5-19 são apresentadas 3 leituras de temperatura registadas sob a superfície da espuma durante a laminação, por outro lado na Tabela 5-20 são apresentadas as temperaturas de decomposição inicial (T_{on}), e as temperaturas de decomposição térmica máxima (T_p) para as quatro espumas selecionadas.

Tabela 5-19 Temperaturas da superfície da espuma após passagem pela chama no processo de laminação (3 leituras)

T_1 (°C)	245,0
T_2 (°C)	238,0
T_3 (°C)	249,0

Tabela 5-20 Temperaturas de decomposição térmica em ambiente inerte

Amostra	T_{on} (°C)	T_{p1} (°C)	T_{p2} (°C)
PE (1)	231 °C	303 °C	385 °C
PE (2)	175 °C	288 °C	386 °C
PE (3)	217 °C	300 °C	389 °C
PE (7)	184°C	293 °C	390 °C

Os valores de temperatura T_{on} foram determinados pelo ponto de intersecção entre a linha de base da curva TG e a reta tangente à curva TG, no intervalo da reação, que passa pelo ponto de inflexão da curva dTG. Os valores de temperatura T_{p1} e T_{p2} foram determinados pelos pontos máximos de inflexão da curva dTG.

A T_{on} apresenta uma diferença significativa relativamente à temperatura do 1º estágio para o qual a decomposição é máxima. Segundo Shufen *et al* a decomposição dos segmentos rígidos da cadeia polimérica poderá estar a ser desencadeada por uma sequência de reações sobrepostas. Este pode ser o motivo pelo qual a identificação inicial da temperatura de decomposição é dificultada. O mesmo foi verificado pelo trabalho experimental de A. Neves.

A gama de temperaturas medidas na superfície da espuma no processo de laminação à chama corresponde à zona onde ocorre o primeiro pico de perda de massa detetada pelo TGA. Nesta gama

de temperaturas, a espuma PE(1) foi a que teve a maior perda de massa, o que também está de acordo com a maior perda de massa detetada no processo de laminação à chama.

Comparando a temperatura em que começa a degradação, não é evidente nenhuma relação com os valores de aderência obtidos, já que as espumas que tiveram melhores aderências - PE(1) e PE(2) - apresentam temperaturas iniciais de degradação de 231 °C e 175 °C, respetivamente, enquanto que às piores - PE(3) e PE(7) – correspondem as temperaturas de 217 °C e 184 °C. O mesmo sucede com a temperatura em que a degradação é máxima.

No tratamento de experiências TGA-DSC aplicadas a espumas de poliuretano, a bibliografia remete para o trabalho de Dennis Pau, na sua tese intitulada por '*A comparative study on combustion behaviours of PU foam with Numerical Simulations using Pyrolysi*' [92]. Na análise em nitrogénio, Dennis identificou igualmente dois picos de decomposição, sendo que o primeiro pico surge sempre com uma magnitude inferior relativamente ao segundo [92].

Neste contexto, a bibliografia remete também ao trabalho argumentado por Valencia [93] que descreve em detalhe a decomposição do poliuretano sob atmosfera inerte.

Segundo Valencia, a decomposição térmica do polímero na fase sólida ocorre em ambiente inerte, já que o oxigénio é totalmente consumido numa reação de combustão. Estas condições aproximam-se das que ocorrem num processo de laminação à chama.

A existência de uma chama junto à superfície da espuma reduz o teor de oxigénio junto à fase sólida, onde se dá a decomposição. Sob esta hipótese, prevê-se que o principal mecanismo que intervém neste caso de estudo é o fenómeno de pirólise.

Com base na literatura esta condição é confirmada. A decomposição pirolítica é assim representada pelas seguintes reações:

1ª Reação: *Espuma PU* → *Material residual pirolisado (fundido)* + *gases*

2ª Reação: *Resíduos* → *Material residual carbonizado (sólido)* + *gases*

Segundo Valencia, a primeira reação envolve a quebra das ligações correspondentes aos segmentos rígidos da espuma de poliuretano, com a formação de um resíduo que resulta do material pirolisado. Tal como é reportado, esta reação ocorre entre os 200 e os 340 °C.

Por sua vez, a segunda reação, envolve a decomposição do material residual fundido, correspondente maioritariamente aos segmentos flexíveis (formado na primeira reação) com a formação de gases e por uma pequena quantidade de resíduos sólidos.

Segundo o que é descrito, a segunda reação ocorre num intervalo de temperaturas entre os 340 e os 450 °C. Ambos os intervalos de temperatura identificados são aproximados do que é confirmado pelo presente trabalho experimental. Em atmosfera inerte é possível a deteção destes dois picos individuais porque não existe sobreposição entre as reações de degradação, devido à inexistência de reações de degradação oxidativa. Como descrito por Dennis as reações de pirólise são endotérmicas.

Existem várias abordagens para o estudo cinético da decomposição térmica. O mais simples é o modelo empírico que considera uma reação de cinética global, onde a expressão de Arrhenius é utilizada para correlacionar quantitativamente a perda de massa com a temperatura, através de uma constante de velocidade. Este modelo desenvolve a hipótese de conversão total de um material sólido em gás, que conduz a uma contração do material celular e conseqüentemente a uma manutenção da massa específica da amostra. Segundo este modelo, que aponta para a conservação da massa específica, a ordem de reação torna-se um parâmetro redundante ($n = 0$) [53].

Uma vez que da experiência realizada em ambiente inerte foram registados dois estágios de decomposição térmica que envolveram diferentes perdas de massa, quis-se através do modelo cinético de Arrhenius, dado pela equação descrita abaixo, calcular a variação da constante de velocidade de cada reação por influência da temperatura:

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Onde:

k - constante de velocidade específica;

A - constante pré-exponencial;

Ea - Energia de ativação;

R - constante dos gases perfeitos;

T - Temperatura.

Empiricamente, a constante de velocidade de cada reação pode ser redefinida da seguinte forma, na qual $n = 0$:

$$k = \frac{(1/W_0)(dW/dt)}{[(W - W_f)/W_0]^0} \quad \langle \Rightarrow \rangle$$

$$\langle \Rightarrow \rangle \quad k = (1/W_0)(dW/dt)$$

Onde:

k - constante de velocidade específica;

W - massa da amostra num determinado instante.

W₀ - massa inicial da amostra

W_f - massa final da amostra

dW/dt - variação da massa da amostra com o tempo

O logaritmo $\ln(k)$ foi traçado graficamente contra $1/T$, do qual se estimou a energia de ativação necessária para favorecer ambas as reações identificadas.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

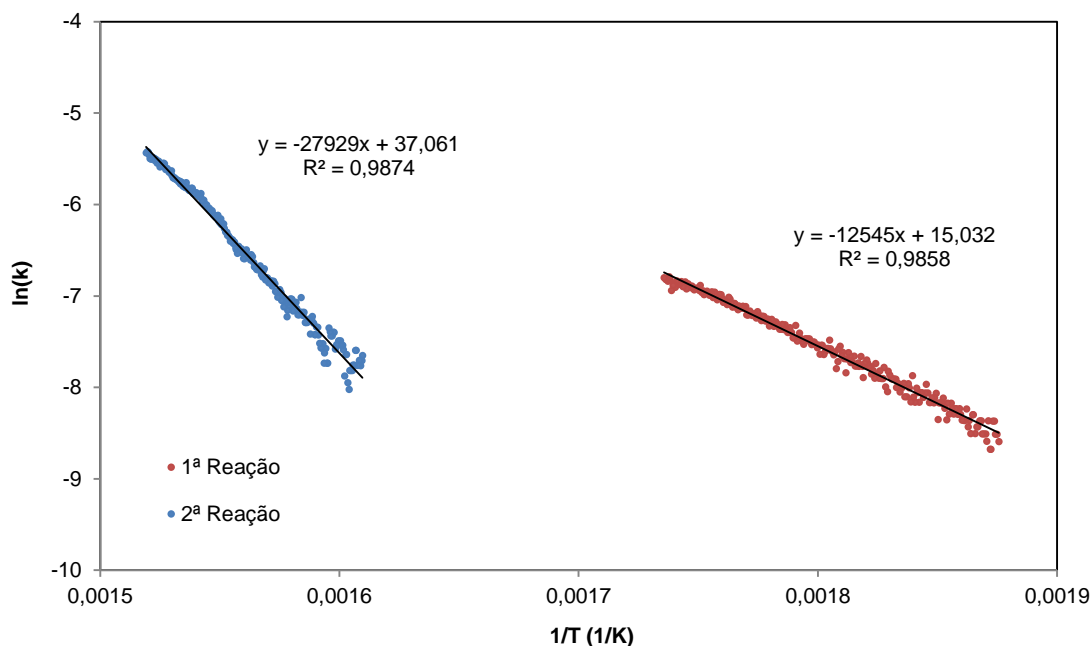


Figura 5-15 Representação gráfica $\ln(k)$ versus $1/T$ para uma velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ amostra PE(1)

Para a análise a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, os valores de E_a para a primeira e segunda reação foram de $3,60 \times 10^6$ J/g e $8,02 \times 10^6$ J/g, respectivamente (Tabela 5-21). Tal como se comprovou graficamente, a energia de ativação do segundo estágio é superior à do primeiro, visto que este resulta de uma temperatura superior. A perda de massa mais abrupta do segundo estágio está, portanto, relacionada com a maior quantidade de segmentos flexíveis comparativamente com os segmentos rígidos e com a homogeneidade dos mesmos na cadeia molecular.

Tabela 5-21 Identificação dos dois estágios de decomposição pelo modelo cinético de Arrhenius

Amostra PE (1)	T_p ($^\circ\text{C}$)	E_a/R ($\times 10^3 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	E_a ($\times 10^6$ J/g)
1ª Reação	303 $^\circ\text{C}$	12,5	3,60
2ª Reação	385 $^\circ\text{C}$	27,9	8,02

O cruzamento do tratamento gráfico dos dados TGA a um modelo de pirólise revelou uma boa aproximação às propriedades cinéticas envolvidas nos respectivos esquemas de decomposição citados para esta determinada experiência.

5.1.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A interpretação dos espectros do IV foi feita com base numa análise gráfica que identificou as variações de intensidade da absorvância da radiação infravermelha em função do número de onda da radiação (frequência). A interpretação espectral foi feita empiricamente, com base nas bandas de frequência dos grupos funcionais característicos do poliuretano em estudo. O espectro obtido para o ensaio (1) é apresentado pela Figura 5-16.

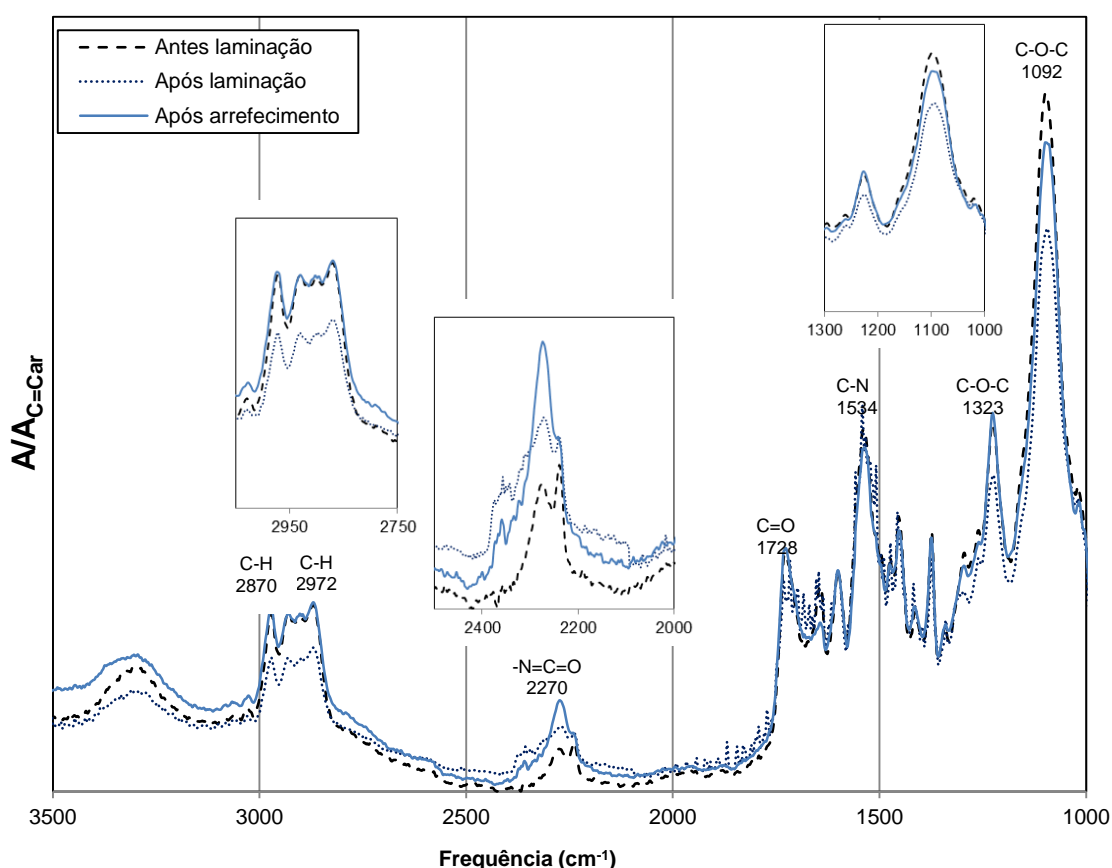


Figura 5-16 Espectro FTIR-ATR correspondente ao ensaio PE (1)

Numa primeira abordagem ao espectro resultante da amostra inicial, antes de ser submetida à laminação à chama, ressalva-se a existência de uma banda que pode parecer querer corresponder ao grupo NCO não reagido. É imperativo que a humidade presente no ar atmosférico que penetra facilmente na estrutura celular da espuma reaja irreversivelmente com o isocianato, e portanto este panorama só seria possível caso a análise FTIR tivesse sido feita poucas horas após a produção

da espuma. Como tal não sucedeu, especula-se que a existência de picos de baixa resolução possa estar na origem do aparecimento deste pico.

Dos espectros das amostras após o processo de laminação destacam-se as diferentes intensidades do grupo isocianato não reagido ($-N=C=O$) localizado numa banda de absorção centrada nos 2270 cm^{-1} . Em situações comuns de repolimerização, esta banda de absorção tenderia a dissimular-se para dar destaque aos grupos funcionais da ligação uretano, uma vez que, os grupos isocianato reagem por completo durante a polimerização para dar lugar à formação de ligações uretano e grupos amínicos. Estes grupos funcionais estão representados no espectro pela banda de absorção do grupo (N-H) centrada aos 3304 cm^{-1} e pela banda de absorção do grupo carbonilo (C=O) centrada aos 1728 cm^{-1} .

Os picos de distensão simétrico e assimétrico da ligação (C-O-C), localizados nas bandas de absorção de 1323 cm^{-1} e 1092 cm^{-1} respetivamente, representam o grupo do éter alifático e comprovam a natureza química do poliuretano em estudo.

O pico aos 1534 cm^{-1} simboliza a distensão (C-N) e a flexão no plano (N-H) de uma amina secundária. A tabela abaixo resume a interpretação espectral correspondente à Figura 5-16.

Pela interpretação do espectro correspondente à amostra submetida a arrefecimento em atmosfera de CO_2 sólido, seria de esperar o reverso a uma situação de polimerização. Neste caso, seria exetável um destaque para a banda de absorção correspondente ao grupo isocianato e uma perda de intensidade das bandas de absorção dos grupos funcionais da ligação uretano. No entanto, apenas foi possível detetar um aumento da intensidade de absorção correspondente ao grupo isocianato.

Tabela 5-22 Interpretação espectral correspondente ao ensaio PE(1)

Freq. (cm^{-1})	Atribuição
2270,0	Grupo $-N=C=O$ (Isocianato)
3303,8	Ligação N-H (Uretano)
1728,1	Grupo C=O (Uretano)
1534,3	Grupo C-N (Amina II)
1091,6	Ligação C-O-C (Éter)
1323,1	Ligação C-O-C (Éter)
2869,9	Ligação C-H (Éter)
2972,1	Ligação C-H (Éter)

O espectro obtido para o ensaio PE(7) é apresentado pela Figura 5-17.

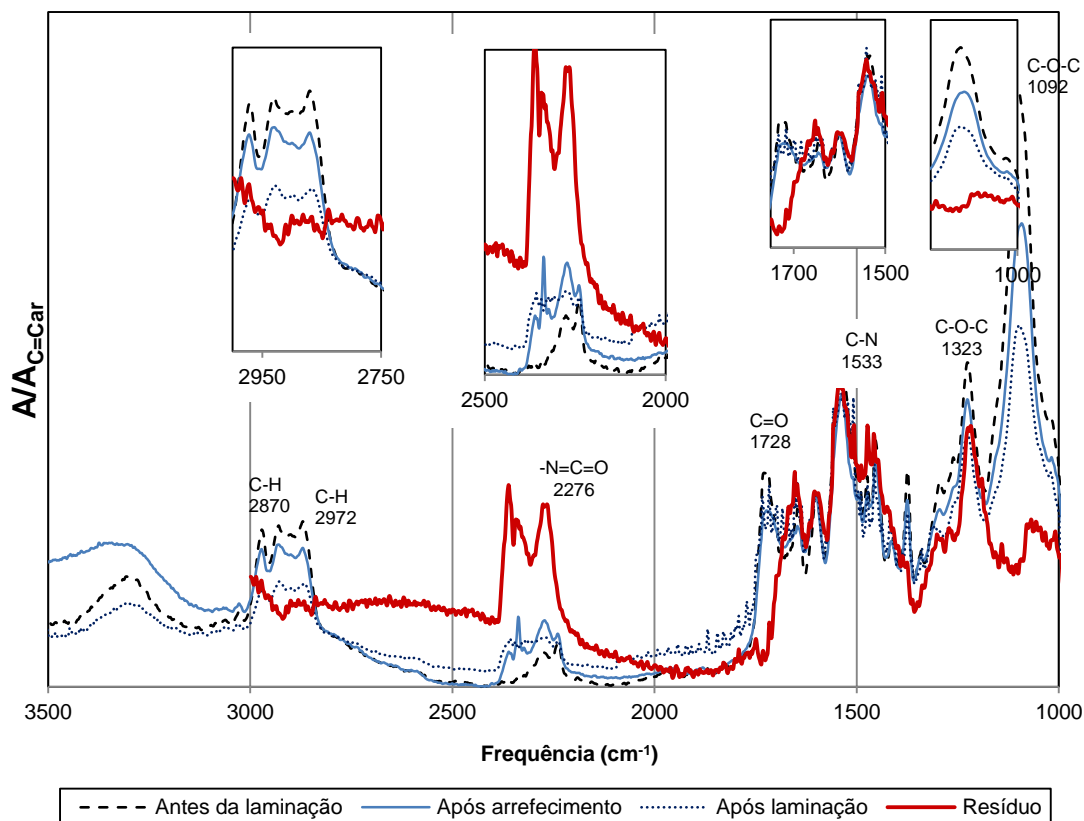


Figura 5-17 Espectro FTIR-ATR correspondente ao ensaio PE(7)

Apesar das diferenças de formulação, a interpretação espectral é bastante semelhante à do ensaio PE(1). As bandas de frequência dos grupos funcionais característicos do poliuretano em estudo foram todos identificados apenas com algumas diferenças na intensidade de absorção dos picos.

Também na análise, após 2 horas da recolha, do material residual pirolisado destacam-se três bandas de absorção comuns às da amostra de espuma em análise. Desse espectro destaca-se o grupo isocianato (-N=C=O) numa banda de absorção aproximada a 2276 cm⁻¹. O pico aos 1533 cm⁻¹ figura a distensão (C-N) de uma amina secundária. Um leve pico de distensão simétrico da ligação (C-O-C) localizado na banda de absorção de 1323 cm⁻¹ representa o grupo do éter alifático comprovando uma vez mais a natureza química do resíduo. A tabela abaixo resume esta interpretação espectral.

Tabela 5-23 Interpretação espectral correspondente ao material residual pirolisado do ensaio (7)

Freq. (cm ⁻¹)	Atribuição
2275,8	Grupo -N=C=O (Isocianato)
1533,3	Grupo C-N (Amina II)
1323,1	Ligação C-O-C (Éter)

A presença do grupo $-N=C=O$ no resíduo reforça a ideia de que durante o processo de laminação à chama, no qual advém a decomposição superficial da espuma, ocorre uma reação de despolimerização com a principal regeneração do isocianato. Segundo o que é descrito pela literatura é a formação do grupo $-N=C=O$ que confere à espuma as propriedades adesivas que permitem um melhor desempenho na aderência ao tecido.

Análise FTIR-ATR - variação de aditivos FB

A sobreposição dos espectros correspondentes às referências de espuma que incorporam os aditivos FB – Ensaio (1) e Ensaio (2) (Figura 5-18) não evidencia alterações significativas, nem picos mais intensos para as ligações $-N=C=O$.

Dada a estrutura química característica, pensa-se que esta tipologia de aditivos promove o aumento dos grupos uretano na cadeia polimérica. Posto isto, seria espectável identificar diferenças na intensidade do pico da ligação $-N=C=O$, para as diferentes formulações em estudo. Como se pode verificar pela análise da Figura 5-18, quanto melhor o desempenho da formulação na laminação à chama, maior a intensidade deste pico. A formulação PE(1), com melhores resultados na laminação à chama, apresenta maior intensidade de banda e, por outro lado a formulação PE(3) com piores resultados na laminação à chama por não incorporar aditivo FB, apresenta menor intensidade nesta banda.

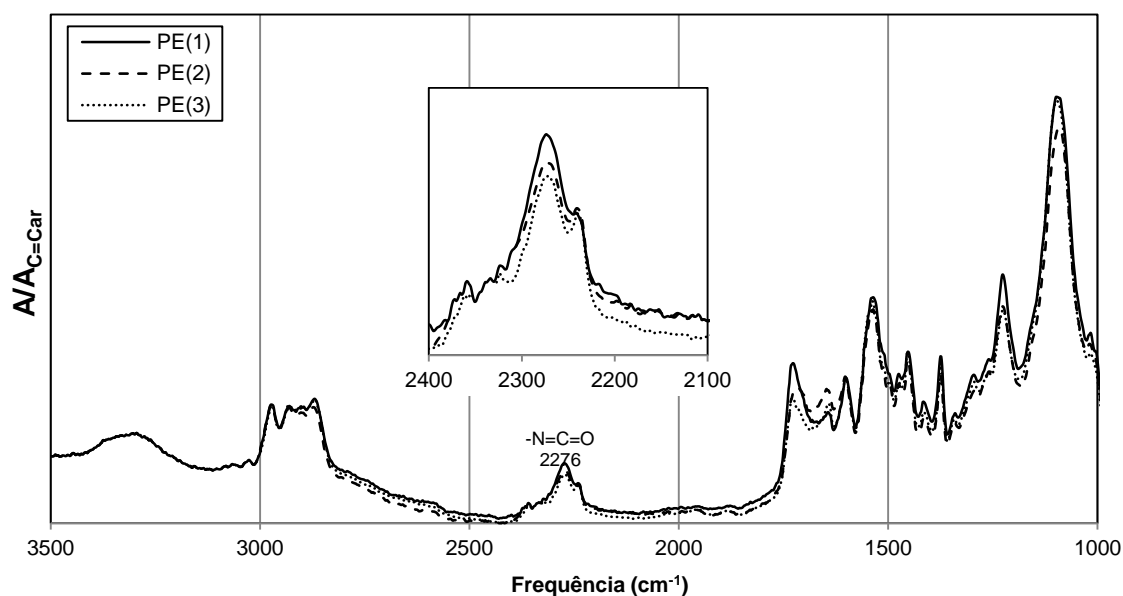


Figura 5-18 Espectro FTIR-ATR correspondente aos ensaios PE(1), PE(2) e PE(3) – Análise 2h após a laminação à chama

Estudo cinético associado à banda NCO

A análise FTIR/ATR à banda $-N=C=O$ permitiu igualmente correlacionar parâmetros cinéticos de repolimerização com as transformações estruturais que ocorrem na superfície da espuma durante a laminação à chama.

Neste contexto, foram selecionadas e transformadas em rolo quatro referências de espuma.

De acordo com o procedimento habitual, o rolo de espuma foi adaptado à máquina e laminado. Logo após o ensaio de laminação, os respetivos provetes foram cortados e acondicionados sob atmosfera de CO_2 sólido para um arrefecimento forçado das amostras. Após 1 e 24 horas deste procedimento procedeu-se à leitura das aderências. Os resultados são apresentados na Tabela 5-24.

Tabela 5-24 Avaliação de desempenho das formulações em estudo. Leitura da aderência após laminação à chama e arrefecimento forçado

Ensaio	Aderência frio 1 <i>Peak Max (N)</i>	Aderência frio 2 <i>Peak Max (N)</i>	Perda de Massa (%)	Perda de Espessura (%)
(1)	7,81	9,70	-12,4%	-26,9%
(2)	6,58	6,89	-8,9%	-12,5%
(3)	5,89	6,19	-8,3%	-14,1%
(7)	1,99	2,44	-10,7%	-17,7%

Após o arrefecimento forçado em atmosfera de CO_2 sólido, a amostra PE(7) foi acondicionada à atmosfera do laboratório e imediatamente analisou-se por FTIR/ATR a banda de absorção correspondente à ligação $-N=C=O$. Esta análise foi repetida consecutivamente em intervalos de tempo de aproximadamente 30 minutos (Figura 5-19).

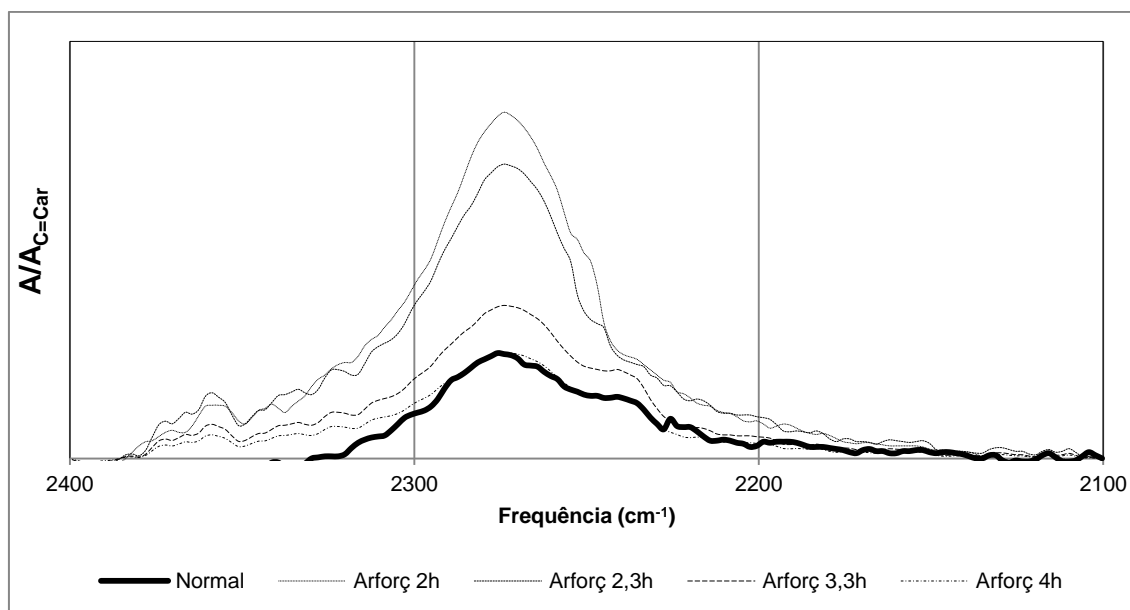


Figura 5-19 Acompanhamento da intensidade de absorção da banda correspondente ao $-N=C=O$

Por norma, uma espuma de poliuretano não deve ser considerada como um material termoplástico uma vez que é uma macromolécula reticulada sem um verdadeiro ponto de fusão. Ao ser aquecida esta decompõe-se lentamente até a um 'ponto de decomposição pirolítica'. Neste contexto, confirma-se que a despolimerização e a rápida repolimerização da ligação uretano é o fenómeno predominante e irreversível num processo de laminação à chama.

Com a identificação do grupo isocianato não reagido ($-N=C=O$) localizado numa banda de absorção centrada aproximadamente nos 2270 cm^{-1} em amostras de espuma após laminação à chama, tornou-se evidente o ponto de vista defendido por Shufen *et al* que confirmam que a degradação de ligações uretano, biureto e alofanato, potencia a formação de grupos $-OH$ e isocianato. Esta hipótese foi também reforçada pelo estudo cinético da repolimerização do grupo uretano, através do seguimento da intensidade de absorção da banda correspondente ao ($-N=C=O$) após laminação e direto arrefecimento.

A mesma tendência para o alargamento da banda de absorção do grupo ($-N=C=O$), ao longo dos vários intervalos de tempo da análise, deixa uma vez mais acautelada a possibilidade de uma leitura equívoca de picos de baixa resolução, que podem não querer identificar exclusivamente o grupo isocianato.

A Figura 5-20 e a Tabela 5-25 caracterizam o efeito cinético da repolimerização, incluído na variação de temperatura que faz modificar o valor da constante de velocidade da respetiva reação.

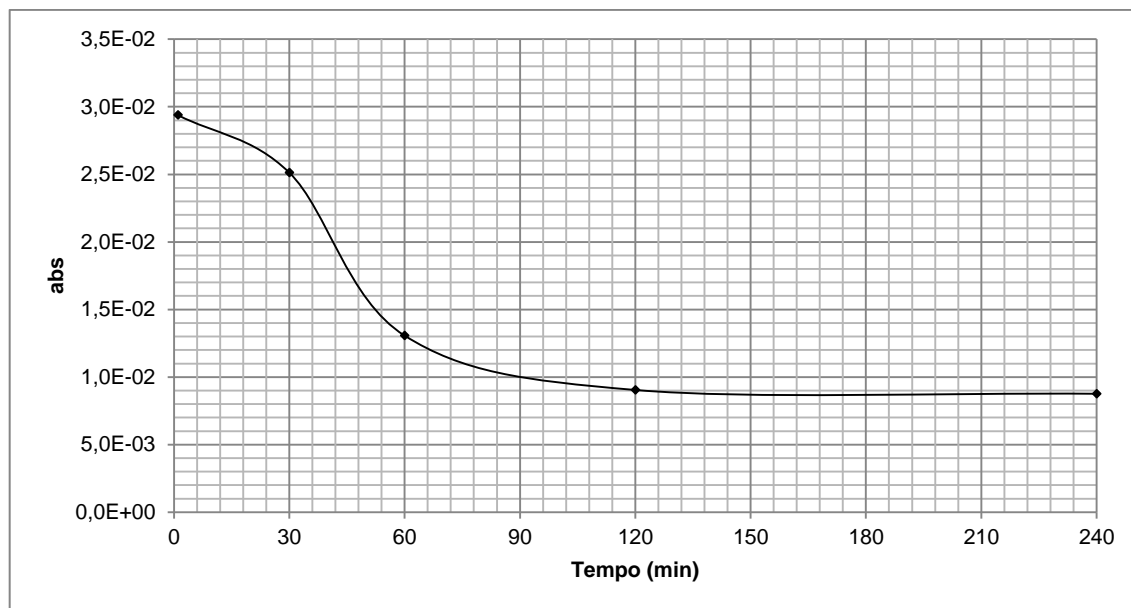


Figura 5-20 Estudo cinético banda NCO – variação do pico de absorvância ao longo do tempo (2255-2285 cm^{-1})

Percebe-se, pelos dados quantificados na tabela, que o efeito de repolimerização é acentuado entre a segunda e a terceira análise FTIR.

Tabela 5-25 Fatores com influência no estudo cinético da banda -NCO

Δt (min)	0	30	60	120	240
T ($^{\circ}\text{C}$)	-5,70	15,3	21,1	22,8	23,4
\overline{abs} ($\times 10^{-3}$)	29,4	25,1	13,1	9,05	8,76
k ($\times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$)	-	1,42	2,72	1,70	0,86

Neste estudo fica novamente a ressalva para identificação ambígua de picos de baixa resolução aos 2270 cm^{-1} . Seria esperado que a gama absorção da banda NCO tendesse para valores de absorvância perto do 0 ua. Tal não é registado. A constância do gráfico a partir do $\Delta t=120$ min, pode querer indicar a reduzida variação da absorção dos picos de baixa resolução. Em contrapartida, pode querer sugerir uma variação do pico NCO apenas para os primeiros 120 minutos, instantes nos quais ocorrem as vias de repolimerização.

5.1.3.4 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Para análise microscópica às alterações texturais que ocorrem durante os mecanismos de decomposição térmica inerentes ao processo de laminação à chama, recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Para esse efeito foram seleccionadas 4 amostras (Tabela 5-26). Foi analisada a superfície interna de cada espuma que esteve em contacto com a chama e a superfície externa da mesma.

O equipamento utilizado para esta análise de SEM foi um aparelho FEG-SEM JEOL JSM7001F, instalado no MicroLab - Electron Microscopy Laboratory of IST, no Instituto Superior Técnico.

Esta técnica foi adequada às amostras em análise havendo unicamente necessidade de as posicionar corretamente para uma análise acertada.

Tabela 5-26 Imagens das amostras estudadas, recolhidas por SEM, no estado normal e após laminação à chama

	Antes Laminação à Chama Ampliação 100X	Após Laminação à Chama Ampliação 100X	Após Laminação à Chama Ampliação 200X
PE(1)			
PE(2)			
PE(3)			
PE(7)			

Da análise aos cortes transversais das quatro amostras antes da laminação, verifica-se que a sua estrutura tridimensional não é linearmente regular. As unidades celulares aproximam-se a circunferências, no entanto maioritariamente constituídas por membranas abertas e semi-abertas. Esta interpretação foi feita num contexto global dada a difícil quantificação das alterações tridimensionais entre as espumas com melhor e pior comportamento na laminação à chama.

Os resultados tridimensionais considerados mais relevantes correspondem ao aparecimento de alterações estruturais, após ensaios de laminação à chama. Neste ponto de vista, passam a ser evidentes alterações nas paredes celulares, com o aparecimento de várias zonas uniformes de curvatura ovalada e com aspeto de gotículas. Quer isto evidenciar que a eficácia da colagem está

diretamente relacionada com a quantidade de matéria viscosa que se forma e com a pegajosidade da mesma. Este aspeto vai também ao encontro dos mecanismos inerentes à decomposição pirolítica da espuma quando exposta às temperaturas que a sua superfície atinge durante o processo de laminação à chama.

6. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO

6.1 Principais conclusões do estudo

6.1.1 Durabilidade e estabilidade molecular

No trabalho realizado por otimização iterativa de formulações, comprovou-se que existe uma boa correlação ao nível da perda das propriedades físicas e mecânicas após envelhecimentos húmidos e secos entre a escala laboratorial e a escala piloto. A flexibilidade e o baixo consumo de matérias-primas deste tipo de ensaios permite a obtenção de resultados muito mais rápidos e com menores custos.

Na otimização das formulações também se utilizaram ferramentas de DOE com vista à otimização da formulação de base PE_D42 face aos envelhecimentos húmidos (em autoclave e em estufa) e ao envelhecimento seco. Através do trabalho de otimização desenvolvido no *software* JMP, foi possível atingir um bom nível de ajuste dos dados reais ao modelo gerado pelo *software*, tendo sido possível perceber os fatores com maior relevância para as propriedades das espumas para as quais se pretendia otimizar a formulação base (nível de incorporação de aditivo extensor de cadeias e índice de isocianato). Desta forma, comprovou-se que os *softwares* estatísticos de otimização de resultados podem ser uma importante ferramenta na otimização de formulações de PU, diminuindo muito o número de ensaios laboratoriais necessários.

Após os envelhecimentos húmidos e secos, o alongamento à rutura, a tração e a dureza nem sempre sofrem alterações no mesmo sentido. Nos envelhecimentos húmidos foi notório que a temperatura tem uma maior influência na perda de propriedades mecânicas do que o tempo de duração do ensaio, verificando-se que neste tipo de envelhecimento são originadas perdas de propriedades mecânicas superiores. No entanto, ao nível de mudança de cor existe uma variação muito maior nos envelhecimentos secos do que nos húmidos. No caso dos envelhecimentos secos, a organização dos segmentos rígidos parece ser o fator determinante para uma menor perda das propriedades mecânicas, nomeadamente a dureza. Estes resultados foram algo surpreendentes, uma vez que em vários estudos se refere que a termo-oxidação é o principal mecanismo pelo qual ocorreria a degradação a temperaturas abaixo da temperatura de decomposição térmica. Contudo, para a alteração de cor e de tração da espuma, a termo-oxidação parece ser determinante. A reação de oxidação foi difícil de detetar pelas técnicas de caracterização utilizadas, visto que aparenta ser uma reação com uma cinética lenta na gama de temperaturas até 210 °C. No entanto, os ensaios de envelhecimento em atmosfera de N₂ comprovaram que a oxidação tem impacto na cor e na resistência à tração da espuma. O deslocamento sistemático da T_g para temperaturas mais baixas em todas as amostras, detetada através de DMA, também poderá ser uma evidência de degradação dos segmentos flexíveis por termo-oxidação. O mecanismo de termo-oxidação não foi detetado de uma forma clara pelas análises de FTIR.

Verificou-se que a quantidade de copolímero de SAN presente na espuma tem uma influência importante na perda de propriedades mecânicas após envelhecimentos. Por outro lado, nas espumas de PE, a concentração de grupos uretano na cadeia de poliuretano também influencia bastante a perda de propriedades físicas após envelhecimento húmido.

Através da análise de FTIR, confirmou-se o ataque hidrolítico ao grupo uretano no caso das amostras submetidas a este tipo de envelhecimento, com diminuição das ligações C=O características do grupo uretano e aumento de intensidade na região das ligações NH, devido à obtenção de aminas primárias e CO₂ após hidrólise. Também foi possível confirmar a degradação do grupo ureia em aminas primárias. No caso das espumas de PES, foram detetadas variações associadas à hidrólise do grupo éster.

Os resultados dos envelhecimentos húmidos permitem confirmar que nas espumas poliéster de massa específica mais baixa, em que existe uma menor concentração de grupos poliéster comparativamente com os grupos uretano e ureia, as espumas apresentam menores perdas de dureza. Nas espumas PES, após envelhecimento húmido, foi possível detetar uma notória diminuição do módulo de carga a 23 °C, o que pode ser associado à diminuição de dureza.

A incorporação de ignifugantes baseados em fosfatos ou polifosfatos na formulação das espumas poliéster tem um efeito negativo na perda de propriedades mecânicas após hidrólise, visto que estes ignifugantes podem gerar ácido fosfórico e assim catalisar a reação de hidrólise. As carbodiimidas interferem no mecanismo de hidrólise das espumas de PES, contudo, só têm eficácia quando sujeitas a métodos de ensaio cujas condições são menos exigentes, já que são consumidas no processo de reação com os grupos ácido.

Quanto às espumas poliéster de diferentes massas específicas, verificou-se que no caso dos envelhecimentos húmidos a perda de dureza é menor para as formulações PE_D27 comparativamente com as formulações PE_D42. A soma de grupos uretano, ureia, alofanato e biureto é superior nas espumas de baixa massa específica. No entanto, os melhores resultados na perda de dureza poderão estar relacionados com a formação de segmentos de poliureias mais longos e, portanto, com uma melhor organização. Após envelhecimento seco, não se detetou uma influência significativa da massa específica nos resultados; relativamente à resistência à tração ocorre uma perda muito mais significativa na espuma de massa específica inferior. No caso da espuma PE_D27, a contribuição dos grupos uretano para a dureza, nomeadamente dos que formam reticulações, é menor.

A variação de dureza das espumas PES após envelhecimento seco está em linha com os resultados das espumas PE_D27 e PE_D42. Este resultado é algo surpreendente, visto que é referido na literatura que os grupos éster são muito mais estáveis do que os grupos éter na reação de termo-oxidação. Como se pode observar pela cor dos provetes, estes tiveram uma menor variação de cor

em comparação com os resultados das espumas poliéter, parecendo evidenciar que a termo-oxidação foi menor, facto que também é comprovado pelos resultados de DMA, em que as espumas de PES têm um deslocamento menor da T_g face às espumas PE. No entanto, esta menor termo-oxidação não resultou diretamente numa menor perda de dureza. Por sua vez, os valores de tração e alongamento à rutura refletem essa melhoria. Mais uma vez, os resultados parecem evidenciar que a dureza, a resistência à tração e o alongamento à rutura são afetados de forma diferente pelos fenómenos envolvidos nos envelhecimentos.

A variação de dureza com o tempo no caso do envelhecimento seco aconteceu de uma forma mais ou menos linear. A mesma tipologia de variação também foi detetada no caso do envelhecimento húmido em autoclave, onde não se verificaram alterações significativas da velocidade de perda de propriedades com o número de ciclos. Este resultado foi algo inesperado, pois estava descrito na literatura que no último ciclo existe uma velocidade muito superior de perda das propriedades mecânicas face aos outros dois ciclos.

Através da análise de SEM foi possível detetar o aparecimento de defeitos estruturais tanto ao nível das estruturas como das membranas das células, após ensaios de envelhecimento húmido, maioritariamente nas espumas de poliéter, o que indica que, no caso das espumas poliéster, o seu muito pior comportamento está relacionado com a cadeia macromolecular, e a quebra de ligações ocorre a nível molecular. No caso de poliéter, nos envelhecimentos húmidos poderão estar a ocorrer alterações ao nível da cadeia macromolecular, simultaneamente com alterações ao nível da estrutura celular da espuma. Não foi possível identificar diferenças expressivas entre os defeitos estruturais nas espumas com melhor e pior comportamento após envelhecimento húmido. Relativamente ao envelhecimento seco, não foi possível detetar diferenças significativas ao nível estrutural entre as espumas antes e depois de envelhecimento.

A otimização de formulações desenvolvida neste trabalho, no âmbito dos envelhecimentos húmidos e secos, permitiu à empresa Flexipol desenvolver e homologar duas novas referências de espumas de base poliéter na OEM Daimler para assentos e painéis de porta.

O conhecimento adquirido permitiu ainda a homologação de uma espuma base poliéter e outra base poliéster na OEM GM. Como resultado deste trabalho, é ainda de referir a melhoria significativa do comportamento das espumas base poliéster desenvolvidas para a VW face à hidrólise.

6.1.2 Tecnologia de laminação à chama

Numa análise global ao trabalho apresentado, reconhecem-se os melhores desempenhos térmicos na amostra poliéster PES(1), evidenciados por uma maior aderência da espuma ao tecido quando submetida ao processo de laminação à chama.

Analisando, noutra perspetiva, apenas os resultados das amostras poliéter, identificam-se melhores desempenhos térmicos na amostra PE(1), seguida pela amostra PE(2). Correlacionam-se estes melhores desempenhos à incorporação das duas gamas de aditivos *flame bonding* apresentadas. Dada a sua estrutura química peculiar, é promovido o teor de grupos uretano na cadeia polimérica, potenciando conseqüentemente melhores desempenhos quando incorporado em formulação. No entanto, a julgar pelos resultados de aderência a quente e a frio nas espumas base poliéter, o aditivo FB B foi aquele que potenciou melhores resultados na aderência da espuma ao tecido. De um modo geral, conclui-se que o aumento do número de ligações uretano, promovido pela utilização desta matéria-prima, pode ser uma das razões pela qual a aderência da espuma ao tecido está otimizada.

De facto, a despolimerização e a rápida repolimerização da ligação uretano foi identificado como o fenómeno predominante na via reacional sobre a qual assenta este processo. Foi possível detetar através de FTIR-ATR o grupo isocianato não reagido ($-N=C=O$) localizado numa banda de absorção centrada nos 2270 cm^{-1} em amostras de espuma após laminação à chama, sendo ainda mais evidente nas amostras submetidas a um arrefecimento em atmosfera de CO_2 líquido. Esta hipótese foi também reforçada pelo estudo cinético da repolimerização do grupo uretano, através do seguimento da intensidade de absorção da banda correspondente ao ($-N=C=O$) após laminação e arrefecimento forçado da amostra.

No entanto, nem tudo depende da concentração dos grupos uretano. É importante que o líquido viscoso resultante da quebra da ligação uretano tenha determinadas propriedades de viscosidade e afinidade química com a estrutura para maximizar o efeito da aderência. A viscosidade não deve ser demasiado baixa, uma vez que dessa forma iria promover uma transferência elevada para o tecido e, conseqüentemente, propriedades de aderência a quente baixas. Por outro lado, a viscosidade não deve ser demasiado elevada, uma vez que não irá permitir uma penetração adequada do líquido ao tecido. Deste modo, a relação adequada entre o número de reticulações químicas e o número de grupos uretano é importante para a otimização deste parâmetro no processo de laminação à chama. Nesta perspetiva, acredita-se que o maior número de reticulações químicas e a menor mobilidade das cadeias resultantes da decomposição da ligação uretano possam, de facto, dificultar a repolimerização através da regeneração da ligação uretano.

A existência de uma chama junto à superfície da espuma reduz o teor de oxigénio junto à fase sólida, onde se dá a decomposição. Sob esta hipótese, pressupõe-se que o principal mecanismo que intervém neste caso de estudo é um fenómeno endotérmico de pirólise.

A decomposição térmica das quatro referências analisadas, sob ambiente inerte, ocorreu em duas etapas, para temperaturas entre os 300 e os $390\text{ }^\circ\text{C}$. A gama de temperaturas medidas na superfície da espuma no processo de laminação à chama corresponde à zona onde ocorre o primeiro pico de perda de massa detetada pelo TGA. Nesta gama de temperaturas, a espuma PE (1) foi a que teve

a maior perda de massa, o que também está de acordo com a maior perda de massa detetada no processo de laminação à chama.

A utilização de tecidos com diferentes texturas e tratamentos químicos mostrou uma forte influência no fenómeno físico pelo qual se dá a aderência da espuma ao tecido – o *interlocking*. Dependendo da textura e tipologia de tecido, este efeito pode ou não ocorrer de forma generalizada em toda a superfície da espuma, o que significa que, dependendo da regularidade da estrutura tridimensional da espuma, existirão mais ou menos pontos de aderência com o tecido. A viscosidade e a afinidade química do resíduo resultante da decomposição são também de extrema importância. O número mais elevado de ligações de uretano aumenta a perda de massa, mas também melhora a aderência, uma vez que para além de permitir a formação de um maior número de grupos NCO, promove também a repolimerização.

Mais de 90% das espumas produzidas na empresa Flexipol para indústria automóvel são para aplicação pelo processo de laminação à chama. O desenvolvimento de conhecimento nesta área permitiu à Flexipol responder de uma forma célere às solicitações dos seus clientes. A otimização de formulações e parâmetros do processo de laminação permitiu não só a melhoria significativa de alguns dos seus produtos no comportamento durante este processo, como também um adequado suporte técnico aos seus clientes. Sendo este um processo em que o conhecimento empírico prevalecia face a uma sistematização das variáveis, a ocorrência de problemas ao nível da aderência da espuma ao tecido era na sua maioria das vezes imputada à espuma de poliuretano. Com este estudo foi também possível identificar outros fatores que contribuem de uma forma decisiva para o cumprimento das especificações, como por exemplo o acabamento e a estrutura do tecido. Parâmetros como a distância entre os rodilhos que são responsáveis pela pressão mecânica que obriga o resíduo viscoso a penetrar no tecido ou a velocidade de laminação que controla a quantidade e o tipo de degradação imposta à superfície do tecido são também decisivos na obtenção de um correto valor de aderência.

De referir ainda que as melhorias na aderência das espumas aqui estudadas e implementadas têm um impacto económico direto nos clientes, permitindo à Flexipol obter vantagens competitivas importantes face aos seus concorrentes. Uma melhor aderência pressupõe por norma um processo mais produtivo com um aumento de velocidade da laminação e um processo mais eficiente, uma vez que exige uma menor redução da espessura por degradação.

6.2 Perspetivas para trabalho futuro

Como referido na metodologia, o estudo do impacto dos diferentes parâmetros da formulação foi realizado de forma a alterar-se apenas um parâmetro de cada vez, para evitar a interferência de múltiplos fatores. No entanto, este procedimento originou espumas com algumas propriedades físicas, como por exemplo a permeabilidade ao ar, muito diferentes entre si e que, só por si, também

alteram o comportamento destas mesmas espumas face aos envelhecimentos húmidos e secos. A realização de estudos complementares em que estas propriedades são mantidas constantes com pequenas variações da catálise poderiam ajudar a perceber o seu impacto na variação nas restantes propriedades físicas e mecânicas após envelhecimentos.

O trabalho realizado ao nível do envelhecimento seco sugere que o mecanismo de perda de propriedades mecânicas é diferente no caso da tração, dureza e alteração de cor. Os resultados obtidos aparentam indicar que a termo-oxidação é mais relevante para os casos da perda de tração e da alteração da cor. No entanto, existiu alguma dificuldade na deteção inequívoca da termo-oxidação através das técnicas de DSC, DMA, FTIR e OIT. No caso da técnica de OIT, foi necessário aumentar a temperatura para 220 °C para deteção de um pico exotérmico em tempos razoáveis para a realização do ensaio. Contudo, nesta gama de temperaturas já poderão estar a ocorrer fenómenos de degradação térmica, o que poderá alterar os resultados relativos apenas à termo-oxidação. Uma proposta para acelerar a termo-oxidação e ser exequível a medição do comportamento das espumas a temperaturas mais baixas no OIT e em análises de DSC em condições não isotérmicas, seria adicionar quantidades iguais de metais, como o cobre, às diferentes formulações, que funcionariam como catalisador da termo-oxidação.

Para além das técnicas de caracterização utilizadas para envelhecimento seco, pensou-se também em utilizar a quimioluminescência. No entanto, devido à acessibilidade da mesma na fase em foi identificada, revelou-se inviável a sua utilização. Esta técnica mede a emissão de fótons em função da temperatura num determinado material. Em algumas reações, como por exemplo na termo-oxidação, implicam a formação de estados excitados, em que existe a emissão de fótons na passagem para estados mais estáveis, ou seja, a partir da quantidade de fótons emitidos na gama de temperatura onde ocorre a termo-oxidação é possível conhecer o estado de oxidação de um material. Desta forma, medindo a quimioluminescência das várias formulações antes e depois de envelhecimento seco seria possível saber qual o grau de termo-oxidação que já ocorreu, até ao momento, nestas espumas. Ainda relativamente à termo-oxidação, um estudo alargado da influência do tipo e quantidade de antioxidantes na formulação padrão e a respetiva medição da perda de propriedades mecânicas e físicas das espumas após envelhecimentos secos ajudaria a aclarar e a quantificar a sua influência neste processo. O consumo de antioxidante poderia ser monitorizado por várias técnicas de caracterização, como por exemplo, FTIR.

Outra questão que seria importante esclarecer é se o material metálico das estufas ou outros equipamentos em que se envelhece as espumas poderá catalisar a oxidação das espumas, já que se verificou em alguns casos um maior escurecimento dos provetes nas zonas em contacto com partes metálicas dos equipamentos. Neste âmbito, o estudo cinético da termo-oxidação através de DSC em condições isotérmicas, com e sem adição de catalisadores metálicos desta reação, poderia ser uma mais-valia para uma melhor compreensão da sua influência na perda de propriedades físicas e mecânicas após envelhecimento seco.

Como foi referido nas conclusões relativas ao envelhecimento seco, pensa-se que a perda de dureza estará relacionada com a organização dos segmentos rígidos relativos às poliureias, pelo que faria sentido analisar as amostras antes e depois de envelhecimentos secos através de técnicas de difração de raio X. A utilização do SAXS (*Small Angle X-Ray Scattering*) para estudar a microestrutura dos segmentos rígidos e do WAXS (*Wide Angle X-Ray Scattering*) para estudar a macroestrutura seria uma mais-valia.

Na análise de SEM das amostras das espumas PE após envelhecimento húmido foi detetada a presença de estruturas côncavas nas estruturas e membranas das células de PU. Seria interessante efetuar uma análise de SEM-EDX e microscopia de Raman, para tentar averiguar diferenças ao nível da composição elementar dessas zonas e alteração ao nível das ligações e grupos.

A técnica de AFM em modo de contato, também poderia ser vantajosa para se detetar alterações ao nível da possível reorganização nos segmentos rígidos do material de poliéster após envelhecimento húmido, para esclarecer as dúvidas suscitadas pelos resultados de DMA, já que esta técnica permite identificar zonas rígidas e flexíveis de polímeros. Esta técnica também será útil para tentar avaliar a distribuição dos segmentos rígidos após envelhecimento húmido e seco, já que se prevê que existam alterações ao nível destes segmentos. De forma complementar, ou em alternativa, poderia ser também interessante utilizar a técnica de análise por TEM (*Transmission Electron Microscopy*).

A técnica de espectroscopia de aniquilamento de positrão poderia ser utilizada para a identificação e quantificação de alterações no volume livre dos segmentos pendentes que podem resultar da termo-oxidação.

Quanto à laminação à chama, a utilização de FTIR com células de alta temperatura para monitorização das alterações das ligações ao longo das várias fases de degradação do poliuretano seria uma mais-valia para complementar a compreensão dos fenómenos relacionados com o mecanismo de aderência da espuma ao tecido. Também ao nível da análise de TGA, a replicação da monitorização de perda de massa da amostra pelo aumento linear da temperatura a diferentes taxas de aquecimento, seria interessante para uma melhor aproximação ao modelo cinético envolvido nos fenómenos pirolíticos de decomposição térmica do material.

Do trabalho realizado, foi evidente que o mecanismo que permite a aderência da espuma ao tecido passa por uma despolimerização, seguida da formação de um resíduo viscoso e sua penetração no tecido, seguindo-se um processo de repolimerização. O estudo realizado centrou-se na obtenção de informação sobre o processo de despolimerização e repolimerização. No entanto, a obtenção de dados sobre as características reológicas do resíduo e da sua tensão superficial seria interessante para complementar o estudo aqui apresentado.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Malcolm PS. «Polymer Chemistry An Introduction». 3rd ed. New York: Oxford University Press; 1999.
2. Sharmin E, Zafar F. «Polyurethane». Em: Polyurethane. InTech; 2012. p. 3–16.
3. Szycher M. «Szycher's Handbook of Polyurethanes». 2.^a ed. CRC Press; 2012.
4. Herrington R, Hock K. «Flexible Polyurethane Foams». The Dow Chemical Compan; USA; 1997.
5. Saunders JH, Frisch KC. «Polyurethanes Chemistry and Technology. Part I: Chemistry (High polymers XVI)». 1.^a ed. Interscience Publishers; 1962.
6. Oertel G. «Polyurethane Handbook». 1.^a ed. Hanser-Gardner Publications; 1985.
7. PlasticsEurope. «Plastics - the facts 2014/2015: An analysis of European plastics production, demand and waste data». PlasticsEurope. 2015.
8. PlasticsEurope. «Plastics – the Facts 2016». PlasticsEurope. 2016.
9. «Polyurethane Market by Raw Material (MDI, TDI, Polyols), Product (Coatings, Adhesives & Sealants, Flexible & Rigid Foams, Elastomers), End User (Building & Construction, Automotive & Transportation, Bedding & Furniture) - Global Forecast to 2021» [Internet]. 2017 [citado 31 de Julho de 2017]. Obtido de: <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polyurethane-market-151784541.html>
10. ISOPA - European Diisocyanate and Polyol Producers Association. «Socio-economic contribution of the polyurethane industry to growth and jobs in Europe». ISOPA. 2014;
11. «Polyurethane (PU) Market Analysis By Product (Rigid Foam, Flexible Foam, Coatings, Adhesives & Sealants, Elastomers), By End-Use (Furniture & Interiors, Construction, Electronics & Appliances, Automotive, Footwear, Packaging), & Segment Forecasts, 2014 - » [Internet]. 2017 [citado 31 de Julho de 2017]. Obtido de: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>
12. «Polyurethane (PU) Market Size Worth \$105.2 Billion By 2025» [Internet]. 2017 [citado 31 de Julho de 2017]. Obtido de: <http://www.grandviewresearch.com/press-release/global-polyurethane-pu-market>
13. «Global Polyurethanes (PU) Market By Product (Rigid Foam, Flexible Foam, Coatings, Adhesives & Sealants, Elastomers), By End-use (Furniture and Interiors, Construction, Electronics & Appliances, Automotive) Is Expected To Reach USD 73.6 Billion By 2020: Ne» [Internet]. Globe Newswire. [citado 31 de Julho de 2017]. Obtido de:

<https://globenewswire.com/news-release/2014/10/27/676645/10104520/en/Global-Polyurethanes-PU-Market-By-Product-Rigid-Foam-Flexible-Foam-Coatings-Adhesives-Sealants-Elastomers-By-End-use-Furniture-and-Interiors-Construction-Electronics-Appliances-Aut.html>

14. Kroschwitz JI, Mark HF. «Encyclopedia of polymer science and technology (Part 1, Volume 4)». 3.^a ed. Kroschwitz JI, editor. Wiley-Interscience; 2003.
15. Salamone JC. «Concise Polymeric Materials Encyclopedia». 1.^a ed. CRC Press; 1999.
16. Aneja A, Wilkes GL, Rightor EG. «A study of slabstock flexible polyurethane foams based on varied toluene diisocyanate isomer ratios». *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2003. p. 258–268.
17. Levchik S V, Weil ED. «Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature». *Polym Int*. Novembro de 2004;53(11):1585–1610.
18. Suzuki T, Tokumoto K, Takahashi Y, Kiso H, van Maris R, Tucker J. «Zero Emission Polyurethane Catalyst - Reactive Strong Gelling Amine». *TOSOH Res Technol Rev*. 2013;57:13–21.
19. EUROPUR, EURO-MOULDERS. «Guidelines for the Establishment of a Safety Management System in a Flexible Polyurethane Foam Plant». 2016.
20. Gray RL, Lee RE, Sanders BM. «Low Volatility Antioxidants for Scorch Protection of Polyurethane Foams». Em: ANTEC. Indianapolis: Society of Plastics Engineers; 1996. p. 1850–1854.
21. Gray RL, Lee RE. «Scorch inhibitors for flexible polyurethanes». Em: G. P, editor. *Plastics Additives Polymer Science and Technology Series*, vol 1. 1.^a ed. Dordrecht: Springer; 1998. p. 567–575.
22. Landers R, Modro H, Hubel R. «Influencing the Cell Structure of Flexible Polyurethane Foams by Additives». Essen: Evonik Industries AG.
23. Yasunaga K, Neff RA, Zhang XD, Macosko CW. «Study of Cell Opening in Flexible Polyurethane Foam». *J Cell Plast*. 1996;36:427–448.
24. Randall D, Lee S. «The Polyurethanes Book». J. Wiley; 2002.
25. Fries K-W, Ferrand J, Klahre H, Kurt E. «Multiflex - Slabstock Equipment Innovations for the New Millennium: Ecological and Economical Revolution in Flexible Foam». Em: *Polyurethanes Expo '99: Innovation for the Next Millennium*. Orlando, Florida: American Plastics Council; 1999. p. 289–292.
26. Ehbing H, Zien H, Frei J. «Process and apparatus for the optimized production of foam in a

- continuous block slabstock process». EUA; US7645809 B2, 2010.
27. Austin A. «European Flexible (slabstock) Polyurethane Foam Market Report 2017». EUROPUR. Bruxelas; 2017.
 28. Chattopadhyay DK, Webster DC. «Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes». *Prog Polym Sci.* Outubro de 2009;34(10):1068–1133.
 29. Rychlý J, Lattuati-Derieux A, Lavédrine B, Matisová-Rychlá L, Malíková M, Csomorová K, et al. «Assessing the progress of degradation in polyurethanes by chemiluminescence and thermal analysis. II. Flexible polyether- and polyester-type polyurethane foams». *Polym Degrad Stab.* Elsevier Ltd; 2011;96(4):462–469.
 30. Yarahmadi N, Vega A, Jakubowicz I. «Accelerated ageing and degradation characteristics of rigid polyurethane foam». *Polym Degrad Stab.* 2017;138:192–200.
 31. Wilkes GL, Bagrodia S, Humphries W, Wildnauer R. «The time dependence of the thermal and mechanical properties of segmented urethanes following thermal treatment». *J Polym Sci Part C Polym Lett.* 1975;13(6):321–327.
 32. Schulz-Sluka L. «The Heat Aging of Flexible Polyurethane Foams». *Kunststoffe plast Eur.* 1999;89(3):108–110.
 33. Sá SCDF. «What does the future hold for polyurethane fashion and design? Conservation studies regarding the 1960s and 1970s objects from the MUDE collection». Universidade Nova de Lisboa; 2017.
 34. Magness SC. «Method for producing oxidation discoloration resistant polyurethane foam». EUA; US 9102779 B2, 2015.
 35. Gunther T, Glos M, Krebs M. «Ageing-Resistant and Low-Emission Mattresses and/or Cushions». US20170226264, 2017.
 36. Kinoshita H, Yamaguchi N. «Flexible polyurethane foams inhibited from yellowing and pad». Japão; US20040048940, 2004.
 37. Rychlý J, Matisová-Rychlá L. «Physical and chemical processes leading to deterioration of original properties of plastics» [Internet]. 2012 [citado 8 de Setembro de 2017]. Obtido de: <http://popart-highlights.mnhn.fr/assessment-of-plastic-degradation/processes-leading-to-deterioration-of-plastics/index.html>
 38. Shufen L, Zhi J, Kaijun Y, Shuqin Y, Chow WK. «Studies on the Thermal Behavior of Polyurethanes». *Polym Plast Technol Eng.* 2006;45(1):95–108.
 39. Neag M, Floyd L, Manzuk S. «The Application of Thermogravimetry to the Service Life Prediction of Vinylidene Chloride Coatings». *Polym Mater Sci Eng.* 1993.

40. Boubakri A, Haddar N, Elleuch K, Bienvenu Y. «Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane». *Mater Des.* Outubro de 2010;31(9):4194–4201.
41. Gopalakrishnan S, Fernando TL. «Studies on ageing performance of some novel polyurethanes». *J Chem Pharm Res.* 2011;2(3):848–862.
42. Dement'ev AG, Zharkov V V., Dement'ev MA, Nevskii L V. «Ageing of flexible polyurethane foams and determination of their service life under different climatic conditions». *Plast Massy.* 2004;11:15–19.
43. Pellizzi E, Lattuati-Derieux A, Lavédrine B, Cheradame H. «Degradation of polyurethane ester foam artifacts: Chemical properties, mechanical properties and comparison between accelerated and natural degradation». *Polym Degrad Stab.* Setembro de 2014;107:255–261.
44. Neves A. «Comportamento de espumas de poliuretano no processo de colagem à chama». Universidade de Aveiro; 2010.
45. Wuestenenk A, Bright DA, James A, Fregni S, Thomas D, Kiso H, et al. «Emanation Reduction Using Novel, Non-Fugitive Additives For Flexible Polyurethane Foams». Em: Conference API. 2009.
46. Grabhoefer H, Weyland P. «Process for the preparation of flexible polyurethane foams with improved resistance to hydrolysis and good die cutability». República Federal da Alemanha; US4362825, 1982. p. 1–6.
47. Brown J, Wang DST. «Hydrolysis-resistant flexible polyurethane foams». United States of America; US4196268, 1980. p. 1–6.
48. Vilar WD. «Química e tecnologia dos poliuretanos». Vilar Consultoria; 1998.
49. Isobe M, Ohkubo K, Sakai S, Takaki U, Nobori T, Izukawa T, et al. «Flexible polyurethane foam with high durability». EP 0897940 B1, 2004.
50. Ravey M, Pearce EM. «Of, Flexible polyurethane foam. I. Thermal decomposition a polyether based, water blown commercial type of flexible polyurethane Foam». *J Appl Polym Sci.* 1997;63:47–74.
51. Garrido MA, Font R. «Pyrolysis and combustion study of flexible polyurethane foam». *J Anal Appl Phys.* 2015;113:202–215.
52. Prasad K, Kramer R, Marsh N, Nyden M, Ohlemiller T, Zammarano M. «Numerical simulation of fire spread on polyurethane foam slabs». Em: Proceedings of the Fire and Materials Conference. 2009. p. 697–708.
53. Pau D. «A Comparative Study on Combustion Behaviours of Polyurethane Foams with Numerical Simulations using Pyrolysis Models». University of Canterbury; 2013.

54. Hager KF, Brodbeck MB. «Flame Bonding of Urethane Foam». J Cell Plast. 1968;4:276–284.
55. Omoto M, Umeda K, Hidai T. «Polyether-Based Flexible Polyurethane Foam for Flame Lamination». J Cell Plast. 1990;230–239.
56. Choi KY, Jung SJ, LIM BG, Oh JS, Jeong KY, Park IH. «Flame retarded slabstock polyurethane foam composition for flame lamination». Seoul; US 2015/0266993, 2015.
57. Park K-H, Kim J-S, Cho B-G. «Calculation of Activation Energy by OIT Method for aging evaluation of NPP cable». Trans Korean Nucl Soc Autumn Meet. 2006.
58. «Standard Test Methods for Determining Oxidation Induction Time of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry». E1858 - 08 West Conshohocken, PA: ASTM International.
59. Gattuso MJ, Scott R V., House DW, Bauman WM, Frisch KC, Klempner D, et al. «Secondary Amine Extended Flexible Polyurethane-Urea Foams». J Cell Plast. 1990;26:48–62.
60. Ionescu M. «Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes». 1.^a ed. Shawbury: Rapra Technology Limited; 2005. 186-209.
61. «Dow Polyurethanes - Chain-Growth Copolymer Polyols Role in Foam Formulation» [Internet]. Dow Answer Center. 2017 [citado 17 de Outubro de 2017]. Obtido de: https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/13320/~-/dow-polyurethanes---chain-growth-copolymer-polyols-role-in-foam-formulation
62. Kaushiva BD. «Structure-Property Relationships Of Flexible Polyurethane Foams». Virginia Polytechnic Institute and State University; 1999.
63. Aquino FG, Sheldrake T, Clevelario J, Pires F, Coutinho FMB. «Estudo do Envelhecimento de Poliuretanos Aplicados na Indústria de Petróleos». Polímeros Ciência e Tecnol. 2010;20(1):33–38.
64. Beyler CL, Hirschler MM. «Thermal Decomposition of Polymers». Em: SPE Handbook of Fire Protection Engineering. 2001. p. 110–131.
65. Sonnenschein MF, Prange R, Schrock AK. «Mechanism for compression set of TDI polyurethane foams». Polymer (Guildf). 2007;48(2):616–623.
66. Broos R, Herrington RM, Casati FM. «Endurance of Polyurethane Automotive Seating Foams». J Cell Plast. 2000;36:207–245.
67. Wilhelm C, Gardette J. «Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 1. Aliphatic poly(ester-urethane)». Polymer. 1997. p. 4019–4031.
68. Wilhelm C, Gardette J. «Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: aliphatic poly(ether-urethane)s». Polymer (Guildf). 1998;39(24):5973–5980.

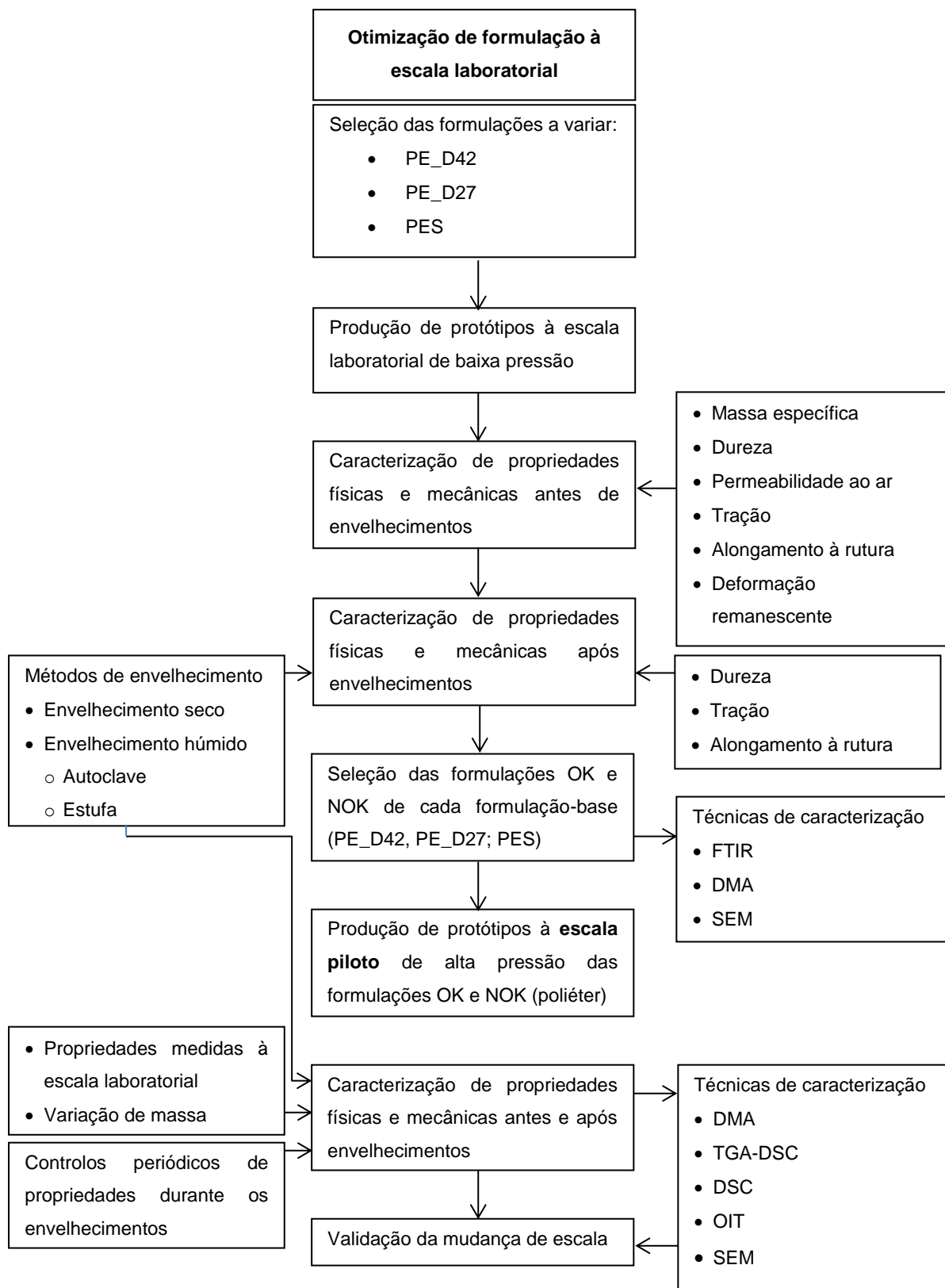
69. Schwartz M. «Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes». 2.^a ed. CRC Press; 2002.
70. Lattuati-Derieux A, Thao-Heu S, Lavédrine B. «Assessment of the degradation of polyurethane foams after artificial and natural ageing by using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and headspace-solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry». *Journal of Chromatography A*. 2011. p. 4498–4508.
71. Tocchetto RS. «Thermo-Oxidative Behavior of PTMG and PPG Based Polyurethane-Ureas With Varying Degree of Fluorination». University of Tennessee - Knoxville; 2002.
72. Bryskiewicz A, Zieleniewska M, Przyjemska K, Chojnacki P, Ryszkowska J. «Modification of flexible polyurethane foams by the addition of natural origin fillers». *Polym Degrad Stab*. 2016;1–9.
73. Gómez-Fernández S, Ugarte L, Peña-Rodríguez C, Corcuera MÁ, Eceiza A. «The effect of phosphorus containing polyol and layered double hydroxides on the properties of a castor oil based flexible polyurethane foam». *Polym Degrad Stab*. 2016;132:41–51.
74. Pretsch T, Jakob I, Müller W. «Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane)». *Polym Degrad Stab*. 2009;94(1):61–73.
75. Neff RA, Marsalko TM. «Roles of Conventional Polyol and Isocyanate in Humid Aging and Durability of Molded Seating Foam». *J Cell Plast*. 1999;35:492.
76. Ren D. «Moisture-Cure Polyurethane Wood Adhesives: Wood/Adhesive Interactions and Weather Durability». 2010;232.
77. Neto SC. «DMA – O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III)». *Brazilian J Therm Anal*. 2014;3(1-2):26E – 29E.
78. Groenewoud WM. «Characterisation of Polymers by Thermal Analysis». Elsevier Ltd; 2001.
79. Kaushiva BD, Dounis D V., Wilkes GL. «Influences of copolymer Polyol on Structural and Viscoelastic Properties in Molded Flexible Polyurethane Foams». *J Appl Polym Sci*. 2000;78:766–86.
80. Rath A, Apichatachutapan W, Gummaraju R, Neff R, Heyman D. «Effect of Average Particle Size and Distribution on the Performance of Copolymer Polyols». *J Cell Plast*. 2003;39:387–415.
81. Razmara M, Saidpour SH, Arunchalam S. «DMA investigation on polyurethane (PUR)». Em: *International Conference on Fascinating Advancement in Mechanical Engineering (FAME2008)*. 2008. p. 11–3.
82. Dounis D V., Wilkes GL. «Influence of Diethanolamine on Hard Segment Ordering in Flexible Polyurethane Foams». *J Appl Polym Sci*. 1997;65(3):525–37.

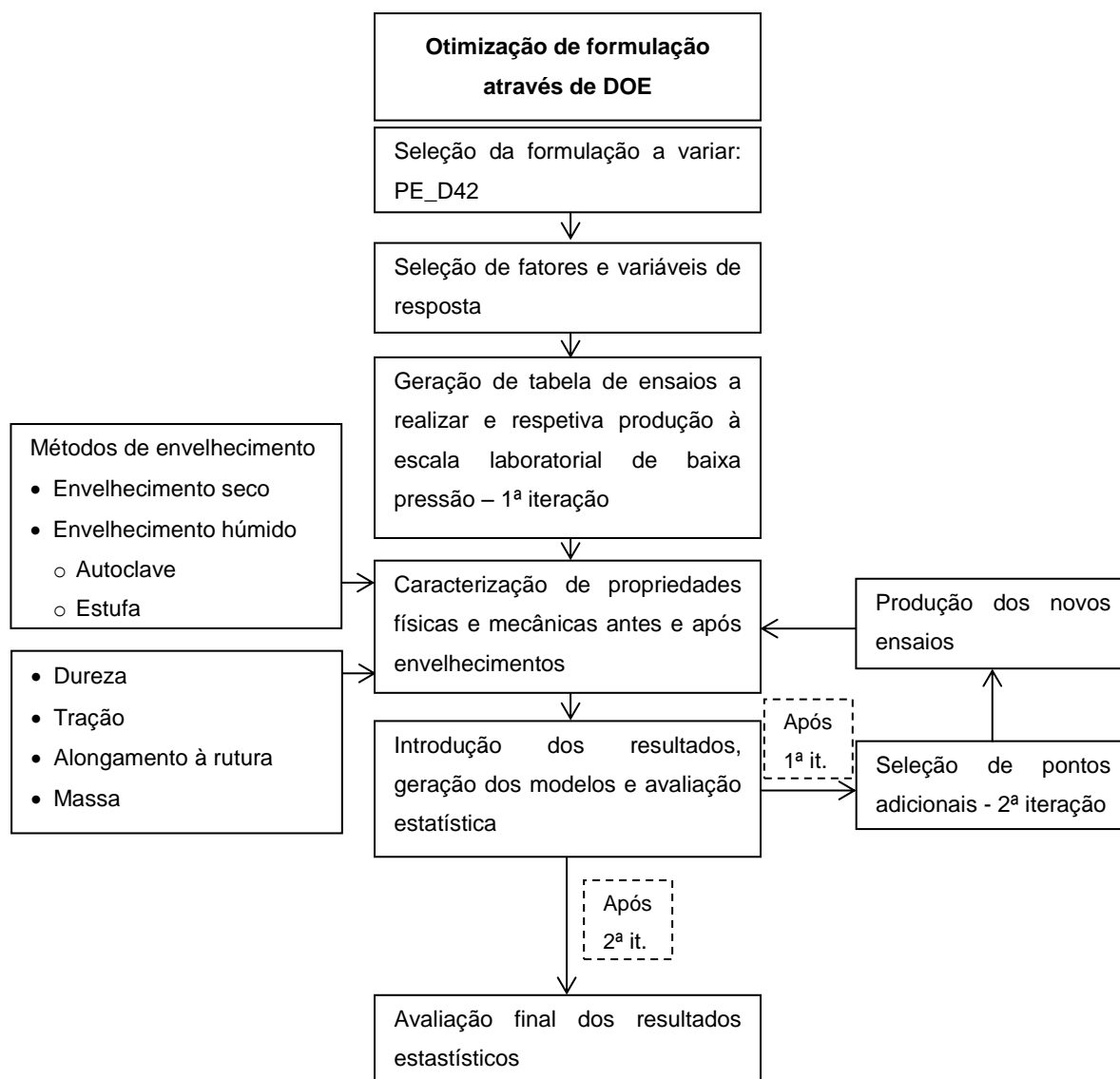
83. Yu Y-J, Hearon K, Wilson TS, Maitland DJ. «The effect of moisture absorption on the physical properties of polyurethane shape memory polymer foams». *Smart Mater Struct.* 2011;20(8).
84. Dounis D V., Wilkes GL. «Effect of Toluene Diisocyanate Index on Morphology and Physical Properties of Flexible Slabstock Polyurethane Foams». *J Appl Polym Sci.* 1997;66(13):2395–2408.
85. Saba N, Jawaid M, Alothman OY, Paridah MT. «A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites». *Constr Build Mater.* Elsevier Ltd; 2016;106:149–59.
86. Chateauminois A, Chabert B, Soulier JP, Vincent L. «Hygrothermal Ageing Effects on the Static Fatigue Behaviour of Glass/Epoxy Composites». *Composites.* 1993;24(7):547–555.
87. Chang C-C, Chen K-S, Yu TL, Chen Y-S, Tsai C-L, Tseng Y-H. «Phase Segregation of Polyester Based-Polyurethanes». *Polymer Journal.* 1999. p. 1205–1210.
88. NIIR Board of Consultants & Engineers. «Speciality Plastics, Foams (Urethane, Flexible, Rigid) Pet & Preform Processing Technology Handbook». Asia Pacific Business Press Inc.; 2005.
89. Defonseka C. «Practical Guide to Flexible Polyurethane Foams». Smithers Rapra; 2013.
90. Sonnenschein M, Wendt BL, Schrock AK, Sonney JM, Ryan AJ. «The relationship between polyurethane foam microstructure and foam aging». *Polymer (Guildf).* 2008;49(4):934–942.
91. Wizgoski MG. «Physical Aging of Poly(acrylonitrile-Butadiene- Styrene). I. Dynamic Mechanical Measurements». *J Appl Polym Sci.* 1980;25:1443–1453.
92. Pau D, Fleischmann C, Spearpoint M, Li K-Y. «Sensitivity of heat of reaction for polyurethane foams». Em: *Fire Safety Science. International Association for Fire Safety Science*; 2014. p. 179–192.
93. Valencia LB. «Experimental and numerical investigation of the thermal decomposition of materials at three scales: application to polyether polyurethane foam used in upholstered furniture». *École Nationale Supérieure de Mécanique et d’Aérotechnique*; 2006.
94. «Ensaio de Tração» [Internet]. [citado 9 de Junho de 2017]. Obtido de: <http://miscelaneadoconhecimento.com/ResMat/tracao.html>
95. «Sheet Metal Testing» [Internet]. Khushboo Scientific Pvt. Ltd. [citado 9 de Junho de 2017]. Obtido de: <http://www.khushbooscientific.com/Sheet-Metal-Testing.htm>
96. Thomas A. Luckenbach. «DMTA: Dynamic Mechanical Thermal Analysis». Rheometrics, Inc. New Jersey.

97. Haines PJ. «Principles of Thermal Analysis and Calorimetry». Royal Society of Chemistry; 2002. 220 p.
98. Sepe M. «Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering». 1st ed. Norwich, NY: Plastics Design Library; 1998.
99. Pan W, Xu W, Li S. «Fundamentals of TGA and SDT». Coruña U da, editor. Therm Anal Fundam Appl to Mater Charact. 2005;1–7.
100. Heydari M, Rahman M, Gupta R. «Kinetic Study and Thermal Decomposition Behavior of Lignite Coal». Int J Chem Eng. 2015;2015:9.
101. Hatakeyama T, Quinn FX. «Thermal Analysis — Fundamentals and Applications to Polymer Science». 2nd ed. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd; 1999.
102. Bhadeshia HKDH. «Differential scanning calorimetry» [Internet]. Materials Science and Metallurgy. University of Cambridge; [citado 2 de Junho de 2017]. Obtido de: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2002/Thermal2.pdf>
103. Gabbot P. «Principles and Applications of Thermal Analysis». 1st ed. Blackwell Publishing Ltd; 2008.
104. Nanoscience. «How an SEM Works» [Internet]. [citado 16 de Agosto de 2017]. Obtido de: <http://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/how-sem-works/>
105. «Brief Introduction to Scanning Electron Microscopy (SEM)» [Internet]. [citado 16 de Agosto de 2017]. Obtido de: <http://cfamm.ucr.edu/documents/sem-intro.pdf>
106. Swapp S. «SEM» [Internet]. [citado 16 de Agosto de 2017]. Obtido de: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
107. SAS Institute Inc. «JMP® 13 Design of Experiments Guide». Cary, North Carolina: SAS Institute Inc.; 2016.

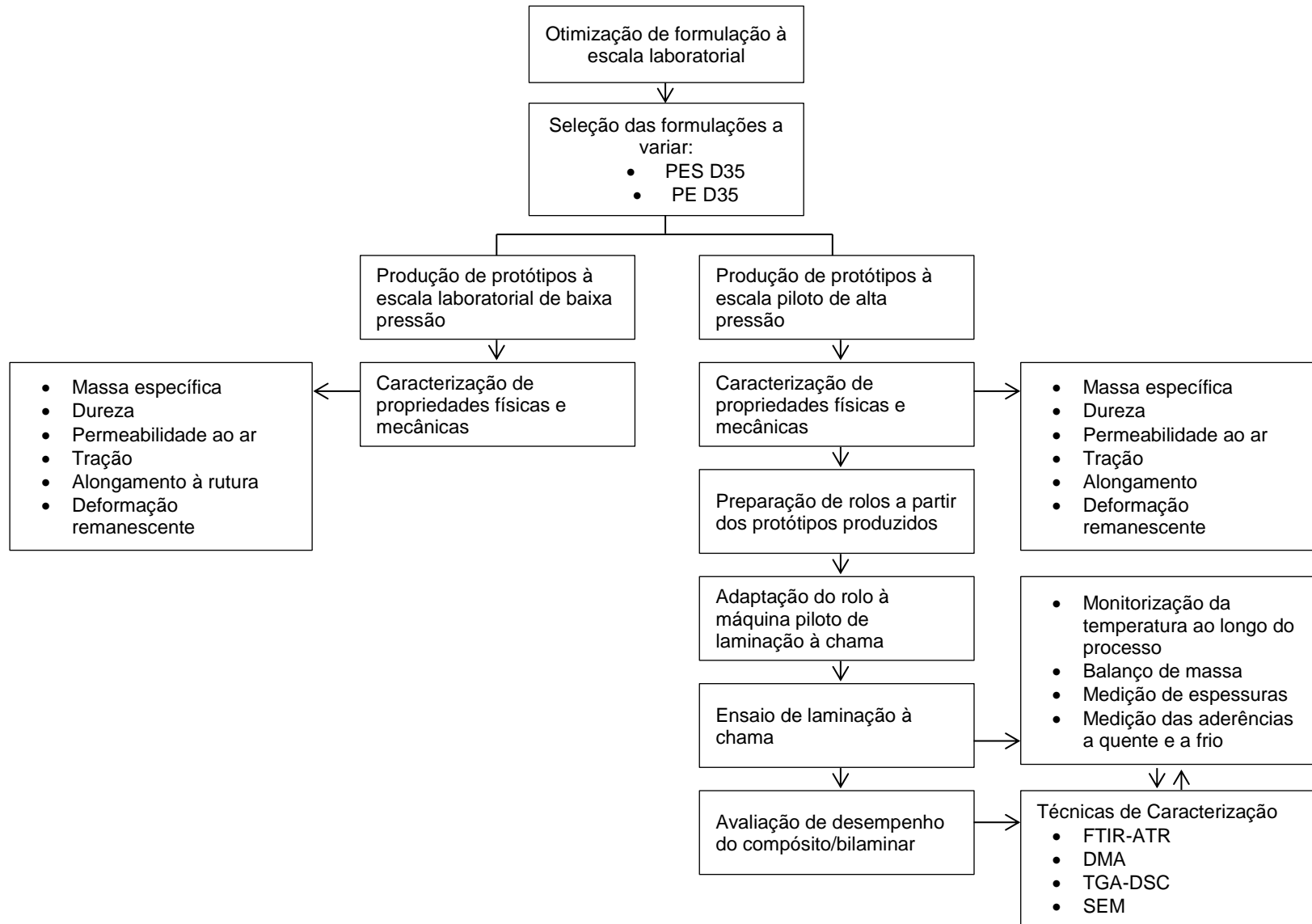
ANEXO A – ESQUEMAS DA METODOLOGIA

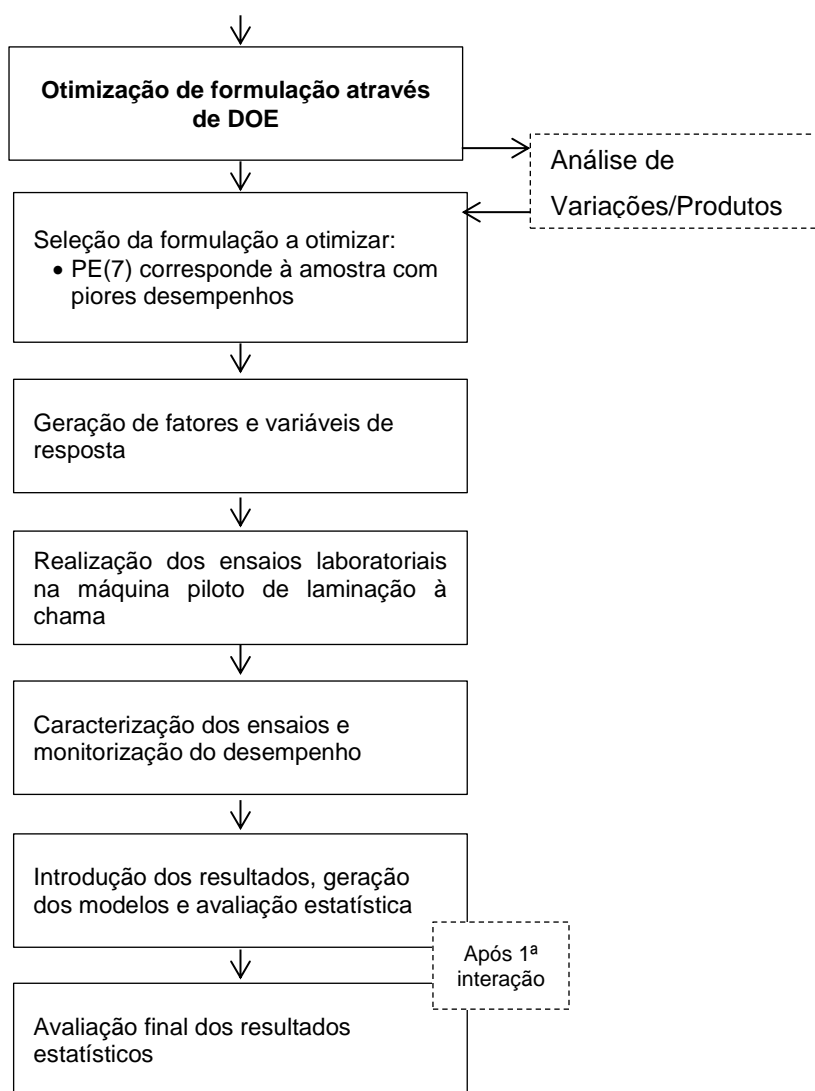
Representação esquemática da metodologia para correlacionar durabilidade e estrutura macromolecular





Representação esquemática da metodologia para o estudo da tecnologia de laminação à chama





ANEXO B – MÉTODOS EXPERIMENTAIS E DE CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

B.1 Métodos gerais

B.1.1 Determinação de propriedades físicas e mecânicas de espumas flexíveis de poliuretano

A aplicação das espumas flexíveis de poliuretano na indústria automóvel apresenta requisitos quanto às propriedades físicas e mecânicas do material em causa. Estas propriedades permitem seleccionar o material correto para aplicação correta e baseiam-se na medição das propriedades antes de envelhecimento.

Como tal, é importante assegurar que todas as espumas comercializadas têm as suas propriedades dentro das especificações do caderno de encargos definido e acordado com o cliente. Por outro lado, no desenvolvimento e otimização de formulações, a medição das propriedades físicas é da máxima importância uma vez que esses resultados são ferramentas que permitem avaliar a qualidade da espuma desenvolvida e compreender o efeito dos ajustes efetuados, assim como definir e descortinar as possíveis variações para que sejam atingidos os valores pretendidos.

No seguimento destas práticas é apresentado um conjunto de controlos de caracterização padronizados. Estes testes foram considerados durante a realização do presente trabalho de doutoramento, mostrando a extrema utilidade para as medições de propriedades físicas e mecânicas das amostras de espuma flexível estudadas.

Massa específica aparente

Nas espumas flexíveis de poliuretano, a massa específica aparente é obtida pela relação entre a massa (W , em g) e o volume (V , em mm^3) do provete.

$$\text{Massa específica (kg/m}^3\text{)} = \frac{W}{V} \times 10^6$$

Por indicação do método ISO 845:2006, os provetes de ensaio são cortados tipicamente nas dimensões de 100x100x50 mm e acondicionados por um período mínimo de 72 horas a 23 ± 2 °C de temperatura e 50 ± 5 % de humidade relativa. O procedimento a ter em conta é somente a determinação das dimensões exatas de cada provete, com recurso a uma régua graduada e a determinação da massa do provete, recorrendo a uma balança eletrónica certificada (Mettler PJ 360 DeltaRange).

Dureza

O método utilizado para a determinação da dureza de espumas de poliuretano é descrito pela norma ISO 3386-1:1986. Este método aplica-se a espumas flexíveis com massa específica inferior a 250 kg/m³. Com o auxílio de um dinamómetro (Instron 5564) é medida a força, em kN, necessária para produzir uma compressão de 25%, 40%, 50% e 65% relativamente à espessura inicial do provete de espuma. Ao fim do quarto ciclo é registado o valor da força exercida para uma compressão de 40% (F_{40%}). O valor de dureza é dado pela equação abaixo, onde CLD_{40%} corresponde ao valor de dureza (em kPa) e A é a área (m²) da face do provete em contacto com o êmbolo do dinamómetro

$$\text{CLD}_{40\%}(\text{kPa}) = 1000 \times \frac{F_{40\%}}{A}$$

Esta metodologia deve ser aplicada no mínimo 72 horas após a produção da espuma que se pretende analisar. Os provetes são cortados tipicamente nas dimensões 100x100x50 mm e acondicionados por um período mínimo de 16 horas a 23±2 °C de temperatura e 50±5 % de humidade relativa.

Tração e alongamento à rutura

Este método, definido pelas normas ISO 1798:2008 e D41 1050, determina o efeito da aplicação de uma força de tração na espuma, sendo determinada a força máxima exercida durante o alongamento da espuma até à sua rutura. Para tal, recorre-se à utilização de uma máquina de tração (Instron 5564), com um funcionamento semelhante ao esquematizado na Figura B-1.

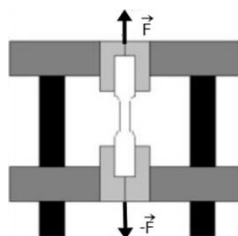


Figura B-1 Representação esquemática do funcionamento de um equipamento para ensaios de tração [94]

Os ensaios efetuam-se, no mínimo, 72 horas após a produção da espuma. Os provetes são normalmente cortados no formato indicado na Figura B-2 e acondicionados por um período mínimo de 16 horas nas condições ambiente de 23±2 °C de temperatura e a 50±5% de humidade relativa.

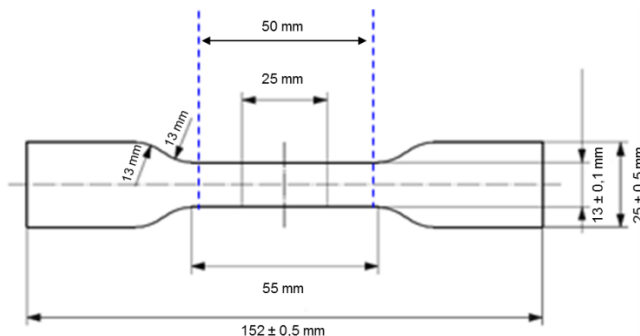


Figura B-2 Representação esquemática do provete a considerar para ensaios de tração e alongamento à rutura [95]

O valor da tração é dado pela equação seguinte:

$$\text{Tração (kPa)} = 1000 \times \frac{F_{\text{máx}}}{A}$$

$F_{\text{máx}}$ é a força máxima exercida durante o alongamento do provete até à sua rutura, medida em Newton, e A corresponde à área da secção transversal (m^2) na parte mais estreita do provete.

O valor de alongamento à rutura consiste na diferença no comprimento do segmento do provete com secção reta constante entre o momento inicial (L_0) é o momento da rutura, e é calculado por:

$$\text{Alongamento (\%)} = 100 \times \frac{L - L_0}{L_0}$$

Resistência ao rasgamento

A determinação da resistência ao rasgamento de espumas de poliuretano segue as instruções das normas ISO 8067:2008 ou D41 1049:1985.

Da mesma forma que nos ensaios de tração e alongamento à rutura, os ensaios efetuam-se, no mínimo, 72 horas após a sua produção. Os provetes são normalmente cortados e acondicionados por um período mínimo de 16 horas nas condições ambiente de 23 ± 2 °C de temperatura e a $50 \pm 5\%$ de humidade relativa.

O valor da resistência ao rasgamento é dado pela equação seguinte.

$$\text{Resistência ao rasgamento (N/m)} = 1000 \times \frac{F_{\text{máx}}}{d}$$

Onde $F_{\text{máx}}$ é a força máxima exercida durante o rasgamento do provete (em N) e d é a espessura do provete no interior do corte transversal (em mm).

Permeabilidade ao ar

Este método, em que se aplica a norma ISO 9237:1995, utiliza-se para efetuar a determinação da permeabilidade ao ar de espumas de poliuretano.

A permeabilidade ao ar, também designada por porosidade, é o volume de ar que atravessa uma determinada área de espuma com uma determinada espessura por unidade de tempo, para um certo diferencial de pressão.

Os ensaios às espumas efetuam-se, no mínimo, 72 h após o seu fabrico e devem ser acondicionadas, pelo menos, 16 horas à temperatura de 23 ± 2 °C e humidade relativa de 50 ± 5 %HR. A altura dos provetes é requisito que consta das fichas técnicas de cada espuma e é definida com o consentimento do cliente. No entanto, em caso algum deve ser superior a 20 mm.

Combustibilidade

Este método é aplicado na determinação da velocidade de combustão horizontal dos materiais que compõem o habitáculo de veículos automóvel, e segue as normas ISO 3795: 1989; D45 1333: 2010; FMVSS 302: 1991 e GMW 3232: 2011.

A combustibilidade traduz-se no quociente entre, a distância de espuma queimada, e o tempo necessário para a chama percorrer essa mesma distância. Os provetes utilizados no ensaio de combustibilidade têm as dimensões de 356x100 mm e a sua espessura nunca deve ser superior a 13 mm (Figura B-3).

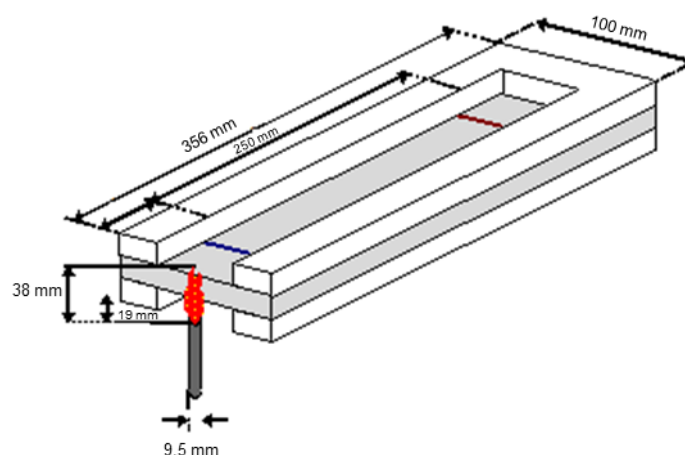


Figura B-3 Detalhe do porta-provetes utilizado no método aplicado à determinação da velocidade de combustão

Para além das propriedades físicas e mecânicas que as espumas apresentam quando saem do processo de produção, é fulcral conhecer a durabilidade dos materiais durante o tempo de uso.

Outro método bastante utilizado na produção de espumas flexíveis que permite tirar conclusões sobre a durabilidade do material quando sujeito a processos de compressão é a deformação remanescente em meio seco.

Deformação remanescente

O método de deformação remanescente permite avaliar a perda de altura após um período de recuperação (30 minutos) de provetes que estiveram durante 22 horas numa estufa (da marca JP J. P. Selecta S.A, modelo 2001245, com temperatura máxima de 250 °C e resolução de 1 °C) a 70 °C, sujeitos a uma compressão a 50% da sua altura (z) inicial, como estipula a norma ISO 1856 – Método A.

Este valor é calculado pela seguinte equação:

$$DR_{50\%}(\%) = \frac{z_{inicial} - z_{final}}{z_{inicial}} \times 100$$

B.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise que se caracteriza pela obtenção de espectros de infravermelho (de absorvância ou de transmitância). Esta técnica tem por base a incidência de radiação infravermelha numa amostra e o registo da absorção dessa energia por parte do material, em função do número de onda (cm^{-1} , recíproco do comprimento de onda). A radiação IV absorvida pelo material em estudo faz com que as moléculas sejam excitadas para um estado vibracional superior. O comprimento de onda da radiação absorvida pelo material depende da diferença energética entre o estado excitado e o estado fundamental.

Dos espectros obtidos, é possível tirar informações sobre a estrutura molecular da amostra em teste, de acordo com o comprimento de onda em que determinados picos aparecem, a intensidade desses picos e a área abaixo destes. Assim, é possível identificar grupos funcionais e parte da estrutura molecular da amostra em teste.

No âmbito deste projeto, a técnica de FTIR foi utilizada tanto para análise dos efeitos dos ensaios de envelhecimentos nas várias amostras de espuma flexível de poliuretano produzidas como para o estudo dos fenómenos que ocorrem aquando da realização do processo de laminação à chama. Pretende-se identificar quais as alterações a nível químico que estes processos envolvem, isto é, o intuito da utilização desta técnica de caracterização de materiais é a identificação de alterações moleculares provocadas pela termo-oxidação (com e sem presença de humidade) e pela degradação térmica.

Recorreu-se a um aparelho de FTIR de modelo Bruker Tensor 27. As condições operatórias foram as descritas nas secções 3.1 e 3.2.

A todos os espetros foi feita uma correção da linha de base. Para os espetros de espumas poliéter, considerou-se as bandas a 4000, 3700, 2500, 1870, 738 e 650 cm^{-1} . Para os espetros de espumas poliéster, essa correção foi feita nas bandas a 4000, 3700, 2550, 1825, 900 e 650 cm^{-1} .

B.1.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

De uma forma genérica, a análise dinâmico-mecânica (DMA), também conhecida por análise termodinâmico-mecânica (DMTA) permite o estudo de propriedades de materiais, em especial polímeros, em função de uma temperatura, de um intervalo de tempo, de uma deformação, de uma frequência e/ou da combinação de todos estes parâmetros.

Trata-se de uma análise de caracterização que permite estabelecer relações entre as propriedades macroscópicas termodinâmicas com relaxações moleculares de um polímero, originárias de mudanças conformacionais e deformações microscópicas por influência da temperatura.

Num equipamento DMA, é aplicada uma tensão oscilante sinusoidal sobre um material (A; B e C) que responde em função da temperatura e do tempo. Adicionalmente um sensor de deslocamento mede a alteração na tensão (D). Desta tensão resulta uma deformação, também ela, sinusoidal. Por norma, a deformação medida, fica desfasada em relação à tensão aplicada, a não ser que o material seja perfeitamente elástico. A este desfasamento corresponde δ . [96, 97]

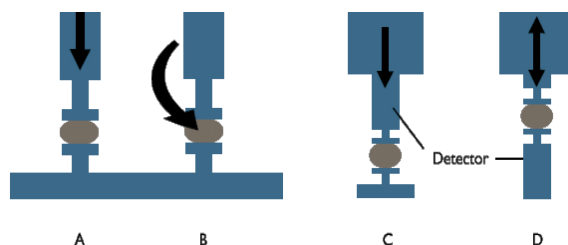


Figura B-4 Ilustração da metodologia da técnica (adaptado de [98])

Dada a sensibilidade da técnica, para cada ensaio, o corpo de prova deve ter as propriedades do produto final, incluindo a orientação do crescimento celular, o grau de cura, etc.

Da razão entre o pico da tensão e o pico da deformação resulta o módulo complexo (E^*). Esse módulo é constituído por uma componente em fase E' (módulo de carga) e por uma componente desfasada de 90° , E'' (módulo de perda), como se pode verificar na equação abaixo.

$$E^* = E' + iE''$$

O módulo de carga E' representa a componente elástica do comportamento do material e está associado à rigidez do material. Tipicamente relaciona-se com o módulo de Young.

A curva da Figura B-5 apresenta a configuração genérica do módulo de carga em função da temperatura, para materiais poliméricos. O que vai diferenciar as propriedades de um material viscoelástico são as faixas de temperatura em que se encontra cada região identificada com a numeração.

O módulo de perda E'' representa a resposta viscoelástica do material e está associado à capacidade do material em dissipar a energia que lhe é aplicada. É um parâmetro sensível a diferentes tipos de movimentos moleculares, transições, morfologia e outras heterogeneidades estruturais.

O fator de amortecimento mecânico, $\tan \delta$, corresponde à razão entre o módulo de perda e o módulo de carga (equação abaixo) e está associada à quantidade de energia de deformação dissipada pelo material sob a forma de calor, em cada ciclo de deformação.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

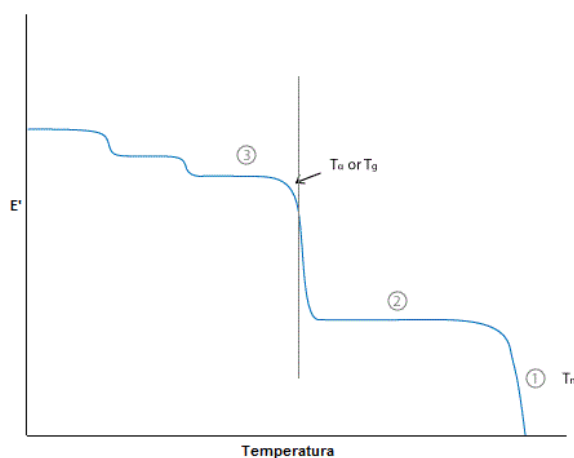


Figura B-5 Curva típica do módulo de carga *versus* temperatura: 1 – Patamar de Fusão; 2 – Patamar borrachoso; 3 – Patamar vítreo

O fator de amortecimento relaciona-se portanto com os movimentos moleculares e com a viscoelasticidade do material em análise.

No enquadramento da técnica, a temperatura de transição vítrea destaca-se como um parâmetro fundamental para a identificação das transições do material, associadas a movimentos moleculares.

No contexto do trabalho, os dados obtidos pela análise DMA serviram principalmente para fortalecer o conhecimento do comportamento mecânico das amostras selecionadas. A análise dinâmico-

mecânica aplicada a este estudo foi conduzida num analisador termo-mecânico dinâmico do modelo Tritec 2000, da marca Triton Technology.

B.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica amplamente utilizada no estudo de polímeros. Através da termogravimetria é possível controlar a evolução da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, consoante se utilize um método de varrimento ou isotérmico, permitindo também avaliar a amostra de um ponto de vista de estabilidade térmica ao determinar de que forma e para que condições acontecem fenómenos de degradação.

O estudo da cinética de decomposição térmica das espumas pode, por sua vez, ser materializado através de ensaios termogravimétricos com o acoplamento de equipamentos com sensores de DSC. Assim, eventos como perdas ou ganhos de massa, fluxos de calor libertados ou absorvidos podem ser medidos simultaneamente, quando uma única amostra é submetida a um programa de aquecimento controlado.

Com a análise termogravimétrica pretende-se identificar os estágios de degradação pelos quais poderá passar o material em estudo, sendo possível reconhecer alguns fenómenos como fusão, evaporação, despolimerização, oxidação, entre outros.

Habitualmente esta técnica é usada em simultâneo com outras técnicas, como por exemplo, a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), o que possibilita a obtenção de informação complementar à análise termogravimétrica no decorrer de apenas um teste, sendo utilizadas as mesmas condições em ambas as técnicas [101].

Neste projeto, realizou-se a análise simultânea de termogravimetria e de calorimetria diferencial de varrimento num aparelho preparado para o efeito (TGA-DSC). Esse aparelho é do modelo SETSYS Evolution 1750 da marca Setaram.

B.1.5 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (*Diferencial Scanning Calorimetry*) consiste numa técnica de caracterização de materiais utilizada para a determinação das transições térmicas que ocorrem durante o aquecimento de um material em determinada gama de temperaturas.

Nesta técnica, aplica-se uma velocidade de aquecimento pretendida a duas cápsulas: uma com a amostra em estudo e uma de referência, isto é, vazia. Regista-se a evolução do fluxo de calor que é necessário fornecer à amostra para que a sua temperatura e a do cadinho de referência sejam iguais ou com uma diferença entre si inferior a 0,01 K (geralmente é esta a diferença máxima permitida) [101, 102]. A Figura B-6 apresenta um esquema de funcionamento de um aparelho de DSC por compensação de energia.

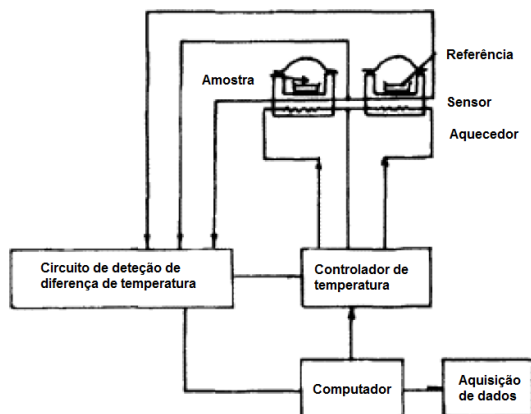


Figura B-6 Representação esquemática de funcionamento de aparelho de DSC por compensação de energia (adaptado de [101])

A evolução do fluxo de calor que é necessário fornecer à amostra é registada em função do tempo e da temperatura. A quantidade de energia que é necessário fornecer ao sistema é proporcional à capacidade calorífica da amostra em estudo. O tipo de material da cápsula ou cadinho utilizado na análise está dependente da gama de temperatura em que se pretende estudar a amostra seleccionada [101].

De seguida apresenta-se a equação fundamental do DSC.

$$\text{Sinal DSC (W/g)} = C_p \text{ (J/(K g))} \times \text{Taxa de aquecimento ou arrefecimento (K/s)}$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \times \frac{dT}{dt}$$

No caso do estudo de polímeros de poliuretano, é interessante estudar alterações na temperatura de transição vítrea do material e, também, a ocorrência de fenómenos de oxidação ou outro tipo de modificação por ação da temperatura. Por exemplo, poderá ser detetada uma relaxação na entalpia na zona de transição vítrea em polímeros submetidos a envelhecimento [103].

Dependendo dos fenómenos, a curva de DSC apresenta diferentes formatos (Figura B-7).

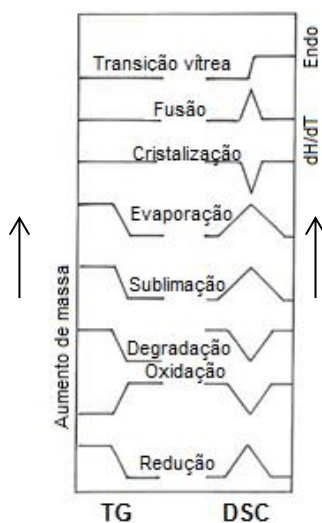


Figura B-7 Representação esquemática dos tipos de curva de TG e DSC para vários fenômenos térmicos (adaptado de [101])

Recorreu-se à técnica de calorimetria diferencial de varrimento num equipamento da marca PerkinElmer, de modelo Pyris Diamond DSC. Este é um equipamento de DSC que opera por compensação de potência.

B.1.6 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Eletron Microscopy*, SEM) permite analisar diversos tipos de superfícies e de materiais, baseando-se na incidência de um feixe de eletrões na superfície de interesse. A incidência do referido feixe de eletrões provoca emissão de radiações da superfície da amostra, sendo que essa interação entre os eletrões e o material vai ser determinante para a resolução do sinal utilizado. É possível, deste modo, obter imagens com grande precisão ao nível da sua geometria e em diversas gamas de ampliação, podendo-se atingir mesmo a escala nano [104]. Na Figura B-8 apresenta-se, de forma esquemática, os vários componentes que formam um aparelho de microscopia eletrónica de varrimento.

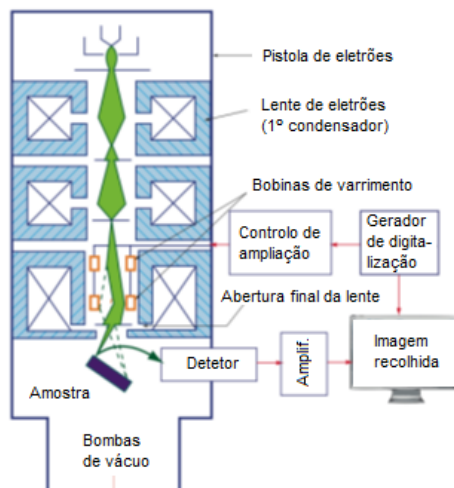


Figura B-8 Esquema simplificado do aparelho de SEM [105]

Esta é uma técnica bastante usada por ser versátil e por não exigir muito tempo, tanto de preparação das amostras como de operação do equipamento. Além disso, permite que sejam analisadas amostras de tamanho muito pequeno com grande rigor a nível estrutural.

Recorrendo à Microscopia Eletrónica de Varrimento é possível estudar as superfícies dos mais diversos materiais. Por outro lado, procedendo ao corte do material em estudo, é também possível obter dados sobre a estrutura, a morfologia e a topografia interna da amostra. Esta técnica pode ser útil em vários campos, sendo facilmente aplicada a materiais de todos os tipos.

Um dos requisitos para a aplicação deste tipo de microscopia é que as amostras sejam condutoras de elétrons. Assim, torna-se necessário adicionar um revestimento por deposição de vapor metálico nas amostras que não têm essa característica [106].

Para a realização da caracterização das amostras através da técnica de SEM, recorreu-se ao aparelho FEG-SEM JEOL JSM7001F, instalado no MicroLab - Electron Microscopy Laboratory of IST, no Instituto Superior Técnico. Este aparelho tem uma resolução de 1,2 nm a 15 kV. A Figura B-9 e a Figura B-10 são ilustrativas do aparelho e de algumas das amostras estudadas antes e após a aplicação do revestimento.



Figura B-9 Aparelho de SEM utilizado para recolha de imagens das amostras em estudo (modelo FEG-SEM JEOL JSM7001F)

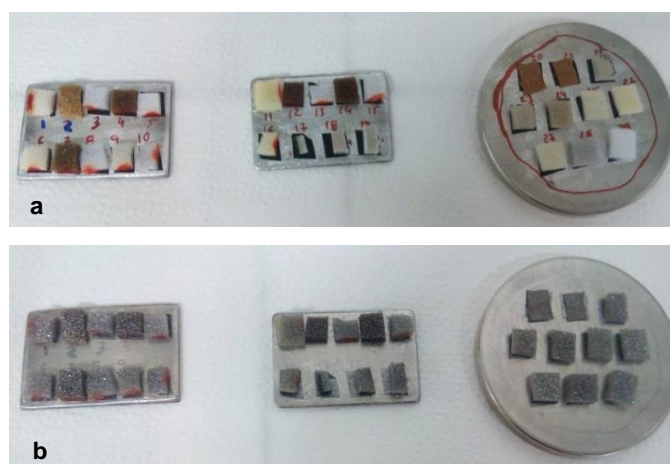


Figura B-10 Amostras antes (a) e após (b) a aplicação de revestimento de paládio e ouro

.B.1.7 Otimização recorrendo ao planeamento de experiências

No meio industrial o desenvolvimento e otimização de formulações é feito geralmente através de processos iterativos de tentativa erro, sendo necessário a realização de bastantes ensaios de produção de espuma. Mesmo tendo em conta a relativa flexibilidade e consumo de matérias-primas dos ensaios laboratoriais de baixa pressão o processo pode ser moroso e dispendioso.

O planeamento de experiências (*Design of Experiments*, DOE) é uma metodologia utilizada amplamente por cientistas e engenheiros, com o intuito de permitir obter conclusões estatísticas sobre determinado processo, com recurso à realização de um número mais reduzido de experiências do que o que seria necessário se não se utilizasse esta metodologia.

Um planeamento de experiências consiste, assim, num conjunto de dados e parâmetros que vão ser modelados de forma a determinar a relação entre certos fatores e o tipo de resposta obtida.

Na terminologia aplicada ao DOE, um “fator” é uma variável de entrada e uma “resposta” é uma variável de saída. Assim, variando valores de fatores, pretende-se determinar o seu efeito nas respostas em estudo.

A título de exemplo, os fatores podem ser parâmetros de processo, condições ambientais, quantidades de matérias-primas numa formulação, entre outros. De um modo geral, são os parâmetros que se identifica como passíveis de ter efeito nas respostas que se pretende analisar.

As respostas são, então, as propriedades para as quais se pretende esclarecer a influência dos fatores em estudo e que, muitas vezes, correspondem a parâmetros de qualidade de processos ou produtos.

Assim, o planeamento de experiências e o recurso a *software* dedicado a este tema torna-se uma ferramenta bastante útil não só a nível científico e de investigação, mas também a nível industrial, em que muitas vezes não é fácil nem exequível conseguir estudar todos os parâmetros individualmente ou todas as combinações possíveis de parâmetros até se obter uma relação exata de causa-efeito para um qualquer caso que seja necessário estudar.

A aplicação de DOE a um caso específico deve seguir os seguintes passos:

1. Descrever: identificar o objetivo, as respostas e os fatores;
2. Especificar: identificar efeitos para um modelo assumido à partida;
3. Planear: gerar um plano de experiências e avaliar se é adequado;
4. Recolher: realizar as experiências planeadas e determinar, para cada uma delas, as respostas;
5. Ajustar: determinar o modelo que melhor ajusta os dados experimentais;
6. Prever: usar o modelo gerado para otimizar definições de fatores ou para prever o desempenho de um processo.

Existem vários métodos, de acordo com o que se pretende executar. Para o caso do presente projeto, em que interessa otimizar, um bom método é o método de superfície de resposta (*response surface method*). Este método é útil para modelar superfícies quadráticas, sendo que com um modelo de superfície de resposta é possível identificar um máximo ou mínimo da resposta, se existir na região estipulada. Este método requer três valores de cada fator em estudo para gerar uma superfície quadrática que ajuste os dados experimentais obtidos. Dentro do método de superfície de resposta, é comum utilizar-se o modelo de compósito central, em que se consideram pontos centrais e pontos axiais: os pontos centrais correspondem a fatores em que todos os fatores adquirem o seu valor médio; os pontos axiais correspondem a experiências em que um dos fatores é estipulado como o seu valor máximo ou mínimo, e os restantes fatores apresentam o seu valor médio.

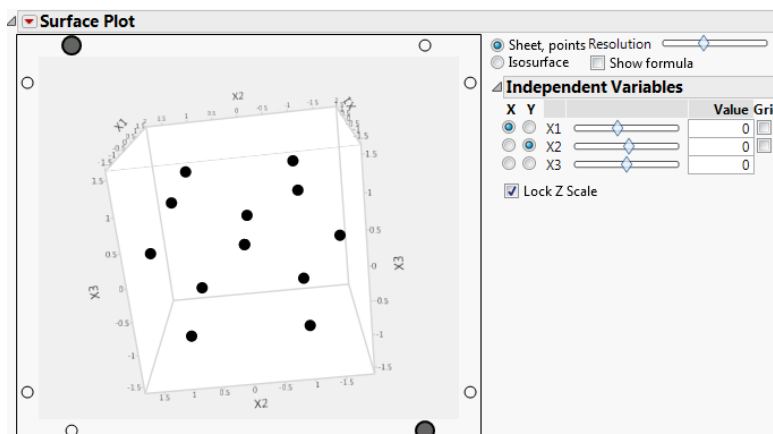


Figura B-11 Exemplo de modelo de compósito central, aplicado a 3 fatores (X1, X2, X3) (adaptado de [107])

A Figura B-11 apresenta um exemplo de um modelo de compósito central aplicado a um caso com 3 fatores em estudo, fazendo a representação tridimensional dos pontos. Cada ponto representado corresponde a uma experiência a realizar. Esta representação foi preparada no *software* JMP® 13, sendo que foi este o software de DOE utilizado no planeamento de experiências neste trabalho de doutoramento.

Assim, ao utilizar o JMP® 13, inicia-se o planeamento de experiências pela introdução das respostas a estudar e se se pretende minimiza-las, maximiza-las ou aproxima-las de um valor objetivo. De seguida, é necessário introduzir os fatores em estudo, indicar os seus valores mínimos e máximos (de forma a limitar o espaço da região de planeamento).

Response Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Importance
Y	Maximize	.	.	.

Figura B-12 Formulário de introdução de respostas no JMP® 13 (adaptado de [107])

Name	Role	Values
X1	Continuous	-1 1
X2	Continuous	-1 1

Figura B-13 Formulário de introdução de fatores no JMP® 13 (adaptado de [107])

Vai depois ser gerado um plano de experiências a realizar para, de acordo com o modelo escolhido e as interações entre fatores a ele inerentes, modelar os dados e ser possível prosseguir para a iteração seguinte com a otimização desejada.

Com o ajuste e os cálculos estatísticos associados a ele, são gerados vários tipos de dados, sendo que o mais relevante é, geralmente, determinar com esses resultados de ajuste do modelo aos resultados experimentais quais são os “efeitos” (fatores isolados e combinações de fatores) que mais interferem em determinada resposta ou conjunto de respostas.

Habitualmente, considera-se que um valor-p (ou valor de prova, *P-Value*) inferior a 0,05 é indicativo de que o efeito detentor desse valor-p é significativo para a análise, isto é, importante e condicionante para a resposta. Além disso, é importante a avaliação, para cada resposta, do ajuste entre os resultados obtidos e os resultados previstos pelo modelo, avaliados pelo valor-p, pelo coeficiente R^2 e pelo parâmetro de *lack of fit*.

Ao longo deste projeto, recorreu-se ao DOE em dois contextos: durabilidade e estrutura macromolecular e tecnologia de laminação à chama. No estudo de durabilidade e estrutura macromolecular aplicou-se o DOE para a otimização de uma formulação para melhoria do comportamento em ensaios de envelhecimentos (húmidos e secos). No caso da tecnologia de laminação à chama, pretendeu-se otimizar parâmetros de processo de laminação.

De um modo geral, a metodologia de trabalho seguida foi semelhante para ambos os casos, sendo que existem algumas nuances, que serão oportunamente discutidas aquando da discussão dos resultados respetivos (secções 4.2 e 5.1.2).

B.2 Métodos aplicados no estudo da durabilidade e estrutura macromolecular

A realização de testes com o intuito de avaliar a resistência das espumas de poliuretano aos diferentes tipos de envelhecimentos está intrinsecamente ligada às exigências por parte das diferentes OEM das quais as empresas produtoras de espumas de PU e, no caso concreto da presente tese de doutoramento, a Flexipol, são fornecedoras. Assim, consoante o cliente, existem métodos de ensaio diferentes, regidos por normas específicas, as quais o produtor de espuma tem de adotar para que o seu produto seja aceite pelo produtor automóvel.

No âmbito deste trabalho, selecionaram-se normas da OEM Daimler (grupo detentor da marca Mercedes-Benz, entre outras) e Volkswagen (VW), uma vez que são estes os clientes com normas mais exigentes ao nível da problemática da degradação das espumas por envelhecimento, tanto húmido como seco.

Tendo em conta que as propriedades físicas em estudo são determinadas em estado normal (isto é, espuma mantida em condições ambiente de temperatura e humidade relativa) e após o envelhecimento, é possível determinar qual a variação nas propriedades físicas induzidas pelos diferentes tipos de envelhecimento e estudar, com as mesmas condições de envelhecimento, quais as diferenças obtidas para formulações distintas.

B.2.1 Métodos aplicados no estudo do envelhecimento seco acelerado

No caso do envelhecimento seco, selecionou-se apenas um método de ensaio. De acordo com trabalho prévio realizado, verificou-se que a temperatura é um fator mais relevante quando comparado com a duração do ensaio, pelo que os resultados de envelhecimento seco a 140 °C durante 7 dias (168 horas) indicam maior degradação da espuma relativamente a resultados de envelhecimentos a 90 °C durante 200 horas. Assim, optou-se pela primeira alternativa.

Método Daimler – 140 °C, 0 %HR, 168 horas

O seguinte método de envelhecimento seco implica menos passos comparativamente ao estipulado para os métodos de envelhecimento húmido (secção B.2.2), necessitando de apenas um acondicionamento, nas condições ambiente do laboratório (temperatura de 23 °C e humidade relativa de 50%).

Tabela B-1 Condições do método de ensaio de envelhecimento seco em estufa (norma Daimler DBL 5450)

	Temperatura (°C)	Humidade relativa (%HR)	Duração (h)
Pré-acondicionamento	23±2	50±5	24
Envelhecimento	140±2	0±2	168
Recondicionamento	23±2	50±5	12

Habitualmente medem-se as propriedades de dureza, tração e alongamento à rutura após envelhecimento, pelo que os provetes a envelhecer devem ter as dimensões adequadas a essas medições, que são realizadas de forma idêntica ao que é feito às espumas em estado normal.

No caso de se pretender executar um controlo de gravimetria, deve fazer-se o pré-acondicionamento e o recondicionamento em exsiccador, em ambiente sem humidade.

A estufa utilizada foi a estufa de modelo UFE 500 (número de série G 512.1977), da marca Memmert, com alcance até 250 °C e resolução de 0,1 °C até 99,9 °C, passando a 0,5 °C a partir de 100 °C.

- Envelhecimento seco em atmosfera inerte

Além do envelhecimento seco em atmosfera oxidativa de ar atmosférico, pretendeu-se estudar o comportamento das espumas em atmosfera de azoto (atmosfera inerte). Para tal, foi necessário desenvolver um método de ensaio adaptado tendo por base o método de envelhecimento seco seguido pela OEM Daimler.

Assim, recorrendo a uma câmara de vácuo VT 6025, modelo Thermofisher Scientific, série nº51014550, a operar a 140 °C, promoveu-se, com as amostras a testar já colocadas no interior da câmara, dois ciclos de vácuo seguido de pressurização com N₂. Fizeram-se dois ciclos para garantir a expulsão de todo o ar atmosférico existente no interior do compartimento e a saturação com azoto. No primeiro ciclo, deixou-se as amostras em vácuo durante uma hora, com o objetivo de promover o máximo de eliminação de oxigénio da câmara de vácuo e do próprio interior das amostras de espuma. Depois, pressurizou-se com N₂, despressurizou-se para a formação de vácuo e voltou a pressurizar-se a câmara com N₂. A câmara ficou selada durante 7 dias, à temperatura de 140 °C e numa atmosfera inerte. A janela frontal da câmara foi forrada com folha de alumínio, para evitar a incidência de radiação UV nas amostras, o que podia despoletar e contribuir para a foto-oxidação.

A câmara de vácuo VT 6025 suporta um vácuo final de 1 x 10⁻² mbar. Recorreu-se a uma bomba de vácuo de diafragma de modelo MPC 601 T 230 V, 50/60 Hz, a operar a uma pressão inferior a 2 mbar, com uma capacidade de sucção de 4,5 a 4,9 m³/h.

- Tempo de indução de oxidação (OIT)

No âmbito do estudo de envelhecimento seco também se realizou a determinação de tempo de indução de oxidação, tendo-se efetuado testes a diferentes temperaturas. Este estudo é feito num equipamento de DSC, e tem por objetivo determinar, para uma dada temperatura de análise, qual o tempo decorrido até se iniciar a oxidação da amostra.

O aparelho de DSC utilizado para a análise de OIT foi um aparelho de DSC, do modelo Mettler FP85.

B.2.2 Métodos aplicados no estudo do envelhecimento húmido acelerado

Para avaliação da resistência das espumas ao envelhecimento húmido, selecionaram-se dois métodos: um em estufa e outro em autoclave. Por serem métodos em equipamentos diferentes e com condições bastante diferentes, pensou-se ser interessante a comparação de resultados entre ambos os métodos, por forma a retirar daí algumas conclusões. Ambos os métodos têm apenas em comum o facto de ocorrerem em condições de 100% de humidade relativa.

Método Daimler – 120 °C, 100 %HR, 3 ciclos de 5 horas

Neste método, o envelhecimento tem lugar num autoclave (autoclave a vapor saturado, modelo PRESOCLAVE III 50, da marca J. P. Selecta, SA com resolução de leitura de 1 °C), ocorrendo em ciclos de 5 horas, intercalados com períodos de acondicionamento intermédio. O acondicionamento 1, a 70 °C, foi realizado na estufa J. P. Selecta, SA, modelo DIGITHEAT 150 L. O pré-acondicionamento e o acondicionamento 2 correspondem a condições *standard* do ambiente do laboratório.

Todo o procedimento está sumarizado na Tabela B-2, e tem por base a norma Daimler DBL 5450.

Tabela B-2 Condições do método de ensaio de envelhecimento húmido em autoclave (norma Daimler DBL 5450)

	Temperatura (°C)	Humidade relativa (%HR)	Duração (h)
Pré-acondicionamento	23±2	50±5	24
Envelhecimento (1 ciclo)	120±2	100±2	5
Recondicionamento 1	70±2	50±5	3
Recondicionamento 2	23±2	50±5	16

As fases de envelhecimento e de acondicionamentos são repetidas por mais duas vezes, completando-se assim os 3 ciclos. Após este procedimento, é necessário aguardar 24 horas, durante as quais os provetes envelhecidos são deixados às condições ambiente do laboratório, para depois serem medidas as suas propriedades físicas.

Considerando que as propriedades físicas em estudo são medidas também antes de se submeter a espuma ao envelhecimento, através da medição após o envelhecimento, é possível determinar qual a variação nas propriedades físicas induzida na espuma envelhecida.

Método VW – 90 °C, 100 %HR, 200 horas

Este método de ensaio baseia-se nos pressupostos expostos na norma PV 3959, sendo que o procedimento seguido se encontra sumarizado na Tabela B-3.

Tabela B-3 Condições do método de ensaio de envelhecimento húmido em estufa (norma VW PV 3959)

	Temperatura (°C)	Humidade relativa (%HR)	Duração (h)
Pré-acondicionamento	23±2	50±5	24
Envelhecimento	90±2	100±2	200
Recondicionamento 1	70±2	50±5	24
Recondicionamento 2	23±2	50±5	12

Para a obtenção de condições de humidade de 100 %HR, recorre-se à utilização de frascos com água destilada, onde são colocados os provetes a envelhecer. É importante garantir que os provetes em teste não tocam na água; tal é conseguido por meio da utilização de um suporte metálico para os provetes (Figura B-14).



Figura B-14 Esquema de montagem necessário para ensaio de envelhecimento húmido em estufa – norma VW PV 3959 (o provete de espuma é apoiado no suporte metálico).

O pré-acondicionamento é feito através da colocação dos provetes no laboratório durante 24 horas. Segue-se o envelhecimento propriamente dito, na estufa UFB 500 da marca Memmert (alcance de 220 °C e resolução de 0,1 °C até 99,9 °C, passando a 0,5 °C acima de 100 °C), de acordo com o

descrito acima. O primeiro acondicionamento consiste na colocação dos provetes, fora dos frascos, na estufa da marca J. P. Selecta, SA e modelo DIGITHEAT 150 L, com alcance máximo de 250 °C e resolução de 1 °C, a 70 °C, logo após a fase de ensaio de envelhecimento. Após 24 horas, retiram-se os provetes e deixa-se ficar durante 12 horas no laboratório.

- **Cálculos de difusão de água para a espuma**

O rácio de massa de água ganho por cada provete foi calculado pela equação abaixo.

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

onde, t é o tempo de exposição ao ambiente húmido, m_0 é o peso inicial de amostra seca e m_t é o peso da amostra no instante t. Como descrito anteriormente, o aumento de temperatura e humidade aceleram o processo de difusão da água para a espuma, acelerando o processo de envelhecimento [40].

A velocidade de absorção da água, para o interior da espuma durante o tempo de envelhecimento foi determinada pela equação de segunda lei de Fick:

$$\frac{M}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4e^2}\right]$$

onde t continua a ser o tempo de exposição ao ambiente húmido, e a espessura da amostra, D o coeficiente de difusão e M_∞ o valor de equilíbrio da água difundida.

Para valores de M/M_∞ inferiores a 0,6, a expressão acima pode ser simplificada.

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 = \frac{M}{M_\infty}$$

De forma a utilizar esta expressão para relacionar os resultados obtidos experimentalmente, faz-se a seguinte consideração:

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 = \frac{M}{M_\infty}$$

É assim possível considerar a relação descrita na equação seguinte.

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 = \left(\frac{4}{Le\sqrt{\pi}} \sqrt{D}\right) \sqrt{t}$$

- **Determinação de sólidos totais**

Procedeu-se à determinação da percentagem de sólidos totais e dissolvidos na água após hidrólise, para determinação da massa não volátil perdida pela espuma para a água em envelhecimento húmido pelo método em estufa (VW). Os resultados deste método darão indicação sobre a ocorrência de fenómenos de lixiviação e de perda de partículas insolúveis durante o envelhecimento húmido, com perda de material da espuma para a água contida no frasco onde é colocada a amostra a envelhecer em ambiente com 100% de humidade relativa.

Assim, seguiu-se o seguinte procedimento:

1. Pré-secagem de caixa de Petri em estufa a 100 °C durante 20 minutos, seguido de arrefecimento em exsiccador durante 10 minutos;
2. Pesar a caixa de Petri vazia e tapada (W_1);
3. Pesar a quantidade de água de forma a cobrir o fundo da caixa de Petri (W_2);
4. Colocar a caixa de Petri (sem tampa) com a amostra e a tampa da caixa de Petri em estufa a 100 °C durante 1 hora;
5. Retirar a caixa de Petri e a respetiva tampa da estufa, tapar e colocar a arrefecer em exsiccador durante 10 minutos;
6. Pesar o conjunto e registar (W_3);
7. Repetir o procedimento de secagem (a partir do ponto 4, inclusive) em períodos de 15 minutos, até se obterem duas leituras consecutivas iguais ou com diferença entre si inferior a 0,2%.

De seguida, calcula-se a percentagem de partículas presentes na amostra de água estudada de acordo com a seguinte equação:

$$\% \text{ sólidos} = \frac{W_3 - W_1}{W_2} \times 100$$

As determinações devem ser realizadas em triplicado.

Foi utilizada a balança AG245, da marca Mettler-Toledo (com uma incerteza de 0,01 mg para pesagens até 41 g e de 0,1 mg para pesagens até 210 g), e a estufa UFB 500 da marca Memmert (alcance de 220 °C e resolução de 0,1 °C até 99,9 °C, passando a 0,5 °C acima de 100 °C).

B.3 Métodos aplicados no estudo da tecnologia de laminação à chama

B.3.1 Avaliação do desempenho de aderência do complexo bilaminar espuma-tecido

O desempenho da adesividade é aplicado exclusivamente ao estudo da tecnologia de laminação à chama e é avaliado através da monitorização da aderência e da perda de massa e de espessura aos produtos bilaminares resultantes (tecido + espuma).

Para a análise das perdas de massa durante o processo de laminação à chama associadas aos mecanismos envolvidos, foram realizados balanços de massa e de espessura para todos os produtos bilaminares obtidos a partir das referências de espuma em análise. Começou-se pela pesagem e medição de espessura de todos os materiais de partida e em seguida do material laminado obtido no final do processo.

Balanço de perda de massa

Para a determinação da perda de massa do bilaminar, o procedimento a ter em conta é apenas a pesagem dos provetes, antes e após o ensaio de laminação à chama, recorrendo a uma balança eletrónica certificada (Mettler PJ 360 DeltaRange). Os provetes são tipicamente cortados em duplicado em dimensões 250x50 mm.

O valor da perda de massa é dado pela equação abaixo, onde $W_{bilaminar}$ é a massa do provete resultante da laminação à chama, W_{espuma} e W_{tecido} correspondem às massas dos provetes do material de partida.

$$\% \text{ perda de massa} = \left(\frac{W_{bilaminar}}{W_{espuma} + W_{tecido}} - 1 \right) \times 100$$

Balanço de perda de espessura

Para a determinação da perda de espessura do bilaminar, o procedimento a ter em conta é somente a determinação da espessura do provete, antes e após o ensaio de laminação à chama. Para tal, na medição da espessura inicial da espuma recorre-se a uma cabeça de medição micrométrica (com um disco de diâmetro de 36 mm e espessura de 1 mm, como carga de contacto), por outro lado, na medição da espessura residual da espuma recorre-se a uma lupa de medição micrométrica.

O valor da perda de espessura é dado pela equação abaixo, onde $e_{residual}$ é a espessura do provete resultante da laminação à chama, e_{espuma} é a espessura do provete do material de partida.

$$\% \text{ perda de espessura} = \left(\frac{e_{residual}}{e_{espuma}} - 1 \right) \times 100$$

Aderência

O método da aderência determina a força máxima necessária para separar a espuma do tecido no compósito bilaminar. Para este tipo de ensaios, recorre-se à utilização de uma máquina de tração (Instron 5564), com um funcionamento semelhante ao esquematizado em Tração e Alongamento à ruptura na secção B.1.1.

Para a determinação da aderência, realizam-se por norma dois ensaios. O primeiro ensaio efetua-se, no máximo, 1 hora após a sua produção. O segundo ensaio efetua-se, no mínimo, 24 horas após a sua produção. Os provetes são tipicamente cortados em duplicado num formato com dimensões 250x50 mm.

O valor para registo da aderência irá corresponder à força máxima exercida durante a desaderência da espuma ao tecido, medida em Newton. A avaliação de desempenho será feita através de uma média ponderada dos valores obtidos nos dois ensaios realizados.

ANEXO C – EQUAÇÕES DE PREVISÃO DE PROPRIEDADES GERADAS NO JMP® 13

Equações de previsão – otimização de formulação (durabilidade e estrutura macromolecular)

$$\begin{aligned}
 DDurAutocl = & 46,9960 - 7,3004 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) - 6,5757 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) + 3,2296 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) \\
 & + 0,1420 \left(\frac{F4 - 80}{20} \right) - 0,7590 \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right) + 8,7913 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \\
 & + 9,2330 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right)^2 - 3,7178 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) + 2,2340 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right)^2 \\
 & - 2,4763 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DDurHidrol = & 19,4944 - 6,3846 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) - 3,1007 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) + 1,6527 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) \\
 & + 0,2161 \left(\frac{F4 - 80}{20} \right) + 0,0596 \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right) + 4,2818 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \\
 & + 5,2077 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right)^2 - 3,1164 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) + 3,4493 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right)^2 \\
 & - 1,4771 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DDurSeco = & 20,0096 - 10,4661 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) - 5,5071 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) + 3,5484 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) \\
 & + 4,3727 \left(\frac{F4 - 80}{20} \right) - 3,8382 \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right) + 9,7168 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \\
 & + 9,8467 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right)^2 - 2,1476 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) + 3,6053 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right)^2 \\
 & - 2,5950 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DTra\c{c}aAutocl = & 47,8654 - 6,9465 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) - 11,5898 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) + 5,6683 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) \\
 & + 5,1057 \left(\frac{F4 - 80}{20} \right) - 1,4342 \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right) + 7,3347 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \\
 & + 6,5529 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right)^2 - 4,5289 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) - 0,0600 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right)^2 \\
 & - 5,0171 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DTra\c{c}aSeco = & 22,8181 - 5,7935 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) - 10,5291 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) + 5,0657 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) \\
 & + 1,7295 \left(\frac{F4 - 80}{20} \right) - 0,0191 \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right) + 7,5443 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \\
 & - 0,3062 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right)^2 - 6,8002 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) + 2,0833 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right)^2 \\
 & - 5,2292 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DAlongAutocl = & 12,9099 - 15,0417 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) - 12,2919 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) + 6,2233 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) \\
 & - 0,7505 \left(\frac{F4 - 80}{20} \right) - 0,7924 \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right) + 15,2112 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \\
 & + 8,2790 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right)^2 - 8,5568 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) + 15,3173 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right)^2 \\
 & - 0,5706 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DAlongSeco = & 18,5358 - 3,8473 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) - 7,5635 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) + 3,8083 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) \\
 & + 0,8184 \left(\frac{F4 - 80}{20} \right) + 1,5598 \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right) + 6,8858 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \\
 & + 4,8580 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right)^2 - 6,2750 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) - 3,3024 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right)^2 \\
 & - 6,3443 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DMassaHidrol = & 20,0569 - 5,9700 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) - 4,3836 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) + 4,2159 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) \\
 & - 2,0424 \left(\frac{F4 - 80}{20} \right) - 1,3532 \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right) + 3,7535 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \\
 & + 5,3262 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right)^2 - 4,1661 \left(\frac{F1 - 0,5}{0,5} \right) \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right) - 4,0779 \left(\frac{F3 - 7,5}{7,5} \right)^2 \\
 & - 3,7914 \left(\frac{F2 - 110}{5} \right) \left(\frac{F5 - 2,5}{2,5} \right)
 \end{aligned}$$

Equações de previsão – otimização de parâmetros de processo (tecnologia de laminação à chama)

$$\begin{aligned}
 AdQuente1 = & 7,4129 - 2,138 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) - 0,053 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) \\
 & + 0,205 \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) - 0,6519 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right)^2 \\
 & + 0,1175 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) - 0,0369 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right)^2 \\
 & - 0,085 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) \\
 & + 0,3075 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) - 1,447 \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 AdFrio1 = & 7,9272 - 0,1420 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) + 0,7780 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) \\
 & + 0,4760 \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) - 3,5259 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right)^2 \\
 & - 0,7925 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) + 0,8741 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right)^2 \\
 & - 1,5550 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) \\
 & - 0,8425 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) - 0,5759 \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right)^2
 \end{aligned}$$

PerdaEspessura

$$\begin{aligned}
&= -0,1469 + 0,0310 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right) + 0,0009 \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right) \\
&+ 0,0027 \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right) + 0,0027 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right)^2 \\
&- 0,0011 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right) - 0,0587 \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right)^2 \\
&- 0,0059 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right) \\
&- 0,0056 \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right) \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right) + 0,0053 \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right)^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{PerdaMassa} &= -0,0834 + 0,0055 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right) - 0,0107 \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right) \\
&+ 0,0011 \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right) + 0,0006 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right)^2 \\
&- 0,0011 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right) - 0,0072 \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right)^2 \\
&- 0,0009 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right) \\
&- 0,0069 \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right) \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right) - 0,0188 \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right)^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{AdQuente2} &= 6,7736 - 4,0560 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right) - 0,3310 \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right) \\
&- 0,3240 \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right) - 2,6429 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right)^2 \\
&+ 0,2363 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right) - 2,0121 \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right)^2 \\
&+ 0,3963 \left(\frac{\text{Rodilho} - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right) \\
&- 1,3213 \left(\frac{\text{DistQueim} - 22,5}{2,5} \right) \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right) - 0,3829 \left(\frac{\text{Velocidade} - 22,5}{2,5} \right)^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 AdFrio2 = & 8,5522 - 2,9540 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) - 0,5170 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) \\
 & - 0,9140 \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) + 0,2491 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right)^2 \\
 & + 0,0963 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) + 0,1841 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right)^2 \\
 & - 0,0938 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) \\
 & - 1,2113 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) - 1,2709 \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 AdFrio3 = & 9,4556 - 1,7330 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) + 0,3920 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) \\
 & + 0,3390 \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) - 1,7733 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right)^2 \\
 & - 0,7550 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) - 0,3883 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right)^2 \\
 & - 0,4225 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) \\
 & - 2,800 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) - 1,5733 \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 AdFrio4 = & 9,6800 - 3,5450 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) + 0,0490 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) \\
 & + 0,084 \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) - 1,2850 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right)^2 \\
 & - 0,2463 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) + 1,1450 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right)^2 \\
 & - 0,0088 \left(\frac{Rodilho - 3,4}{0,4} \right) \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) \\
 & - 0,0438 \left(\frac{DistQueim - 22,5}{2,5} \right) \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right) - 0,7800 \left(\frac{Velocidade - 22,5}{2,5} \right)^2
 \end{aligned}$$

ANEXO D – PROPRIEDADES FÍSICAS: ESPUMAS USADAS EM ENSAIOS DE LAMINAÇÃO À CHAMA

Tabela D-1 Monitorização das propriedades físicas de acordo com a norma GMW16853 (2013) - Requisitos específicos GM para produto

	MASSA ESPECÍFICA			C.L.D. 40%			D.R. 50%	D.R. 90%	Nº célula cm	Permeabilidade ao Ar			COMB 13 mm	Tração	Along.	Rasg.	%Δ C.L.D. 40% Autclv	D.R. 50% Autclv	%Δ Tração Estufa	%Δ Tração Autclv	%Δ Along. Autclv
	C	M	F	C	M	F				C	M	F									
	ISO 845 – kg/m ³			ISO 3386/1 – kPa			ISO1856/A %	ISO1856/A %	UNE 53201	ISO 9237 - l/m ² /s			GMW 3232	ISO 1798 kPa	ISO 1798 %	ISO 8067 N	ISO 3386/1	ISO 1856/A	ISO 1798	ISO 1798	ISO 1798
Ls	39,0	39,0	39,0	6,0	6,0	6,0	5,0	---	---	---	---	---	100	---	---	---	35,0	10,0	---	10,0	30,0
Li	35,0	35,0	35,0	4,0	4,0	4,0	---	---	---	---	---	---	---	95	150	---	---	---	---	---	---
PE (1)	35,1	35,4	35,9	4,7	5,0	4,4	3,3	6,1	24	6000	6800	5600	49	236	302	566	-29,7	8,0	-7,4	-9,8	+1,6
PE (2)	35,6	35,5	37,5	6,6	6,8	7,2	4,1	10,1	25	9190	9290	7180	0	219	190	373	-37,3	-6,7	+1,4	-33,8	+2,1
PE (3)	37,6	37,6	38,3	7,2	7,4	7,6	3,1	6,8	33	4700	3500	2800	0	232	200	461	-25,6	-3,8	+15,0	-18,9	+15,0
PE (4)	37,8	38,9	39,8	6,1	5,8	5,9	3,9	10,6	27	11400	6100	8200	0	192	199	466	-35,7	-6,4	+3,6	-40,2	-30,5
PE (5)	36,8	37,5	37,6	6,8	7,0	6,9	3,9	9,4	28	12800	9100	7900	0	208	156	350	34,1	-6,2	+7,7	-25,5	+10,2
PE (6)	36,0	36,0	38,1	6,5	6,4	7,0	5,1	11,1	25	10800	9050	2940	0	214	183	457	-37,1	-6,7	-13,5	-46,9	+42,9
PE (7)	36,2	36,4	37,3	10,0	10,9	11,5	14,8	55,5	27	-	-	-	0	249	128	283	-35,0	-26,8	+0,4	-9,3	-13,1

C: Cimo do bloco

M: Meio do bloco

F: Fundo do bloco

Tabela D-2 Monitorização das propriedades físicas de acordo com a norma B67 7050 (2014) - Requisitos específicos PSA para produto

	MASSA ESPECÍFICA			C.L.D. 40%			D.R. 50%	Nº célula cm	Permeabilidade ao Ar			COMB 13 mm	Tração	Along.	FOG. G 10mm	HIDRÓLISE 200h, 90°C; 100% HR
	Cimo	Meio	Fundo	Cimo	Meio	Fundo			Cimo	Meio	Fundo					
	ISO 845 – kg/m ³			ISO 3386/1 – kPa			ISO1856/A %	UNE 53201	ISO 9237 - l/m ² /s			ISO 3795	ISO 1798 kPa	ISO 1798 %	PV3015 mg	PV5015
Ls	39,0	39,0	39,0	5,5	5,5	5,5	10,0	---	---	---	---	100	---	---	2,0	OK
Li	35,0	35,0	35,0	4,0	4,0	4,0	---	25	---	---	---	---	150	200	---	---
PES (1)	35,4	35,7	36,3	4,5	4,8	5,0	2,2	26	5256	3171	1606	0	169	230	0,2	OK

