

**Universidade Federal de Santa Catarina
Campus de Joinville
Centro Tecnológico de Joinville
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas**

THIAGO DE ALMEIDA RODRIGUES

**INFLUÊNCIA DOS PROMOTORES DE ADESÃO EM
FORMULAÇÕES DE PLASTISSÓIS À BASE DE PVC PARA
APLICAÇÃO COMO ADESIVOS E SELANTES
AUTOMOTIVOS**

Joinville / SC
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rodrigues, Thiago de Almeida
Influência dos promotores de adesão em
formulações de plastissóis à base de PVC para aplicação
como adesivos e selantes automotivos / Thiago de
Almeida Rodrigues ; orientador, Claudimir Antonio
Carminatti, 2017.
121 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós
Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas,
Joinville, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2.
Plastissóis. 3. PVC. 4. Promotores de adesão. 5.
Adesivos automotivos. I. Carminatti, Claudimir
Antonio. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciências Mecânicas. III. Título.

Thiago de Almeida Rodrigues

**INFLUÊNCIA DOS PROMOTORES DE ADESÃO EM
FORMULAÇÕES DE PLASTISSÓIS À BASE DE PVC PARA
APLICAÇÃO COMO ADESIVOS E SELANTES
AUTOMOTIVOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas

Orientador: Prof. Dr. Claudimir A. Carminatti

Joinville / SC
2017

Thiago de Almeida Rodrigues

**INFLUÊNCIA DOS PROMOTORES DE ADESÃO EM
FORMULAÇÕES DE PLASTISSÓIS À BASE DE PVC PARA
APLICAÇÃO COMO ADESIVOS E SELANTES
AUTOMOTIVOS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas (Pós-ECM) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville, 19 de dezembro de 2017.

Prof. Dr. Breno Barra
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Claudimir A. Carminatti – Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Derce de Oliveira Souza Recouvreux
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Wagner Maurício Pachekoski
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Monica Beatriz Kolicheski
Universidade Federal do Paraná

Dedico esse trabalho aos meus pais, Luiz e Ivone, aos meus tios, Walmir e Sandra, exemplos admiráveis de dedicação e também a minha esposa Lilian, por sempre me apoiar, acreditar em meu potencial e incentivar-me na busca de minhas realizações.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo conforto espiritual e por ter me concedido forças para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, que sempre incentivaram os meus estudos, se sacrificaram, apoiaram e me encorajaram a nunca desistir dos meus sonhos.

Aos meus tios, alicerces de minha formação, pela educação proporcionada e apoio incondicional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Claudimir A. Carminatti, pela atenção, apoio, estímulo e orientação. Por ter me acolhido e acreditado em meu potencial e continuar acreditando.

À Prof.^a Dra. Mônica Kolicheski, pelo auxílio acadêmico e profissional e acima de tudo, agradeço profundamente por ser a pessoa que sempre impulsionou e motivou o meu crescimento. Pelas orientações imprescindíveis dadas na graduação, além de conselhos que contribuíram para meu crescimento profissional, pessoal e espiritual. São inestimáveis as contribuições adquiridas com o seu empenho.

A minha esposa Lilian Rodrigues, agradeço pelo amor, paciência, compreensão e palavras de incentivo sempre presentes, além de seu apoio incondicional.

RESUMO

O plastissol é uma pasta fluida utilizada na parte inferior da carroceria de automóveis como um revestimento selante da junção das chapas. Ele é aplicado sobre o primer de eletrodeposição (*E-coat*) e exposto a elevadas temperaturas nas estufas de montagem da carroceria ou na linha de pintura. Durante esta exposição, a difusão do plastissol forma uma película contínua adesiva, composta basicamente por resinas de PVC, cargas minerais, plastificantes, estabilizantes, pigmentos e uma resina promotora de adesão. O presente trabalho teve por objetivo estudar a influência dos promotores de adesão nas propriedades físico-químicas e mecânicas de plastissóis desenvolvidos com seis diferentes promotores de adesão à base de poliaminoamidas. Os resultados demonstraram que os promotores de adesão exercem grande influência nas propriedades do plastissol, sendo que o teor de amina é diretamente proporcional à absorção de água e inversamente proporcional as propriedades de tensão de cisalhamento, alongamento, tensão de ruptura e envelhecimento acelerado. Determinou-se também que as propriedades de fluidez dos plastissóis formulados são influenciadas pelo tempo de estocagem e pelos tipos de promotores de adesão utilizados, sendo que o tempo é diretamente proporcional a viscosidade e inversamente proporcional ao limite de escoamento. Todas as seis formulações desenvolvidas apresentaram resultados de acordo com normas estabelecidas pelas empresas automotivas francesas, mas a formulação contendo a resina poliaminoamida nomeada como F apresentou maior consistência em seu desempenho, sendo que na maioria dos testes a mesma obteve melhores resultados em relação aos outros promotores de adesão avaliados, além de uma baixa evolução das propriedades de fluidez. Essa consistência de resultados é importante para o desenvolvimento de produtos mais robustos, onde sua validade é garantida por um período maior com a mínima variação de suas propriedades mecânicas e físico-químicas quando utilizados como adesivos e selantes automotivos.

Palavras-chave: Plastissol. Poliaminoamida. PVC. Revestimento.

ABSTRACT

The plastisol is a fluid paste used on automobile underbody coating and seam sealant. It is applied on electrodeposition primed (E-coat primed) metals and exposed to high temperatures in a body shop or paint shop. During this exposure, the diffusion of the plastisol forms a continuous adhesive film, composed basically of PVC resins, mineral fillers, plasticizers, stabilizers, pigments and an adhesion promoter resin. The present work aims to study the influence of adhesion promoters on the physical-chemical and mechanical properties of plastisols developed with six different adhesion promoters polyamidoamine based. The results showed that the adhesion promoters exert a great influence on the properties of the plastisol, and the amine content of the polyaminoamide resins is directly proportional to the water absorption, and is inversely proportional to the properties of shear stress, elongation and rupture stress, accelerated aging. It was also determined that the flow properties of the formulated plastisols are influenced by storage time and by types of adhesion promoters used, and the time is directly proportional the viscosity and inversely proportional to the yield point . All the six developed formulations showed results according to the norms established by the French automotive companies, but the formulation with the polyaminoamide resin named F presented greatest consistency in its performance, and in the majority of the tests it presented best results relating to the other adhesion promoters evaluated, besides a low evolution of flow properties. This consistency of results is essential for the development of more robust products, in which their validity is guaranteed for a longer period with the minimum variation of their mechanical and physicochemical properties when used as automotive adhesives and sealants.

Keywords: Plastisol. Polyaminoamide. PVC. Underbody coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Deslizamento e escorrimento do plastisol.....	28
Figura 2 – Reação de polimerização do monômero cloreto de vinila obtendo o polímero policloreto de vinila (PVC).	30
Figura 3 – Oxidação do plastissol.	32
Figura 4 – Fórmula estrutural do Plastificante DINP.....	38
Figura 5 – Processo de plastificação do PVC.....	39
Figura 6 – Atuação do plastificante pela teoria do gel.	40
Figura 7 – Estrutura química da poliaminoamida (PAA).....	42
Figura 8 – Esquema ilustrativo da viscosidade e o atrito entre as camadas internas do fluido que impõe a resistência a fluir.	46
Figura 9 – Trinas no plastissol ocasionado por baixo alongamento.....	49
Figura 10 – (a) Tensão de cisalhamento com maior espessura e maior facilidade de deslizamento, (b) tensão de cisalhamento com menor espessura e maior dificuldade de deslizamento das camadas.....	53
Figura 11 – Zonas de ligação adesiva.	54
Figura 12 – Representação dos tipos de falha de ruptura.	55
Figura 13 – Esquema da distribuição de partículas em uma camada de plastissol (característica isotrópica).....	55
Figura 14 – Impelidor tipo Cowles.....	61
Figura 15 – Picnômetro para teste de densidade.	62
Figura 16 – Imagem ilustrativa de um Grindômetro.	63
Figura 17 – Representação ilustrativa da montagem dos corpos de prova para teste de absorção de água e corrosão das formulações do plastissol.	64
Figura 18 – Teste de adesão manual.	67
Figura 19 – Representação ilustrativa da montagem dos corpos de prova para teste de tensão de cisalhamento das formulações do plastissol.	68
Figura 20 – Representação ilustrativa da montagem dos corpos de prova para teste de alongamento e tensão de ruptura das formulações do plastissol.....	71
Figura 21 – Perfil reológico de uma formulação de plastissol.	73
Figura 22 – Representação do viscosímetro Severs.	74
Figura 23 – Teste de absorção de água do plastissol e de corrosão dos substratos da formulação F no ciclo máximo.	86

Figura 24 – Teste de absorção de água do plastissol e da corrosão dos substratos da formulação A no ciclo máximo.	86
Figura 25 – Perfil comparativo dos teores de amina e tensão de cisalhamento para ciclo mínimo.	90
Figura 26 – Teste de envelhecimento acelerado do plastissol da formulação F no ciclo de cura mínimo.	94
Figura 27 – Teste de envelhecimento acelerado do plastissol da formulação A no ciclo de cura mínimo.	94
Figura 28 – Ruptura do plastissol causada pelo alongamento e baixa tensão de ruptura.	97
Figura 29 – Perfil de evolução do limite de escoamento para os plastissóis desenvolvidos.	103
Figura 30 – Variação da viscosidade para os plastissóis formulados.	104
Figura 31 – Perfil ilustrativo da análise reológica de plastissóis com e sem bolhas de ar e/ou grumos.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aditivos para plastissóis e seus efeitos nas formulações de PVC.....	33
Tabela 2 – Propriedades comparativas dos compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.....	36
Tabela 3 – Especificações das resinas de PVC utilizadas nas formulações estudadas.....	57
Tabela 4 – Propriedades do plastificante Diisoniftalato (DINP).....	58
Tabela 5 – Formulação referência para o desenvolvimento do plastissol.....	59
Tabela 6 – Promotores de adesão utilizados no estudo.....	59
Tabela 7 – Especificação das resinas promotoras de adesão utilizadas nas formulações desenvolvidas.....	60
Tabela 8 – Formulação do plastissol.....	78
Tabela 9 – Temperatura de homogeneização das formulações de plastissol.....	80
Tabela 10 – Resultado do teste de densidade das formulações do plastissol.....	82
Tabela 11 – Resultados do teste de grindômetria.....	83
Tabela 12 – Resultados do teste de absorção de água e corrosão das formulações do plastissol para o ciclo de cura mínimo.....	84
Tabela 13 – Resultados do teste absorção de água e corrosão das formulações do plastissol para o ciclo de cura máximo.....	85
Tabela 14 – Resultados do teste de adesão manual para os diferentes ciclos das formulações do plastissol.....	87
Tabela 15 – Resultado do teste de tensão de cisalhamento e tipo de falha das formulações de plastissol para o ciclo de cura mínimo.....	89
Tabela 16 – Resultados do teste de tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado (cataplasma H7) e tipo de falha das formulações do plastissol para o ciclo de cura mínimo.....	92
Tabela 17 – Resultados da perda de resistência a tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado (cataplasma H7) das formulações do plastissol para o ciclo de cura mínimo.....	93
Tabela 18 – Resultados do teste de tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado (cataplasma H7) e tipo de falha das formulações do plastissol para o ciclo de cura máximo.....	96

Tabela 19 – Resultados do teste alongamento e tensão de ruptura das formulações do plastissol para o ciclo mínimo.	97
Tabela 20 – Resultados do teste de alongamento das formulações do plastissol para o ciclo máximo.	98
Tabela 21 – Resultados do teste de fluidez das formulações dos plastissóis.	101
Tabela 22 – Valores para a viscosidade Severs das formulações de plastissol.	106

LISTA DE SÍMBOLOS

A_0	Área da seção reta original antes de qualquer carga aplicada, expressa em m^2 .
DINP	Diisononilftalato.
DOP	Diocetilftalato.
<i>E-coat</i>	Tratamento de superfície.
EL_n	Evolução do limite de escoamento no período n .
EV_n	Evolução da viscosidade no período n .
F	Carga instantânea aplicada perpendicularmente a seção reta, expressa em unidades Newton (N).
l_0	Comprimento do corpo de prova original antes de qualquer carga aplicada.
Le_1	Limite de escoamento no período de um dia.
Le_n	Limite de escoamento no período n .
l_i	Comprimento do corpo de prova após o ensaio de tração.
M_0	Massa da placa do espécime no teste de absorção de água.
M_1	Massa da peça de prova mais plastissol antes da imersão no teste de absorção de água.
M_2	Massa da peça de prova mais plastissol após a imersão no teste de absorção de água.
M_a	Massa de água absorvida no teste de absorção de água.
m_p	Massa picnômetro com plastissol.
m_v	Massa picnômetro vazio.
MVC	Monômero de cloreto de vinila.
n	Período expresso em dias.
PAA	Poliaminoamida ou Poliamidoamina.
P_p	Percentual de perda de resistência à tensão de cisalhamento para o ciclo mínimo após o ensaio de envelhecimento acelerado.
PVC	Policloreto de vinila.
PVC-P	Policloreto de vinila plastificado.
RA	Ruptura adesiva.
RAR	Ruptura por retirada do revestimento de um dos substratos.
RC	Ruptura coesiva.

RCP	Ruptura coesiva com peeling.
RCS	Ruptura coesiva superficial.
RS	Ruptura de um ou ambos os substratos.
RSD	Ruptura de um substrato por delaminação.
S_0	Área inicial da secção transversal.
TC_0	Tensão de cisalhamento para o ciclo mínimo antes do ensaio de envelhecimento acelerado (cataplasma H7).
TC_{H7}	Tensão de cisalhamento para o ciclo mínimo após o ensaio de envelhecimento acelerado (cataplasma H7).
T_g	Temperatura de transição vítrea.
TMPTMA	trimetilolpropano trimetacrilato.
V	Volume do picnômetro.
V_1	Limite da viscosidade no período de um dia.
V_n	Limite da viscosidade no período n .
σ	Tensão de engenharia (MPa).
γ	Taxa de cisalhamento.
ϵ	Deformação de engenharia (%).
τ_L	Limite de escoamento.
ν	Viscosidade (poise).
ρ	Densidade do plastissol.
μ_0	Viscosidade plástica ou Viscosidade de Bingham.
$\bar{\sigma}_R$	Tensão de Ruptura.
τ	Tensão cisalhamento.
τ_0	Limiar de tensão cisalhamento.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 PLASTISSOL	27
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS	29
3.2.1 Policloreto de vinila (PVC)	29
3.2.2 Aditivos utilizados no PVC	32
3.2.2.1 Plastificantes	34
3.2.2.2 Promotores de adesão	41
3.2.2.3 Cargas e Reforços	43
3.3 PROPRIEDADES DOS PLASTISSÓIS	44
3.3.1 Reologia dos plastissóis	44
3.3.2 Comportamento mecânico	48
3.3.2.1 Deformação elástica	48
3.3.2.2 Deformação plástica	50
3.3.2.3 Ensaio de tração	50
3.3.3 Adesividade	51
3.3.3.1 Superfícies de contato	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 FORMULAÇÃO	57
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PLASTISSÓIS	61
4.2.1 Densidade	62
4.2.2 Grindômetria	63
4.2.3 Absorção de água e corrosão	63
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	66
4.3.1 Adesão Manual	67
4.3.2 Preparo dos corpos de prova	68
4.3.2.1 Envelhecimento acelerado	69
4.3.2.2 Tensão de Cisalhamento	69
4.3.3 Alongamento e tensão de ruptura	70
4.4 PROPRIEDADES DE FLUIDEZ	72
4.4.1 Reologia dos Plastissóis	72
4.4.2 Viscosidade Severs	74
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	75

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
5.1 FORMULAÇÃO DOS PLASTISSÓIS	77
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PLASTISSÓIS	81
5.2.1 Densidade	81
5.2.2 Grindômetria	82
5.2.3 Absorção de água e corrosão	83
5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	86
5.3.1 Adesão Manual	87
5.3.2 Tensão de cisalhamento	88
5.3.3 Envelhecimento Acelerado	91
5.3.4 Alongamento e tensão de ruptura	96
5.4 PROPRIEDADES DE FLUIDEZ	100
5.4.1 Reologia dos Plastissóis	100
5.4.2 Viscosidade Severs	106
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
7 TRABALHOS FUTUROS	113
REFERÊNCIAS	115

1 INTRODUÇÃO

Conforto e segurança são critérios importantes ao escolher a marca de um automóvel, uma vez que as pessoas usam o mesmo para realizar diversas atividades em seu dia a dia. Para melhorar o conforto, plastissóis são usados na estrutura do veículo como adesivos e selantes com funções específicas para cada aplicação (DAHL; HANNEBÄCK, 2012). As cinco funções principais do plastissol aplicados como adesivos e selantes automotivos são para aumentar a rigidez, evitando a vibração das chapas metálicas, estanqueidade para evitar a entrada de água, óleo, pó ou qualquer outra sujidade indesejada, proteção contra batida de pedra, água, ou outras projeções contra a estrutura do veículo, anticorrosivo para proteger soldas, e a estrutura metálica do veículo, e insonorização para proteger a cabine contra ruído externo e do motor (CURIEL NIETO, 2015).

Os plastissóis são dispersões de fluidos relativamente estáveis de partículas de resina plásticas finamente divididas num plastificante líquido com uma pequena quantidade de diluente (solvente). Outros aditivos são introduzidos nos plastissóis, tais como enchimentos, pigmentos, promotores de adesão, auxiliares de reologia, estabilizadores de calor, agentes de expansão, aditivos reativos (capazes de reticular) e substâncias absorventes de água (óxido de cálcio) (YALCIN, 2015).

Os plastissóis à base PVC, por si só, têm pouca adesão ao pré-tratamento (*E-coat*). Por esse motivo são adicionados promotores de adesão que podem pertencer a diferentes famílias químicas, entretanto para plastissóis aplicados como adesivos e selantes automotivos as poliaminoamidas são as mais utilizadas. Esses promotores de adesão tendem a aumentar o deslizamento e escorrimento do plastisol (CURIEL NIETO, 2015). Sabe-se que os promotores de adesão interferem diretamente nas propriedades de fluidez do plastissol à base de PVC, além da tensão de cisalhamento, adesão, resistência a temperatura, coloração e estabilidade. Em geral, utilizam-se formulações com quantidades inferiores a dois por cento de promotores de adesão devido à influência nas propriedades do plastissol.

As propriedades físico-químicas, tais como a reologia, são as que melhor descrevem a aplicabilidade e envelhecimento do produto. Os valores reológicos mínimos da pasta são importantes devido à necessidade de um comportamento plástico para atender as características de aplicação. Se a viscosidade mínima é muito baixa, a pasta pode escorrer ou pingar da superfície após a aplicação, e/ou ocasionar *over spray* ou “empoeiramento”, que é a deposição de

produto em superfícies indesejadas, sendo estes efeitos potencializados no verão ou em temperaturas elevadas. Já no inverno, ou em temperaturas baixas, se a viscosidade mínima é muito alta pode afetar a aplicação da pasta pulverizada, sendo necessário aumentar a pressão da linha, o que pode ocasionar problemas na camada, na cobertura e nas propriedades mecânicas, além de imperfeições na aplicação, agregando bolhas ao produto e até mesmo a cavitação da bomba.

As propriedades mecânicas do plastissol são afetadas pela temperatura de cura, pré-tratamento (*E-coat*), aditivos, e pelo tipo e quantidade de promotor de adesão. Em geral, essas propriedades são melhoradas por meio do aumento tanto da quantidade de promotor de adesão como da temperatura de cura. Entretanto, o promotor de adesão influencia em outras propriedades dos plastissóis, tais como viscosidade, limite de escoamento, adesão, alongamento, tensão de ruptura, entre outras inerentes para a aplicação do produto.

Se a tensão de cisalhamento é muito baixa, o plastissol, depois de curado, pode desgrudar da superfície do substrato ou romper. Isto ocasiona uma falha adesiva, que dependendo da região de aplicação, pode acarretar infiltração de água, corrosão, aumento do ruído, além de afetar as outras aplicações de adesivos e selantes e até mesmo das soldas, devido à descompensação de forças nos pontos de aplicação. Por outro lado, se a tensão de cisalhamento é muito alta e a flexibilidade do plastissol é baixa, em algumas aplicações onde a carroceria “trabalha” (movimenta = junções ou preenchimento de grandes espaços, exemplo portas, capôs, tetos dos veículos), o plastissol pode não acompanhar a movimentação da estrutura do veículo, e não romper, ocasionando a deformação do substrato. A aplicabilidade do produto afeta diretamente a tensão de cisalhamento do produto, pois se no momento da aplicação houver a inserção de bolhas de ar na pasta, a tensão de cisalhamento diminui, potencializando o rompimento nessa região.

Identificar um adesivo adequado é uma tarefa complexa devido à gama de adesivos disponíveis e aos requisitos específicos da aplicação. Esses requisitos específicos podem incluir desempenho estrutural e ambiental, como carga, exposição, estanqueidade, condutividade elétrica, condutividade térmica e amortecimento (EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION, 2015). Isso exige uma consideração de todo o processo, desde materiais primas e a sinergia entre elas, pré-tratamento, até os requisitos específicos da aplicação.

2 OBJETIVOS

A importância da utilização de plastissóis em diferentes indústrias, como por exemplo, automotiva, incentivou a realização deste trabalho, que analisou as propriedades de formulações de plastissóis desenvolvidas com diferentes promotores de adesão à base de poliaminoamida.

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a influência dos promotores de adesão à base de poliaminoamidas no comportamento mecânico e físico-químico de plastissóis compostos por PVC e aditivos utilizados como adesivos e selantes na indústria automotiva.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver formulações de plastissóis utilizando diferentes promotores de adesão;
- Quantificar a temperatura, densidade, grindômetria e absorção de água/corrosão das diferentes formulações de plastissol desenvolvidas;
- Estudar a influência dos promotores de adesão nas propriedades mecânicas dos plastissóis por meio do ensaio de resistência a tração;
- Analisar a evolução das propriedades de fluidez dos plastissóis em relação ao seu envelhecimento acelerado por meio do ensaio de cataplasma;
- Determinar as propriedades físico-químicas limite de escoamento, viscosidade plástica e viscosidade Severs dos plastissóis de PVC formulados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo pretende-se expor de maneira geral a teoria que envolve os plastissóis e suas matérias-primas, além de apresentar o detalhamento do processo de obtenção do produto.

3.1 PLASTISSOL

Plastissol é um composto derivado de resinas de PVC juntamente com diversos tipos de plastificantes, pigmentos e cargas (se necessários), além de aditivos, para melhorar a qualidade do produto final. Plastissóis têm, tipicamente, de zero a 5% de solventes (diluentes) em sua composição mássica total (WICKSON, 1993).

Os plastissóis são adesivos de um único componente que são aplicados como uma pasta constituída por partículas sólidas de policloreto de vinila (PVC) dispersas num plastificante líquido. Para formar uma ligação, o adesivo aplicado é aquecido de modo que o PVC termoplástico incha e absorve o plastificante. O sistema de duas fases converte-se para um sistema monofásico incorporando o plastificante no polímero inchado. Este processo ocorre a uma temperatura entre 150 e 180 °C e resulta em uma película adesiva constituída por um polímero plastificado. O produto curado pode ser um material macio, semelhante a uma borracha ou um sólido resistente e duro (EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION, 2015).

Os plastissóis têm alta flexibilidade e boa resistência. No entanto, eles são sensíveis ao esforço de cisalhamento e também tendem a sofrer quando sujeitos a cargas. Para a maioria das aplicações, como um selante adesivo, isso não tem efeitos adversos. Sendo termoplásticos, eles só têm resistência limitada ao calor (EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION, 2015).

Nos casos de resinas obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro suspensão, devido à limitada porosidade das partículas e presença da película de emulsificante, a mistura da resina com aditivos apresenta-se na forma de pasta, normalmente denominada plastissol. Pastas de PVC de alta viscosidade, tais como as utilizadas em revestimentos automotivos, podem ainda ser denominadas massas ou plastigel (NUNES; RODOLFO Jr.; ORMANJI, 2006).

Os plastissóis podem exibir um amplo comportamento reológico, dependendo das características da resina de PVC utilizadas em sua formulação. Características como tamanho médio, distribuição de tamanho e formato das partículas de PVC utilizadas, determinam qual

será o tipo de comportamento reológico apresentado pelo plastissol (PERITO, 2011). Controlar a reologia do plastissol é extremamente importante, pois a pasta deverá ter propriedade reológica adequada para a aplicação específica, que no caso dos plastissóis automotivos, por exemplo, significa apresentar comportamento fortemente tixotrópico, e também porque as propriedades reológicas deverão ser estáveis por um determinado período de estocagem e serem mantidas durante o processamento até o momento que as alterações sejam requeridas.

A partir das propriedades de fluxo podem ser obtidas informações sobre a estrutura de um material, bem como o seu comportamento durante um determinado processo. Para tanto, na metodologia empregada nos testes, devem ser levadas em consideração as condições de processo, tais como a temperatura e taxa de cisalhamento (NASCIMENTO, 2007).

A necessidade de comportamento plástico advém das características de aplicação da pasta no processo: sob forte cisalhamento, no bico de aplicação, a massa deve apresentar baixa viscosidade e fluir com grande facilidade, de modo a recobrir toda a área a ser protegida, enquanto sob baixas taxas de cisalhamento a massa deve apresentar alta viscosidade para não deslizar ou escorrer. A Figura 1 apresenta uma aplicação de plastissol onde o mesmo escorreu, ocasionando falha na aplicação. Os agentes de cura e os promotores de adesão pode influenciar nas propriedades de fluxo do plastissol originando esse tipo de falha.

Figura 1 – Deslizamento e escorrimento do plastissol.



Fonte: Autor (2017).

Uma área típica de aplicação para plastissóis é na construção da estrutura do veículo. Além de sua função de ligação, eles também servem para vedar as juntas contra a umidade, para amortecer as vibrações e para aumentar a rigidez (EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION, 2015). Deste modo, quando acontece esse tipo de falha o plastissol acaba não exercendo a sua função, prejudicando a estrutura do veículo, além do mais acaba originando desperdício e sujeira durante a aplicação.

Poucos estudos são relatados na literatura em relação aos plastissóis à base de PVC aplicados como adesivos e selantes automobilísticos, o que torna as possibilidades de estudo bastante amplas, principalmente em relação às influências dos promotores de adesão à base de poliaminoamidas nas propriedades físico-químicas e mecânicas da pasta.

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS

Os plastissóis são compostos por resinas de PVC, cargas minerais, solventes, plastificantes e aditivos. Sua aplicação pode ser feita tanto pulverizada, no caso da proteção da carroceria, quanto por meio de filete ou pincelamento, no caso da vedação das junções da carroceria. Uma vez aplicada a massa em todos os pontos necessários, a carroceria passa por uma estufa para fusão e consolidação da camada protetora.

3.2.1 Policloreto de vinila (PVC)

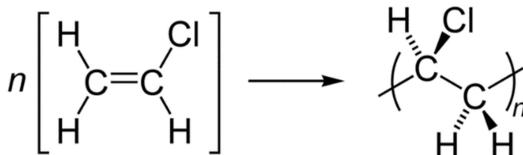
O PVC tem aplicações diferenciadas para os mais diversos propósitos e com grandes diferenças de aspecto e propriedades, inclusive podendo ser comercializado desde material rígido até o plastissol. Na presente pesquisa utilizou-se o plastissol como adesivo e selante automotivo, que é um composto de PVC que se encontra disperso em aditivos e plastificantes.

O PVC é um pó branco, em estado sólido a temperatura ambiente, inodoro ou de odor brando e quimicamente estável, não ocorrendo decomposição ou reação com outros produtos em condições normais, que o classifica como não corrosivo, não explosivo ou inflamável. A sua solubilidade em água é nula, sendo considerado um produto atóxico e inofensivo quando em contato com a pele, entretanto, quando manuseado, deve ser utilizada máscara ou respirador com filtros mecânicos. A resina de PVC deve ser armazenada em temperatura

moderada, livre da ação direta da luz solar e de umidade, devendo ser protegida do contato direto com o solo (TITOW, 1984).

As resinas que são empregadas em compostos líquidos são obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro suspensão (10 a 15% dos processos utilizados para a produção do PVC). Outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC são a polimerização em suspensão (aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo), e a polimerização em massa e em solução, que possuem pouca representatividade no consumo total dessa resina (CARVALHO, 2012). A Figura 2 apresenta a reação de polimerização do monômero cloreto de vinila obtendo o polímero policloreto de vinila (PVC).

Figura 2 – Reação de polimerização do monômero cloreto de vinila obtendo o polímero policloreto de vinila (PVC).



Fonte: QNINT (2017).

A presença do cloro torna o PVC um material resistente a propagação de chamas, contribuindo ainda mais para aplicações onde o retardamento de chamas é item indispensável. Além disso, a grande quantidade de cloro na estrutura molecular do PVC faz com que ele se torne polar, aumentando ainda mais a vasta gama de aditivos que podem ser incorporados no polímero (RODOLFO; NUNES; ORMANJ, 2002).

O PVC está presente em uma ampla gama de materiais, tais como cartões de crédito, computadores, embalagens, bolsas de sangue e soro, painéis de veículos, calçados, brinquedos, na arquitetura, na construção civil, entre outros setores. Por esse motivo, ele é um dos materiais mais estudados em todo o mundo, possuindo a aprovação de órgãos governamentais dos países com as mais rigorosas legislações nas áreas ambiental e de saúde, como no EUA e Comunidade Europeia (PERITO, 2011).

Conforme dados do Instituto do PVC, o consumo aparente do PVC foi mais que o dobro do total de PET, atingindo um valor próximo de 1,16 milhão de toneladas. Desses, quase 62% foram para aplicações tipicamente rígidas, como tubos, conexões e perfis, majoritariamente

empregados na construção civil. O restante apresenta variadas aplicações, como embalagens (filmes incluídos), laminados (pisos), espalmados (toalhas de mesa), fios, cabos e mangueiras (INSTITUTO DO PVC, 2010).

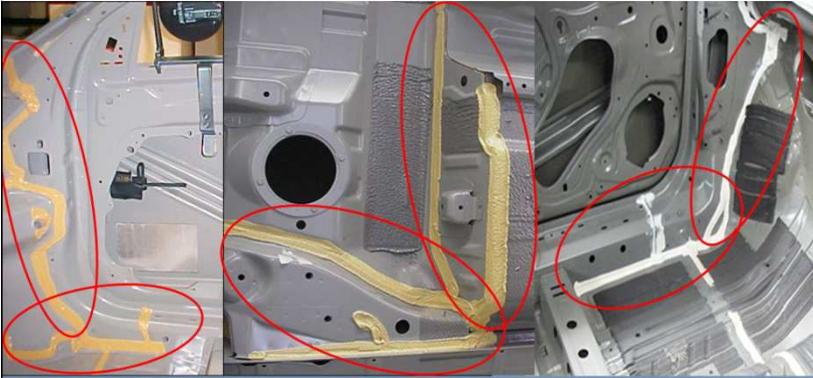
As resinas de PVC não podem ser utilizadas e não são diretamente processáveis depois de seu processo produtivo, pois mesmo sendo um termoplástico possui alta viscosidade quando fundida e também baixa estabilidade térmica. Para a sua utilização é necessária a presença de algumas substâncias para auxiliar no seu processamento. Essas substâncias são conhecidas como aditivos e são aplicadas para alterar as propriedades da resina objetivando melhorar o seu processamento, e para adequar ou melhorar algumas propriedades físicas, químicas ou elétricas do produto final, conforme as suas características e finalidades de sua utilização (FORINI, 2008).

Os produtores de PVC europeus preferem especificar o peso molecular do PVC por meio de um parâmetro conhecido como valor K. O conceito de valor K foi inicialmente introduzido por Fikentscher (1932), como um índice de massa molecular de polímeros celulósicos. É fortemente dependente da natureza do solvente, mas também influenciado pela concentração e temperatura de teste. O valor K relaciona-se com a viscosidade relativa e a concentração da solução avaliada. Quanto maior o valor K, menor o número de finais de cadeia, que são pontos de maior volume livre vulneráveis à entrada do oxigênio. A presença de oxigênio pode provocar a reação de oxidação com formação de grupos hidroperóxidos, carbonilas e carboxilas, que são grupos ativadores de reação de iniciação para desidrocloração (SOUZA, 2009).

Esse processo conhecido por desidrocloração, fica evidente pela mudança de coloração do PVC para amarelo ou marrom, quando existem pelo menos sete ligações duplas consecutivas (YOSHIGA, 2000). A utilização de promotores de adesão à base de poliaminoamidas potencializa a oxidação do plastissol, a Figura 3 apresenta a oxidação dos plastissóis.

A degradação e a decomposição podem ocorrer uma vez que as energias de ligação são relativamente baixas causadas por interações discretas intermoleculares (BRENT, 2005; DAHL; HANNEBÄCK, 2012).

Figura 3 – Oxidação do plastissol.



Fonte: Autor (2017).

3.2.2 Aditivos utilizados no PVC

Existem diversos aditivos que podem ser utilizados no preparo de um composto de PVC, tais como: estabilizantes, lubrificantes (internos e externos), plastificantes, cargas, pigmentos, e auxiliares de processamento, além de outras substâncias para finalidades específicas, como os agentes de expansão ou antiestáticos (SALMAN, 1998).

Como existe uma grande variação das propriedades do PVC em função das diferentes formulações, não é possível indicar um composto típico ou característico, pois em todos existem aditivos para atender as especificações desejadas de cada produto (FORINI, 2008).

A Tabela 1 apresenta os principais aditivos incorporados às resinas de PVC, bem como os principais efeitos de sua incorporação (DOREN, 1987).

Tabela 1 – Aditivos para plastissóis e seus efeitos nas formulações de PVC.

Aditivos	Efeito na formulação
Agentes de expansão	Formação de estrutura celular, com consequente redução da densidade.
Antibloqueio	Redução entre camadas de filmes de PVC.
Antiestáticos	Redução da tendência de formação de cargas estáticas superficiais.
Antifogging (tensoativos)	Redução da tendência de embaçamento em filmes de PVC decorrentes da condensação de umidade ou vapor.
Biocidas	Redução de colônias de fungos e bactérias em aplicações flexíveis.
Cargas	Redução de custos e alterações de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas.
Deslizantes (<i>slip</i>)	Redução do coeficiente de atrito entre camadas de filmes de PVC.
Desmoldantes	Redução da tendência de adesão às paredes dos moldes.
Espessantes	Aumento da viscosidade do plastissol.
Estabilizantes	Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes.
Lubrificantes	Lubrificação interna e/ou externa, com consequente redução da fricção durante o processamento.
Modificadores de fluxo	Alteração do comportamento de fluxo durante o processamento.
Modificadores de impacto	Aumento da resistência ao impacto
Pigmentos	Modificadores da aparência.
Plastificantes	Modificadores da dureza e da flexibilidade.
Redutores de viscosidade	Redução de viscosidade de pastas.
Retardantes de chama	Modificação das características de inflamabilidade.
Solventes	Formação de soluções com o PVC.

Fonte: Doren (1987).

3.2.2.1 Plastificantes

Nas aplicações utilizando PVC é comum a utilização de plastificantes, compostos químicos que se alojam entre as cadeias poliméricas, diminuindo a atração entre elas ao diminuir a força das ligações secundárias existentes e, por consequência, reduzindo a resistência do material à deformação (MADALENO et al., 2009; MANCINI et al., 2015; NASS; HEIBERGER, 1997; RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2006). O PVC com plastificante é chamado de PVC flexível ou plastissol.

A grande versatilidade de utilização do PVC é devido à grande diversidade de seus produtos, que são divididos em rígidos e flexíveis. Como a resina de PVC é rígida, temos compostos rígidos formulados normalmente. Para compostos flexíveis de PVC, as formulações devem conter aditivos específicos denominados plastificantes. A definição de plastificantes é, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada, substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, baixar sua temperatura de transição vítrea ou diminuir seu módulo de elasticidade (FORINI, 2008).

Historicamente, plastificantes são utilizados para modificar resina PVC em produtos flexíveis com a maciez desejada. O mecanismo envolve a diminuição, pelas moléculas do plastificante, das forças de van der Waals que atuam entre as cadeias poliméricas reduzindo a atração intermolecular e por consequência aumentando a flexibilidade da cadeia polimérica provocando interferências nas condições de processamento e propriedades do produto final (FORINI, 2008).

Os plastificantes são aditivos empregados com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade do polímero. Além de alterar a flexibilidade do material, o plastificante pode afetar outras propriedades, tais como viscosidade, temperatura de amolecimento, temperatura de transição vítrea (T_g), e módulo de elasticidade (RABELLO, 2000).

Um dos primeiros plastificantes utilizados em polímeros sintéticos foi o óleo de caroço de algodão e de mamona, adicionado sem grande sucesso ao nitrato de celulose (WILSON, 1995). Atualmente, há uma elevada gama de plastificantes no mercado, sendo as propriedades mais essenciais a permanência do plastificante na matriz com o passar do tempo, a compatibilidade e a eficiência em flexibilizar o polímero (RABELLO, 2000).

Os ftalatos são os plastificantes mais utilizados em compostos de PVC, sendo os mais comuns obtidos a partir de álcoois de cadeias ramificadas, desde o isopentanol até o isononanol. O dioctilftalato (DOP) é considerado o plastificante padrão da indústria do PVC por apresentar a melhor relação custo/desempenho e bom balanço de propriedades físicas, mecânicas, térmicas e reológicas em aplicações de uso geral (VAN KREVELEN, 1990).

As propriedades mecânicas dos compostos flexíveis estão diretamente relacionadas à estrutura química e quantidade de plastificantes (KRAUSKOPF, 2003). Plastificantes de maior massa molar ou contendo grupos laterais volumosos apresentam menor eficiência de plastificação. A variação na estrutura química do plastificante, como polaridade e ramificações, pode também ter influência sobre as propriedades mecânicas, como o alongamento na ruptura (WILSON, 1995). Avaliando-se formulações com plastificantes de uma mesma família química, não são observadas diferenças significativas nas propriedades de dureza, alongamento e resistência à tensão na ruptura, mesmo variando-se a massa molar do plastificante. Quando se altera a família química do plastificante, é possível observar alterações mais significativas das propriedades mecânicas. Plastificantes com massa molar muito grande reduzem a compatibilidade e eficiência de plastificação (STARK; CHOI; DIEBEL, 2004).

É praticamente impossível prever os efeitos da ação de um plastificante em um composto de PVC simplesmente pela análise da estrutura química ou das propriedades físicas do mesmo. Mas é possível, com certo grau de segurança, prever sua influência baseando-se em substâncias da mesma família química cujo desempenho é conhecido (CARVALHO, 2012)

O tipo e quantidade de plastificante incorporado ao composto de PVC interferem significativamente nas propriedades finais do mesmo. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades de compostos com diferentes graus de plastificação (CARVALHO, 2012).

Tabela 2 – Propriedades comparativas dos compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.

	Norma ASTM	Rígido	Semi rígido	Flexível	Muito flexível	Altamente flexível
Quantidade de Plastificante (pcr)	-	0	34	50	80	600
Quantidade de Plastificante (%)	-	0	25	33	44	86
Massa específica (20 °C) (g·cm ⁻³)	D-792	1,40	1,26	1,22	1,17	1,02
Resistência à Tração (MPa)	D-882	>40	25	20	15	-
Alongamento na ruptura (%)	D-882	<15	285	330	385	-
Módulo de Rigidez (MPa)	D-747	>9000	70	12	3	<1
Dureza Shore A	D-2240	>100	95	83	66	<10
Dureza Shore D	D-2240	80	49	<35	<20	-
Temperatura de Fragilização (°C)	D-746	>23	-16	-32	-46	-

Fonte: Nunes; Rodolfo Jr.; Ormanji (2006).

Para que uma substância seja considerada um bom plastificante, ela deve apresentar a permanência do plastificante, que está relacionada com a volatilidade e com a resistência à extração por água, óleos, solventes, graxas e combustíveis, dentre outros. Relaciona-se ainda com a resistência à exsudação, ou seja, à migração para a superfície. Deve ser compatível com os outros componentes da formulação. A compatibilidade depende da polaridade da molécula do plastificante e de sua configuração molecular. Deve ter bom poder de solvatação, pois quanto maior o poder de solvatação, maior a capacidade de flexibilização do polímero PVC, ou seja, para se alcançar determinada dureza, tanto menor será a quantidade de plastificante necessária quanto maior sua eficiência ou poder de solvatação. Deve apresentar baixa inflamabilidade, baixa toxicidade, ser inodoro e incolor. Pequenas diferenças de cor não provocam grandes alterações no composto final;

entretanto, mudanças significativas de cor podem indicar contaminações presentes no plastificante, o que pode fazer com que certas propriedades, como a resistência térmica ou aos raios UV, sejam afetadas de maneira negativa (CARVALHO, 2012).

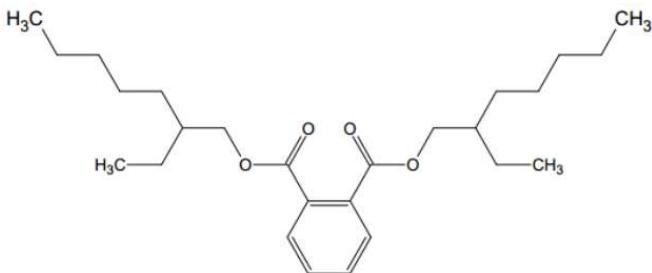
Em certo nível esses requerimentos podem ser conflitantes, e não há um plastificante que sozinho possa satisfazer todos completamente. Por essa razão misturas de plastificantes são usadas. Na prática, a escolha do plastificante, ou mesmo mistura de plastificantes, geralmente envolve alguma forma de compromisso (TITOW, 1984).

A característica mais importante de um plastificante é sua compatibilidade com o PVC (que deve ser entendida como “miscibilidade”, porém o termo compatibilidade é mais utilizado), o que leva à seguinte classificação (CARVALHO, 2012):

- **Plastificantes primários:** são os que possuem alta compatibilidade com o PVC, promovendo sua rápida gelificação. Não há necessidade de que sejam misturados com outros plastificantes, e podem ser utilizados em grandes quantidades (geralmente até acima de 150 partes por cem partes da massa de resina) sem problemas de separação da resina de PVC;
- **Plastificantes secundários:** Possuem em média boa compatibilidade com o PVC e exercem menor influência em sua gelificação. São geralmente utilizados em mistura com plastificantes primários, visando à obtenção de propriedades específicas ou substituição de parte do plastificante primário, reduzindo o custo do plastissol (NUNES; RODOLFO Jr.; ORMANJI, 2006).

Os plastificantes primários, como o diisonilftalato (DINP) (Figura 4), são mais compatíveis com o plastissol, pois possuem uma característica de rápida gelificação do polímero e dificilmente desestabilizam durante o processo (RABELLO, 2000).

Figura 4 – Fórmula estrutural do Plastificante DINP.



Fonte: Marfinatti, 2014

O DINP possui média massa molar, viscosidade moderada e baixa volatilidade. Esse plastificante confere aos compostos de PVC boa resistividade elétrica, ótima transparência e baixa exsudação (migração para a superfície). As formulações de plastissóis, em particular, são beneficiadas pela baixa volatilidade do DINP, mantendo por maior tempo a viscosidade da pasta (SARVETNICK, 1977).

O plastificante diisononilftalato apresenta baixo teor de voláteis e é considerado não perigoso. Tem boa compatibilidade com as resinas de PVC e cargas minerais. Ele atua juntamente com o PVC para formação do filme plástico do plastissol. Possui uma cadeia longa com nove carbonos, dando flexibilidade e a possibilidade de trabalhar com temperaturas de 170 a 210°C em uma formulação de plastissol. Por outro lado, o plastificante diminui algumas propriedades de fluidez, como viscosidade, limite de escoamento e tixotropia. Para suavizar essa desvantagem do plastificante, os espessantes entram com a função de fortalecer as propriedades de fluidez da formulação do plastissol.

3.2.2.1.1 Mecanismo de plastificação do PVC

A plastificação efetiva do homopolímero de PVC pela incorporação de plastificantes ocorreu nos anos 1930. Vários pesquisadores simultaneamente descobriram que a composição com dibutilftalato (DBP) e outros ésteres convertiam o polímero “intratável” (por ser rígido e de difícil processamento) em um material de menor ponto de amolecimento, que poderia ser processado satisfatoriamente em menores temperaturas e era relativamente macio e similar à borracha em alguns aspectos, quando em temperatura ambiente (TITOW, 1984). Pode-se dizer, inclusive, que esta descoberta viabilizou a utilização

industrial do PVC, uma vez que sua limitada estabilidade térmica dificultava muito seu processamento nos primórdios da indústria do plástico (CARVALHO, 2012).

A mistura de resina de suspensão com plastificante acontece geralmente em temperaturas entre 80 e 110 °C, e gera uma mistura a seco devido à penetração do plastificante por meio dos poros das partículas de PVC. Esses compostos são chamados de “*dry blends*” (SALMAN, 1998).

As resinas de emulsão e micro suspensão que são pouco porosas não absorvem o plastificante, formando então compostos na forma pastosa à temperatura ambiente, denominados plastissóis. A Figura 5 ilustra resumidamente o processo de plastificação do plastissol (NUNES; ORMANJI; RODOLFO Jr., 2006).

Figura 5 – Processo de plastificação do PVC.



Fonte: Nunes; Rodolfo Jr.; Ormanji (2006).

Quando não plastificada, a molécula de PVC possui polaridade fortemente negativa nos átomos de cloro e positiva nos átomos de hidrogênio, ligados ao mesmo átomo de carbono. Esse mecanismo de atração intermolecular é conhecido como ligação secundária ou de van der Waals do tipo dipolo-dipolo. Devido à presença desses dipolos ao longo das cadeias, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática umas pelas outras, resultando em um polímero rígido (NUNES; RODOLFO Jr.; ORMANJI, 2006).

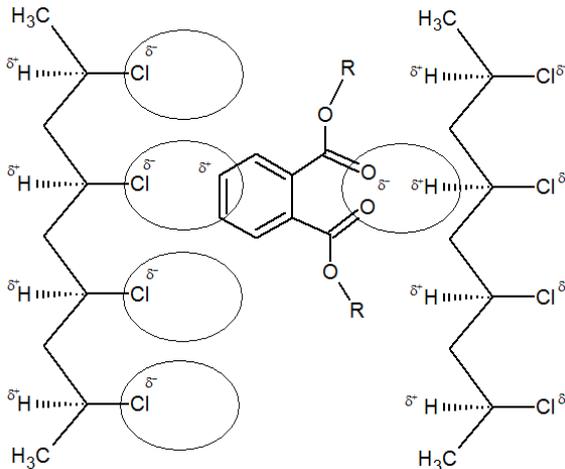
Existem duas teorias principais que procuram explicar a ação do plastificante sobre o PVC, conferindo-lhe flexibilidade (NUNES; ORMANJI; RODOLFO Jr., 2006):

- Teoria da lubrificação: desenvolvida a partir do trabalho de Kirkpatrick (1940) e outros, propõe que o plastificante atua como um lubrificante, reduzindo o atrito intermolecular existente entre as cadeias poliméricas ou entre os segmentos das mesmas;

- Teoria do gel: desenvolvida a partir do trabalho de Doolittle (1954), propõe que os plastificantes atuam sobre as ligações de van der Waals, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. A atenuação das ligações de van der Waals ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao se posicionarem entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas, criando novos dipolos entre o PVC e o plastificante. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas; portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero.

A Figura 6 apresenta a atuação de um plastificante tipo ftalato, pela teoria do gel, aumentando a distância entre as cadeias poliméricas e entre as cargas eletrostáticas atenuando as ligações dipolo-dipolo.

Figura 6 – Atuação do plastificante pela teoria do gel.



Fonte: Forini, 2008.

Os efeitos da ação de um plastificante em um composto de PVC podem ser previstos teoricamente pela análise de sua estrutura química, de suas propriedades físicas e, principalmente, do conhecimento do desempenho em substâncias da mesma família química (FORINI, 2008).

3.2.2.2 Promotores de adesão

Os agentes promotores de adesão são utilizados em formulações de PVC em que há a necessidade de forte aderência a substratos como superfícies metálicas, de vidro, fibras de vidro e tecidos sintéticos (NUNES; RODOLFO Jr.; ORMANJI, 2006).

Aplicações típicas que requerem a utilização desses aditivos em formulações de PVC ocorrem em plastigéis (massas automobilísticas), substratos de carpetes, cabos de ferramentas e na impermeabilização de tecidos especiais. As aplicações são bastante comuns no caso de plastissóis e organossóis, porém os agentes promotores de adesão também podem ser utilizados em formulações de compostos de PVC quando a aplicação necessita dessas características de forte adesão a substratos diversos. Exemplos típicos de agentes promotores de adesão utilizados em formulações de PVC são (NUNES; RODOLFO Jr.; ORMANJI, 2006).

- Uretânicos: utilizados para aumentar a adesão entre o PVC e fibras de poliamida, poliéster, poliácrlonitrila e vidro. São constituídos de dois reagentes, sendo um poliéster com terminações de cadeia do tipo hidroxila e um isocianato polifuncional, que reagem com o plastissol para formar ligações do tipo uretano.
- Poliaminoamidas: menos efetivos que os uretânicos, os agentes promotores de adesão baseados em poliaminoamidas necessitam de redução da temperatura de processamento da formulação de PVC, em função de sua baixa estabilidade ao calor.
- Agentes de acoplamento: organossilanos, organotitanatos e organozirconatos podem ser utilizados como agentes promotores de adesão em formulações de PVC. Para adesão a fibras e tecidos de vidro, a utilização de organossilanos é bastante efetiva, enquanto para fibras sintéticas qualquer desses aditivos oferece um bom balanço de propriedades.
- Metacrilatos: a utilização de plastificantes baseados em metacrilatos, tais como o trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA), permite forte adesão entre formulações de PVC e superfícies metálicas. Podem sofrer reações de formação de ligações cruzadas por meio de peróxidos ou radiação ionizante, com consequente aumento da resistência mecânica da camada de

PVC (ligações cruzadas) e da força de adesão entre o PVC e o metal (ligações químicas entre as superfícies). Também podem ser utilizados na formulação de compostos para fios e cabos elétricos especiais, susceptíveis à formação de ligações cruzadas via peróxidos ou radiação ionizante.

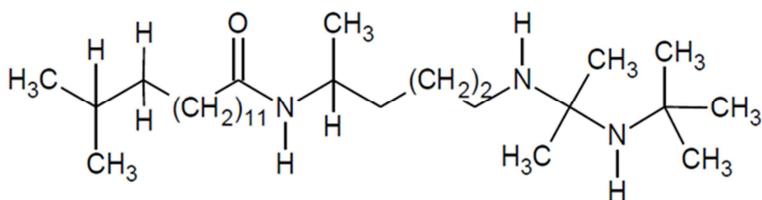
Formulações contendo agentes promotores de adesão, especialmente plastissóis, devem ser preparadas e estocadas com atenção em relação à temperatura de estocagem, uma vez que o início da reação entre os aditivos e o PVC pode provocar envelhecimento prévio do produto ou redução da eficiência do poder de adesão ao substrato (NUNES; RODOLFO Jr.; ORMANJI, 2006).

3.2.2.2.1 Poliaminoamidas ou poliamidoaminas

Os promotores de adesão são adicionados aos plastissóis para afetar a adesão a longo prazo dos plastissóis em chapas de aço, alumínio ou galvanizadas, revestidas ou pré-tratadas. Os compostos básicos, tais como as poliaminoamidas com base em ácidos gordos dimerizados e di ou poliaminas de baixa massa molecular, por exemplo, são utilizados como promotores de adesão para plastissóis de PVC (YALCIN, 2015).

As poliaminoamidas ou poliamidoaminas - PAA (Figura 7) são provenientes de uma reação de poliamida com excesso estequiométrico de amina. Com isso obtém-se um produto que terá características intermediárias entre uma poliamida e uma amina alifática. As PAAs são adequadas em casos onde se queira maior tenacidade e adesividade com melhor fluidez e maior reatividade (BRAGA, 2010). Os promotores de adesão à base de poliaminoamidas, quando adequadamente utilizados em formulações de plastissol de PVC, melhoram a adesão de plastissóis.

Figura 7 – Estrutura química da poliaminoamida (PAA).



Fonte: Pakaya; Ardhyanta; Wicaksono (2017).

Os plastissóis são muitas vezes utilizados como um revestimento de adesivos e selantes automotivos. Eles são aplicados em metais estampados com eletrodeposição (*E-coat* primado) e expostos a altas temperaturas em uma estufa de pintura, geralmente variando entre 120 e 160 °C. Durante esta exposição, a difusão de PVC ou resina acrílica num plastificante forma uma película adesiva contínua.

Os promotores de adesão à base de poliaminoamida são tipicamente utilizados em formulações de plastissol de PVC de 0,5 a 1,5 partes em massa. Existem vários promotores de aderência baseados em poliaminoamidas. Estes promotores de adesão possuem composições diferentes e, portanto, proporcionam uma variedade de propriedades de manuseamento e desempenho.

3.2.2.3 Cargas e Reforços

Diversos materiais particulados ou fibrosos podem ser incorporados ao PVC com o intuito de modificar suas propriedades:

- **Reforços:** são materiais particulados ou fibrosos adicionados aos compostos de PVC com o intuito exclusivo de melhorar algumas de suas propriedades mecânicas, muitas vezes em detrimento dos custos dos mesmos. Exemplos de reforços que podem ser incorporados a compostos de PVC são as fibras de vidro, as quais promovem o aumento da rigidez e resistência à tração (NUNES; RODOLFO Jr.; ORMANJI, 2006).
- **Cargas:** são incorporadas aos compostos de PVC basicamente com o intuito de redução de custo da formulação. Alguns autores diferenciam as cargas em cargas de enchimento, cujo efeito é exclusivamente de redução de custo do composto (por exemplo, pó de serra ou serragem), e cargas funcionais, que podem trazer benefícios adicionais, como melhoria de algumas propriedades mecânicas, além da redução de custo. Carbonatos de cálcio, em teores limitados, podem ser definidos como cargas funcionais, enquanto em altos teores atuam como carga de enchimento em compostos de PVC (RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2006).

São aditivos usados nos compostos de PVC para reduzir o custo da formulação e o preço de revenda dos compostos. Também podem trazer outros benefícios aos compostos de PVC, como aumento da estabilidade dimensional, aumento da rigidez, aumento da dureza,

aumento da temperatura de amolecimento Vicat, aumento da tenacidade, melhoria das propriedades dielétricas, modificação da reologia e empacotamento de partículas em plastissóis (FORINI, 2008).

As cargas devem ser utilizadas de forma criteriosa, pois além de elevar a massa específica e alterar as propriedades físicas do polímero, podem apresentar efeitos negativos junto a determinados sistemas de estabilização, devido às impurezas nelas contidas. A principal desvantagem no uso de cargas reside na sua difícil processabilidade e consequente ação abrasiva em equipamentos de transformação (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

3.3 PROPRIEDADES DOS PLASTISSÓIS

3.3.1 Reologia dos plastissóis

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. Todos os materiais têm um grau de fluidez, sendo uns mais fluídos que os outros, no qual exigem grande quantidade de energia e tempo excessivo no período para se deformar ou fluir. Ao se deformarem, os materiais tendem a se comportar como elásticos (ideais ou não ideais), viscosos (ideais ou não ideais), viscoelásticos ou viscoinelásticos, como os fluidos de Bingham no caso dos plastissóis (MARFINATI, 2014).

Um fluído que tem viscosidade constante em temperaturas e pressões constantes é nomeado newtoniano. Água, solventes, soluções muito diluídas, óleos minerais e fluídos de silicone são bons exemplos de fluídos newtonianos. Fluídos que têm sua viscosidade alterada de acordo com a variação da energia que se aplica são conhecidos como não newtonianos. Os materiais não newtonianos podem ser classificados em dois subgrupos, sendo os dependentes de tempo e os independentes de tempo (MARFINATI, 2014).

Os fluídos dependentes do tempo são os que apresentam mudança na viscosidade em função do tempo sob condições constantes de taxa de cisalhamento. Há duas categorias a serem consideradas (MARFINATI, 2014):

- A reopexia é o aumento de viscosidade com o tempo a um cisalhamento constante;
- A tixotropia define que os fluídos decrescem a viscosidade com o tempo enquanto são submetidos a um cisalhamento constante;

Há quatro teorias para os fluidos independentes de tempo:

- Os fluidos pseudoplásticos (com ou sem tensão de deformação inicial), a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento;
- Fluidos dilatantes a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Este tipo de comportamento é mais raro que a pseudoplasticidade e é observado em fluídos contendo altos níveis de floculantes, como argilas, lama, amido de milho em água, ingrediente de balas;
- Os fluidos Herschel-Bulkley também necessita de uma tensão inicial para começar a escoar. Entretanto, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear;
- Os fluidos plásticos de Bingham apresentam forças internas que o impedem de fluir, até atingir a tensão de deformação inicial, e em seguida começa a fluir apresentando comportamento Newtoniano.

Os plásticos de Bingham também são materiais independentes de tempo. Este tipo de fluido comporta-se como sólido em condições estáticas ou de repouso e após aplicação de uma força começa a fluir. Esta força aplicada denomina-se tensão de deformação. Após começar a fluir o comportamento pode ser newtoniano, pseudoplástico ou dilatante (MACOSCO, 1994).

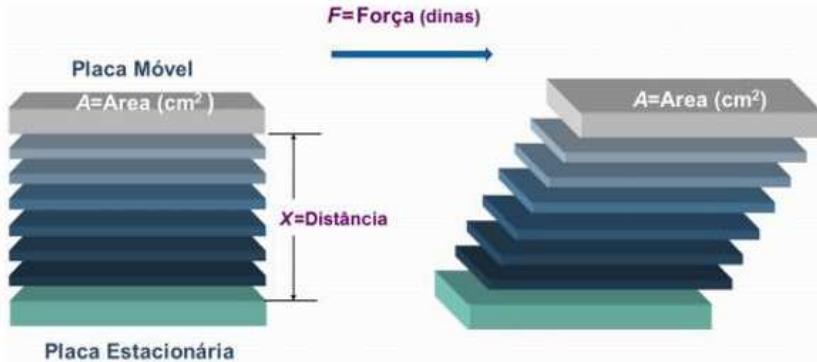
Os fluídos de Bingham são fluídos que requerem aplicação de uma tensão (τ), além de um limiar de tensão τ_0 próprio do plástico de Bingham para que haja escoamento. Quando submetidos a baixas tensões, $\tau < \tau_0$, se comportam como sólidos, ou seja, apresentam viscosidade infinita. Se o material apresentar forças internas que o impedem de fluir até atingir a tensão de deformação inicial e em seguida começa a fluir apresentando um comportamento newtoniano, ele é classificado como Plástico Bingham (RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2006).

A literatura cita que a indução desse tipo de comportamento em plastissóis pode ser interessante em processos nos quais a pasta é aplicada em uma superfície vertical (RODOLFO Jr.; NUNES; ORMANJI, 2002).

A reologia ou propriedades de fluxo do plastissol são obtidas por meio de matérias-primas, como a própria resina PVC, cargas minerais e plastificantes. Dentro da palavra reologia existem diversas propriedades

onde a viscosidade também pode ser estudada. A viscosidade é o termo comumente conhecido que descreve as propriedades de escoamento de um fluido, ou seja, o atrito das camadas internas de dentro do fluido que impõe resistência a fluir, como demonstra a Figura 8 (MARFINATI, 2014).

Figura 8 – Esquema ilustrativo da viscosidade e o atrito entre as camadas internas do fluido que impõe a resistência a fluir.



Fonte: Bretas; D'Avilla (2000).

Idealizando a viscosidade matematicamente, pode-se calcular pela razão da taxa de cisalhamento pela tensão de cisalhamento (Equação (1)).

$$\nu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

onde ν é a viscosidade em poise, τ é a tensão de cisalhamento expressa em (dina/cm²) e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento em (s⁻¹).

Nos plastissóis de revestimento, filtros e para a indústria automotiva, viscosidade e tixotropia são itens de criticidade. Por serem aplicados via bombas e dosadores, sua característica não newtoniana torna-se um desafio aos formuladores onde precisam conciliar matéria-prima e o balanceamento perfeito para cada formulação, prevendo o desvio do bombeamento dos dosadores utilizados no mercado (MARFINATI, 2014).

Outra característica importante dos plastissóis é o aumento de sua viscosidade com o tempo. Essa propriedade é chamada de envelhecimento (YOSHIGA, 2000).

Na indústria, a tendência com o desenvolvimento de novas formulações de plastissol é reduzir o teor de plastificante, otimizar a distribuição de tamanho de partícula de PVC e substituir uma proporção de resina de PVC por cargas minerais. Estas alterações podem induzir modificações drásticas na reologia do plastissol e alguns problemas de processamento (ABDSSELAM et al., 2016).

A composição complexa de formulações de plastissol, a interação entre resinas de PVC e plastificante, o tamanho de partículas de PVC e a distribuição de tamanho de partículas tornam os plastissóis um tipo único de suspensão (ABDSSELAM et al., 2016).

Um fluido cuja curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação é linear, para tensões superiores a uma tensão crítica de escoamento, é chamado de plástico de Bingham, sendo caracterizado por uma constante de viscosidade plástica (tangente à curva) e pela tensão de cisalhamento inicial (PEREIRA, 2006). A equação matemática que define o fluido de Bingham é expressa pela Equação (2):

$$\tau = \mu_0 + \tau_L \quad (2)$$

onde μ_0 e τ_L são denominados viscosidade plástica ou viscosidade de Bingham e limite de escoamento respectivamente, o limite de escoamento representa o valor mínimo de tensão cisalhante que deve ser aplicada para dar início ao escoamento do fluido Binghamiano (MENEZES; FERREIRA; NEVES, 2009).

Para o modelo de Bingham, quando a tensão de cisalhamento tende ao infinito, o membro correspondente à tensão crítica de escoamento tende a zero. Por esse motivo, Machado (2002) afirma que o valor da viscosidade aparente deste modelo tende para um valor constante e igual à sua viscosidade plástica. Ele afirma que, por isso, em alguns cálculos de engenharia menos precisos, o valor da viscosidade plástica pode ser usado, quando fluidos de Bingham escoam sob altas vazões.

Considerando a teoria molecular-coloidal, os parâmetros reológicos do fluido Binghamiano possuem uma interpretação. O atrito entre as partículas dispersas e entre as próprias moléculas do líquido dispersante é o responsável por um dos componentes de resistência ao

escoamento: a viscosidade plástica ou viscosidade de Bingham, constante análoga à viscosidade do fluido Newtoniano. Enquanto isso, as forças de interação entre as partículas dispersas são consideradas a causa da existência do outro parâmetro viscoso, a tensão crítica de escoamento, também denominada de componente eletroviscosa ou limite de escoamento (MACHADO, 2002).

3.3.2 Comportamento mecânico

As características analisadas ao se escolher um material para determinada aplicação são baseadas principalmente no comportamento tensão-deformação e nas propriedades relacionadas. O comportamento mecânico poderá ser estudado através do ensaio de tensão-deformação se a carga aplicada for estática ou se varia lentamente ao longo do tempo, e se for aplicada uniformemente sobre a superfície do material estudado. Essa carga normalmente pode ser aplicada das seguintes formas distintas: tração, compressão, flexão e cisalhamento. No caso dos polímeros, suas características mecânicas são muito sensíveis a taxa de deformação aplicada, temperatura e natureza química do ambiente. Os comportamentos típicos de tensão-deformação são: polímero frágil, que irá sofrer fratura durante a deformação elástica, polímero que irá inicialmente se deformar plasticamente para em seguida, por escoamento, entrar na região plástica, e o polímero que caracteristicamente se deformará elasticamente, sendo este grupo denominado elastômero (BETTIO, 2011).

3.3.2.1 Deformação elástica

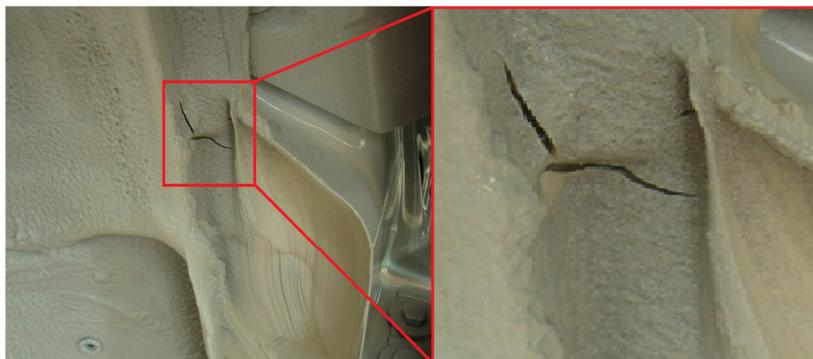
O grau ao qual uma estrutura irá se deformar dependerá da tensão a ela imposta. Quando a tensão e deformação são proporcionais entre si, são descritas por uma relação denominada lei de Hooke.

O processo de deformação onde tensão e deformação são proporcionais é denominado deformação elástica. O gráfico tensão-deformação resultará em uma reta, onde o coeficiente angular corresponderá ao módulo de Young, podendo ser considerado como uma resistência do material a se deformar elasticamente. Quanto maior for este módulo, mais rígido será o material ou menor será a sua deformação elástica para uma dada tensão. Este tipo de deformação, não é permanente, ou seja, ao se retirar a tensão aplicada, o material retornará a sua forma original. Em alguns casos, a porção elástica inicial da curva não será linear. Nestes casos, utiliza-se em substituição ao

módulo de Young, o módulo tangencial ou módulo secante, sendo o primeiro a inclinação da curva tensão-deformação em um nível de tensão específico e o segundo a inclinação de uma secante tirada desde a origem até um ponto específico sobre a curva. O mecanismo de deformação elástica em polímeros semicristalinos, em resposta a uma tensão de tração, é o alongamento de suas moléculas da cadeia na direção da tensão aplicada e o estiramento das fortes ligações covalentes presentes na cadeia. Em alguns casos, também poderá ocorrer ligeiro deslocamento das moléculas adjacentes, o qual sofre resistência das ligações de van der Waals, que são relativamente fracas. Além disso, como possuem regiões tanto cristalinas quanto amorfas, podem ser considerados como materiais compósitos e assim, o módulo de elasticidade pode ser tomado como uma combinação dos módulos da fase cristalina e da fase amorfa (BETTIO, 2011).

Quando o veículo passa por irregularidades na pista, como buracos, lombadas e depressões, a estrutura do veículo se movimenta e/ou desloca. Se o plastissol apresenta um alongamento muito baixo, o mesmo não acompanha esse movimento/deslocamento, e isso pode gerar a ruptura do plastissol caso a tensão de ruptura seja menor do que a força sofrida pela movimentação da carroceria. Caso contrário, se a tensão de ruptura do plastissol for maior do que a força sofrida pela movimentação da carroceria e se a resistência da chapa for menor, pode gerar a marcação (deformação) do substrato. De qualquer forma um plastissol com alongamento com baixos valores não é adequado para essas aplicações, conforme a Figura 9.

Figura 9 – Trinas no plastissol ocasionado por baixo alongamento.



Fonte: Autor (2017).

3.3.2.2 Deformação plástica

A deformação plástica ocorre quando o material é deformado além do limite da deformação elástica, sendo caracterizada por uma deformação permanente e não recuperável. Nesta região de deformação a lei de Hooke não é mais válida, sendo que a transição da deformação elástica para plástica normalmente ocorre de forma gradual, sendo caracterizada pelo aparecimento de uma curvatura. O ponto onde a deformação plástica tem início é denominado ponto limite de escoamento. O mecanismo desta deformação para o caso de polímeros semicristalinos pode ser descrito pelas interações existentes entre regiões lamelares e amorfas intermediárias, em resposta a aplicação de uma carga de tração. Durante o estágio inicial de deformação, as cadeias da região amorfa deslizam umas sobre as outras se alinhando na direção do carregamento, fazendo com que as fitas lamelares deslizem umas sobre as outras à medida que as cadeias de ligação dentro das regiões amorfas se estendem. No segundo estágio, ocorre a inclinação das lamelas de forma que as dobras fiquem todas alinhadas com o eixo de tração. Em seguida, os segmentos de blocos cristalinos se separam das lamelas, permanecendo ligados uns aos outros pelas cadeias de ligação. No estágio final, os blocos e cadeias de ligação ficam orientados na direção do eixo da força de tração. Desta forma, um polímero semicristalino submetido a uma força de tração resultará em uma estrutura altamente orientada. Em muitos casos, se a força de tração for interrompida e a amostra for submetida a uma temperatura próxima a sua temperatura de fusão, o material irá reverter a sua condição do estado não deformado. A extensão da recuperação dependerá da temperatura de recozimento e também do grau de alongamento (BETTIO, 2011).

3.3.2.3 Ensaios de tração

Neste tipo de ensaio, a amostra é deformada até que ocorra sua fratura, mediante aplicação de uma carga de tração gradativamente crescente. A aplicação da carga é imposta uniaxialmente ao longo do eixo mais longo do corpo de prova. Durante o ensaio, a deformação, para o caso dos polímeros semicristalinos, ficará restrita à região central que é mais estreita, possuindo uma seção uniforme ao longo do seu comprimento. O corpo de prova é preso à máquina de teste, através de suas extremidades, com auxílio de garras de fixação. Esta máquina é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, medindo

simultaneamente a carga instantânea aplicada e o alongamento resultante, com auxílio de um extensômetro. Como as características de carga-deformação são dependentes do tamanho das amostras, a carga e o alongamento são normalizados de acordo com os respectivos parâmetros de tensão de engenharia (σ) em MPa e deformação de engenharia (ϵ) em %, definidos respectivamente pelas Equações (3) e (4) (BETTIO, 2011):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3)$$

onde F é a carga instantânea aplicada perpendicularmente a seção reta, expressa em unidades Newton (N) e A_0 é a área da seção reta original antes de qualquer carga aplicada, expressa em m^2 .

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (4)$$

onde ϵ é a deformação de engenharia, l_i é o comprimento e l_0 o comprimento original antes de qualquer carga aplicada.

A tensão no ponto máximo da curva tensão-deformação de engenharia é denominada limite de resistência à tração, correspondendo a tensão máxima que pode ser suportada por um material que está sobre tração. Este momento é caracterizado pelo início da formação do pescoço, sendo que toda a deformação subsequente ficará contida nesta região, inclusive a ocorrência da fratura. Dentro deste pescoço, as cadeias se tornam orientadas, levando a um aumento de resistência localizada. Neste ponto, existirá uma resistência a continuidade da deformação e ao alongamento de seção útil. O fenômeno de orientação da cadeia acompanhará a extensão de todo o pescoço. A medida do grau de deformação plástica que foi suportado quando da fratura é denominado ductibilidade. Pode ser expressa quantitativamente tanto como alongamento percentual como redução de área percentual. Já a tensão aplicada quando da ocorrência da ruptura é denominada tensão de ruptura (BETTIO, 2011).

3.3.3 Adesividade

A adesão é um fenômeno que ocorre entre dois ou mais substratos, e que pode ser entendida por meio da natureza química, das propriedades de

fluidez das matérias-primas que constituem o produto, da geometria de contato e das propriedades físico-químicas das superfícies. O termo adesão pode assumir significados distintos. As forças responsáveis em difundir o fenômeno da adesão estão atribuídas às ligações químicas e a adsorção física e química das forças intermoleculares de atração. Por outro lado, o termo adesão também é empregado como referência à energia necessária para se romper uma junta adesiva. Ou seja, o primeiro significado refere-se a um fenômeno interfacial, enquanto o segundo está ligado à dissipação de energia ao longo de todo um volume de junta adesiva, quando esta é solicitada em um esforço de separação. Portanto, a adesão é o fenômeno interfacial ou a energia de separação de dois substratos, enquanto adesivo é o material que promove a adesão entre os dois substratos, pela ação das forças intermoleculares (MARFINATI; TERENCE, 2014).

As forças intermoleculares são as forças atrativas responsáveis pelo fenômeno físico-químico da adesão. Ela atua entre dois substratos, permitindo assim a adesão entre ambos. O plastissol é usado como um adesivo entre esses dois substratos, promovendo um elo que irá proporcionar a ancoragem deles em função das forças intermoleculares (CAGLE; LEE; NEVILLE, 1973).

O conceito de ancoramento mecânico ocorre quando o aderente penetra nas fendas, poros e aberturas ou outras irregularidades da superfície que adere ao substrato. O aderente deve apresentar certa especificidade quanto às propriedades de fluidez para conseguir penetrar nas fendas e poros num período de tempo razoável. A partir do momento em que uma boa adesão ocorre entre as superfícies lisas do produto aderente, o ancoramento ajuda a promover a adesão. Porém, não é um mecanismo único, tendo assim que envolver todas as matérias-primas da composição do plastissol (MARFINATI, 2014; NEVES, 2002).

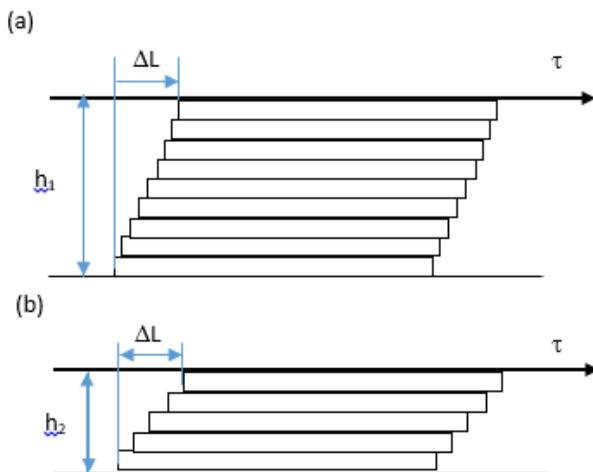
As ligações covalentes e iônicas proporcionam as energias de interação das forças intermoleculares de maior magnitude em uma superfície de contato se comparadas às interações proporcionadas pelas forças de van der Waals (MARFINATI, 2014; NEVES, 2002).

Pode-se medir a característica de adesão de um plastissol pelo método de tensão de cisalhamento. A tensão de cisalhamento pode ser definida como uma força F que é aplicada a uma determinada área de interface da superfície móvel e o fluido, provocando assim um deslizamento entre as camadas do fluido. Para este trabalho utilizou-se o método das placas planas paralelas, em que o plastissol é aplicado entre placas de aço com dimensões pré-determinadas, medindo-se o

deslizamento das camadas com a aplicação de uma força F (DALTIN, 2010; MARFINATI; TERENCE, 2014).

A tensão de cisalhamento é a medida de o quanto as camadas do plastissol deslizam umas sobre as outras. Quando se tem menos camadas, ou seja, uma espessura mínima do corpo de prova, isso significa que são menos camadas para deslizar, logo se tem uma tensão de cisalhamento alta, conforme representa a Figura 10 (MARFINATI; TERENCE, 2014).

Figura 10 – (a) Tensão de cisalhamento com maior espessura e maior facilidade de deslizamento, (b) tensão de cisalhamento com menor espessura e maior dificuldade de deslizamento das camadas.

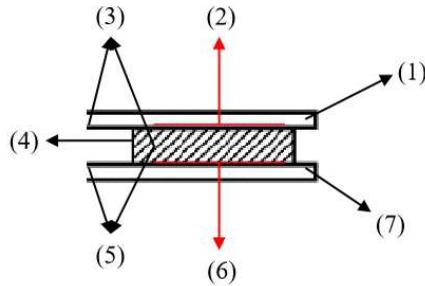


Fonte: Daltin (2010).

3.3.3.1 Superfícies de contato

Em uma aplicação adesiva, existem no mínimo sete zonas de ligação, conforme demonstrado na Figura 11.

Figura 11 – Zonas de ligação adesiva.

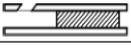
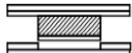
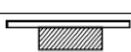


Fonte: Neves (2002).

As propriedades na zona de contato (4) e dos aderentes (1 e 7) diferem mecânica e quimicamente de suas superfícies (2 e 6). Há uma região de transição entre a zona de contato e sua superfície. Se a presença do plastissol causar uma força F sobre as superfícies 2 e 6, esta pode ser transferida para a interface entre a superfície e a zona de contato (4), causando uma falha. Se o plastissol não se ligar adequadamente, a falha poderá ser superficial, denominando-se falha adesiva, caso ocorra à ruptura no seio do plastissol denomina-se falha coesiva, sendo essa o tipo de falha desejada, e os tipos de ruptura não desejados são a ruptura coesiva com peeling (RCP) e ruptura adesiva (RA). Os modos de falha estão representados na Figura 12 (MARFINATI, 2014).

Em uma aplicação adesiva, o conceito de força a resistência é relativo, pois em certos casos, um adesivo é um corpo estranho ao sistema. Adesivos poliméricos, também denominados plastissóis, frequentemente não apresentam propriedades mecânicas isotrópicas, ou seja, propriedades que caracterizam as substâncias que possuem as mesmas propriedades físicas, independentemente da direção considerada. Sabendo-se que um adesivo possui suas partículas distribuídas em uma ou várias direções, a força ou a resistência da ligação não será a mesma sobre todas as condições de cargas aplicadas para causar a separação do plastissol da superfície metálica, isto devido à própria superfície em questão (metal).

Figura 12 – Representação dos tipos de falha de ruptura.

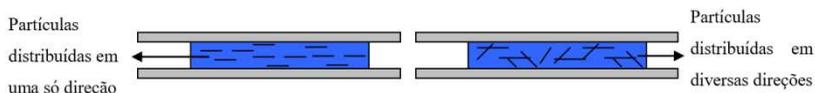
Tipos de Ruptura	Descrição	Tipos de Ruptura	Descrição
	RSD - Ruptura de um substrato por delaminação		RS - Ruptura de um ou ambos os substratos
	RAR - Ruptura por retirada do revestimento de um substrato		RCS - Ruptura Coesiva Superficial
	RC - Ruptura Coesiva		RA - Ruptura Adesiva
	RCP - Falha coesiva com peeling		

Fonte: METHODE D'ESSAI D41 1108/--G (RENAULT, 1999a).

Quando o plastissol entra em contato com a superfície metálica, suas propriedades internas mudam de acordo com a cadeia polimérica da resina de PVC somada com o plastificante, ou seja, irá interagir com a superfície. Se a zona de contato polimérica possui propriedades isotrópicas, ou seja, partículas que seguem para uma ou mais direções, estas em contato com a superfície metálica se tornam anisotrópicas. A magnitude da ligação depende de como a cadeia polimérica se adequa fisicamente à superfície, conforme representada na Figura 13 (MARFINATI, 2014). Dependendo da forma que as partículas se acomodam quando em contato com a superfície metálica, estas se tornam anisotrópicas.

A norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b) não exige o teste de adesão manual, entretanto preconiza para o teste de tensão de cisalhamento que os únicos tipos de ruptura não aceitáveis são a ruptura coesiva com peeling (RCP) e ruptura adesiva (RA). Analisando os resultados, verifica-se que após todos os ciclos de cura as formulações atendem os requisitos da norma.

Figura 13 – Esquema da distribuição de partículas em uma camada de plastissol (característica isotrópica).



Fonte: Neves, 2002.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, pretende-se expor de maneira geral e detalhada os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento e análise das formulações dos plastissóis.

4.1 FORMULAÇÃO

No presente trabalho foram utilizados três tipos de resina de PVC para compor uma mistura, sendo duas fornecidas pela empresa Vestolit, e uma fornecida pela empresa Vinnolit. Todas as resinas são homopolímeros, indicadas para produtos onde no método de processamento são exigidas viscosidades elevadas a baixas taxas de cisalhamento. A Tabela 3 apresenta as especificações das resinas de PVC.

Tabela 3 – Especificações das resinas de PVC utilizadas nas formulações estudadas.

Resina	Características Resina	Especificação	Método de Teste
VINNOLIT EXT	Valor K	65,0 - 67,0	ISO 1628-2
	Tamanho de partícula - Retido peneira 0,100 mm	≤ 0,3%	ISO 4610
	Voláteis	≤ 0,3%	VN F/24
VESTOLIT P1353 K	Valor K	69,0 - 71	DIN EN ISO 1628-2
	Tamanho de partícula - Retido peneira 0,063 mm	≤ 1%	DIN EN ISO 1624
	Voláteis	≤ 0,3%	DIN 53 715
VESTOLIT E7031	Valor K	69,0 - 71	DIN EN ISO 1628-2
	Tamanho de partícula - Retido peneira 0,063 mm	≤ 0,5%	DIN EN ISO 1624
	Voláteis	≤ 0,3%	DIN 53 715

Fonte: Autor (2017).

Na formulação do plastissol foram utilizados três tipos de cargas fornecidas pela Omya International (Carbonato de Cálcio tratado e ultrafino), Brasilminas (Óxido de Cálcio), e Cales de Llierca, S.A. (Carbonato de cálcio precipitado com revestimento ultrafino).

O plastificante utilizado nesta formulação de plastissol é fabricado pela ExxonMobil e recebe o nome químico de Diisononilftalato, o DINP. Pode ser encontrado na forma líquida e suas propriedades são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades do plastificante Diisononilftalato (DINP).

Propriedades	Resultados
Cor	Incolor
Densidade (20 °C)	0,970 – 0979 g.cm ⁻³
Viscosidade (20 °C)	100 – 110 cP
Índice de refração (20 °C)	1,480 – 1,486
Ponto de Fulgor	220 °C

Fonte: Diisononilftalato (2008).

O espessante utilizado neste estudo recebe o nome químico de sílica pirogênica, o Cabosil M-5, fabricado pela CABOT, e pode ser encontrado na forma de pó branco, inodoro, com faixa de 200 gramas por metro quadrado de superfície hidrofílica.

Os estudos da influência dos promotores de adesão nas propriedades do plastissol utilizam uma formulação modelo de PVC - plastissol. Apesar do reconhecimento de que esta formulação não se aproxima de todos os tipos de aplicações ou requisitos de desempenho nas montadoras de veículos, a formulação descrita na Tabela 5 é útil e necessária para estudar a interação dos promotores de adesão. A mesma foi desenvolvida para um adesivo e selante automotivo de baixa densidade para uma aplicação extrudada e pulverizada, utilizando-se a norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b) como base das especificações necessárias para esse tipo de plastissol.

A Tabela 5 apresenta a composição do plastissol utilizado para a realização dos ensaios, descrevendo os componentes, a composição, a função e os fornecedores das matérias-primas utilizadas na formulação do produto.

Tabela 5 – Formulação referência para o desenvolvimento do plastissol.

Função	m/m (%)	Fornecedores
Plastificante	30,00	ExxonMobil
Matriz polimérica	22,85	Vestolit GmbH & Co. KG
Matriz polimérica	13,00	Vestolit GmbH & Co. KG
Solvente	11,00	QuantiQ Distribuidora Ltda.
Carga	8,00	Omya International AG
Carga	5,00	Cales de Llierca, S.A.
Matriz polimérica	4,00	Vinnolit GmbH & Co. KG
Agente redutor densidade	3,00	3M
Carga / estabilizante	1,50	Brasilminas Indústria e Comércio Ltda.
Promotor de adesão	1,20	Os tipos e especificações contidos nas Tabelas 6 e 7
Agente Reológico	0,30	CABOT
Pigmento/Estabilizante (UV)	0,10	Brenntag Química Brasil Ltda.
Carga/pigmento/estabilizante	0,05	Votorantim

Fonte: Autor (2017).

Na formulação do plastissol foram utilizados seis produtos diferentes para promover adesão, conforme a Tabela 6. Todos são promotores de adesão à base de poliaminoamida. Essa resina, quando misturada com o plastissol e submetida à cura, desenvolve grande poder de adesão em substratos metálicos.

Tabela 6 – Promotores de adesão utilizados no estudo.

Promotor de adesão	Fornecedor	Formulação
Promotor de Adesão A	SGS Polímeros Ltda.	A
Promotor de Adesão B	Ibero Chemie Consult GmbH	B
Promotor de Adesão C	Ibero Chemie Consult GmbH	C
Promotor de Adesão D	Ibero Chemie Consult GmbH	D
Promotor de Adesão E	Air Products	E
Promotor de Adesão F	Air Products	F

Fonte: Autor (2017).

A Tabela 7 apresenta as especificações dos promotores de adesão.

Tabela 7 – Especificação das resinas promotoras de adesão utilizadas nas formulações desenvolvidas.

Resina	Propriedade	Especificação	Método de Teste
Promotor de Adesão A	Valor amina	190 - 210 mgKOH·g ⁻¹	-
	Viscosidade (25 °C)	12,5 - 17,5 Pa·s	
	Massa específica	1,02 g·cm ⁻³	-
	Cor	Máx 12 Gardner	
Promotor de Adesão B	Valor amina	110 - 145 mgKOH·g ⁻¹	DIN 16945
	Viscosidade (25 °C)	5,0 - 25,0 Pa·s	DIN 53229
	Massa específica	0,985 g·cm ⁻³	-
Promotor de Adesão C	Valor amina	300 - 380 mgKOH·g ⁻¹	DIN 16945
	Viscosidade (25 °C)	1,0 - 6,0 Pa·s	DIN 53229
	Cor	Máx 10 Gardner	ISO 4630
	Massa específica	0,98 g·cm ⁻³	-
Promotor de Adesão D	Valor amina	160 - 280 mgKOH·g ⁻¹	DIN 16945
	Viscosidade (25 °C)	0,5 - 8,0 Pa·s	DIN 53229
	Cor	Máx 12 Gardner	ISO 4630
	Massa específica	0,97 g·cm ⁻³	-
Promotor de Adesão E	Valor amina	200 - 240 mgKOH·g ⁻¹	-
	Viscosidade (50 °C)	0,1 - 0,3 Pa·s	-
	Cor	Máx 10 Gardner	-
Promotor de Adesão F	Valor amina	110 - 130 mgKOH·g ⁻¹	-
	Viscosidade (25 °C)	8,0 - 28,0 mPa·s	Brookfield RVT D, Spindle 4
	Cor	Máx 10 Gardner	ASTM D 1544-80

Fonte: Autor (2017).

As formulações do plastissol utilizadas nos ensaios foram preparadas em um agitador com impelidor do tipo Cowles (Figura 14) a uma rotação de 1720 rpm até se conseguir a dispersão dos sólidos da formulação, o tempo de homogeneização foi de aproximadamente três minutos e trinta segundos.

Figura 14 – Impelidor tipo Cowles.



Fonte: Soluções Industriais (2017).

Inicialmente foram adicionadas ao pote de homogeneização todas as matérias-primas em pó, as resinas promotoras de adesão e o plastificante. A pasta foi homogeneizada utilizando-se esta sequência de mistura das matérias-primas para a obtenção de um plastissol homogêneo e sem grumos. Após, foi adicionado o solvente para a formação de uma pasta viscosa e homogênea. Por meio do processo de homogeneização e sequência de adição das matérias primas, manteve-se a temperatura abaixo de 28 °C, pois durante a formulação pode ocorrer um aquecimento devido ao cisalhamento da massa, aumentando assim a viscosidade e iniciando a gelificação do polímero.

Durante a preparação pode ocorrer a incorporação de bolhas de ar no plastissol, causando porosidade no produto final, prejudicando seu acabamento e suas propriedades mecânicas, além de dificultar a análise de suas características. A retenção de ar depende das condições de mistura e da viscosidade do plastissol. Pastas de baixa viscosidade podem ter o ar removido por meio do repouso da mesma por tempo determinado e, eventualmente, promovendo-se pequena agitação antes de serem utilizadas. O método mais rápido e eficiente é, no entanto, submeter à pasta ao vácuo (710 mmHg), sendo assim submeteu-se a pasta ao vácuo após a mistura para obter-se uma pasta homogênea e sem bolhas de ar.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PLASTISSÓIS

Neste item são apresentados os métodos utilizados na caracterização dos plastissóis formulados com seis diferentes promotores de adesão à base de poliaminoamida, por meio dos ensaios de densidade, grindômetria, absorção de água e corrosão.

4.2.1 Densidade

Com o auxílio de um picnômetro de 50 mL (Figura 15) foram obtidas as densidades das diferentes formulações. Cada medida foi realizada em triplicata para cada amostra.

Figura 15 – Picnômetro para teste de densidade.



Fonte: Inter Empresas (2017).

O picnômetro e as amostras de plastissol foram condicionadas a um ambiente a (23 ± 1) °C, aguardando-se dez minutos para que o sistema atingisse o equilíbrio térmico, determinando-se a temperatura do conjunto.

Com o auxílio de uma balança (OHAUS, modelo TP4KD), foi pesado o picnômetro vazio, obtendo-se a massa (m_v). Preencheu-se o picnômetro cuidadosamente com o plastissol para não ocorrer agregação de bolhas, pesando-se novamente o picnômetro mais o plastissol, obtendo-se assim a massa (m_p).

Sabendo-se as massas do picnômetro vazio (m_v), a massa do picnômetro com o plastissol, e o volume do picnômetro, foi calculada então a diferença entre a massa do picnômetro com o plastissol (m_p) e a massa do picnômetro vazio (m_v), obtendo assim a massa do plastissol. Ao dividir esse valor pelo volume do picnômetro foi encontrada a densidade do plastissol na temperatura do experimento, conforme a Equação (5).

$$\rho = \frac{m_p - m_v}{V} \quad (5)$$

4.2.2 Grindômetria

A dispersão da pasta foi medida utilizando-se um grindômetro (Figura 16) da marca ZEHNTNER modelo 2020.S.1.34.0.100, conforme a norma ASTM D1210-05 (2014). As amostras foram homogeneizadas e, sob uma fonte de luz, despejou-se uma pequena quantidade de plastissol na canaleta mais profunda do grindômetro, onde as marcações laterais indicam 100 micrômetros e 0 Hegman. Em seguida, utilizou-se o raspador para espalhar o plastissol até o final da canaleta até as marcações de 0 micrômetros e 8 Hegman. Este procedimento foi repetido por três vezes, considerando a finura da dispersão o valor onde houve a primeira deformação na película.

Figura 16 – Imagem ilustrativa de um Grindômetro.



Fonte: BEVS (2017).

4.2.3 Absorção de água e corrosão

Este método tem como objetivo determinar a absorção de água e o risco de corrosão provocada pelos plastissóis. Realizou-se o ensaio conforme o METHODE D'ESSAI D45 1148/--E (RENAULT, 2008a).

O METHODE D'ESSAI D45 1148/--E (RENAULT, 2008a) avalia a massa de água absorvida e o estado do conjunto (substrato + plastissol) após 10 dias de imersão em água deionizada à temperatura de (55 ± 2) °C. Os substratos utilizados são de zinco fosfatado, com dimensões de 200 mm de comprimento por 120 mm de largura, com 0,95 mm de espessura.

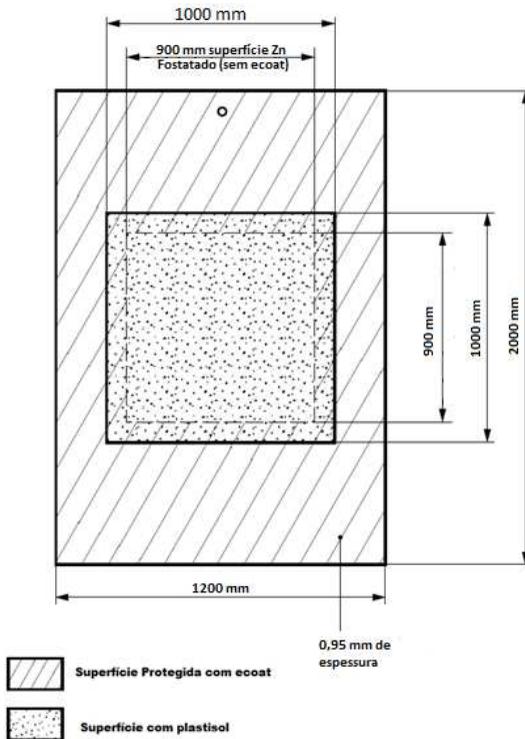
As chapas para o ensaio de absorção de água e corrosão foram tratadas com *E-coat* PPG - 6060C, e antes de submetê-las ao pré-

tratamento, delimitou-se no centro da chapa uma área de 90 mm de comprimento por 90 mm de largura com uma fita anticorrosiva, de modo que esta região ficou sem o pré-tratamento, a camada de zinco fosfatada ficou exposta, conforme METHODE D'ESSAI D39 1160/--C (RENAULT, 1999b) e a Figura 17.

Na superfície da chapa onde a camada de fosfato estava exposta foi aplicada uma fita anticorrosiva SCOTCHRAP da marca 3M, para proteger contra corrosão e não interferir no resultado do teste.

No momento do teste foram removidas as fitas anticorrosivas e as chapas foram limpas com álcool etílico absoluto para que não ocorresse interferência de sujeiras nos testes. Foram confeccionados seis corpos de prova por amostra com espessura de 2 mm de plastissol, conforme representado na Figura 17.

Figura 17 – Representação ilustrativa da montagem dos corpos de prova para teste de absorção de água e corrosão das formulações do plastissol.



Fonte: Methode D'Essai D45 1148/--E (RENAULT, 2008a).

Antes de aplicar o plastissol sobre o substrato os corpos de prova foram pesados antes do ciclo de cura, anotando-se a massa, chamada de M_0 , para cada corpo de prova.

O produto foi aplicado com o auxílio de uma espátula sobre os corpos de prova, procurando evitar a agregação de bolhas. Com o auxílio de um espaçador de 2 mm delimitou-se a espessura e a área de aplicação, obtendo um filme uniforme e sem bolhas. Os corpos de prova foram divididos em dois conjuntos de três corpos de prova, sendo submetidos a uma estufa com circulação homogênea de ar para promover a gelificação, a fusão e a cura completa do plastissol. Cada conjunto passou por um ciclo de cura diferente conforme estabelecido na NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b), para estudar a influência dos promotores de adesão nas propriedades do plastissol conforme apresentado a seguir:

- Ciclo de cura mínimo – 145 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 130 °C por 30 min;
- Ciclo de cura máximo – 165 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 155 °C por 30 min.

Estes valores para os ciclos de cura foram escolhidos como referência, pois na montadora de veículos a estrutura do carro passa por estufas com diferentes temperaturas e tempos de residência. Essas estufas são para a cura das tintas, vernizes, adesivos e selantes. Além desses ciclos de cura, o carro também pode passar por um mesmo processo de cura mais de uma vez, chamado de recura, caso apresente alguma falha de aplicação em alguma etapa do processo. Essas curas não são padronizadas e variam conforme a montadora e o processo, e o conjunto de produtos químicos presentes no carro, deve apresentar boas propriedades mecânicas ao final de todos os ciclos de cura. Devido à dificuldade de simular essas diferentes condições de cura e padronizar uma condição onde o plastissol atenda todos os requisitos desejados para cada aplicação no veículo, a NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b), estipulou os ciclos de cura máximo e mínimo de aplicação.

Após o ciclo de cura foram pesados os corpos de prova, anotando-se a massa M_1 de cada amostra.

Aplicou-se fita anticorrosiva SCOTCHRAP, da marca 3M em toda extensão da chapa sem o plastissol, deixando somente exposta a parte onde foi aplicado o plastissol. Em seguida, as chapas foram

apoiadas em um gabarito, permanecendo 30 mm equidistantes umas das outras e em um ângulo de 15° com a vertical.

Mergulhou-se completamente o gabarito junto com corpos de prova no banho termostático contendo água deionizada a uma temperatura de (55 ± 2) °C. Limitou-se o número máximo de 30 placas para um banho de 60 litros.

Após decorridos dez dias no banho as placas foram removidas do banho, drenando-as por dez minutos e, em seguida, com o auxílio de um papel toalha, limpou-se todas as placas, removendo as fitas anticorrosivas. Em seguida, pesou-se novamente os corpos de prova e anotou-se a massa M_2 de cada espécime.

Com auxílio de um raspador removeu-se toda a camada de plastissol aplicada, deixando a chapa de zinco fosfatada exposta.

A taxa de água absorvida por 100 g de plastissol é dada pela Equação (6):

$$T_a = \frac{(M_2 - M_1)}{(M_1 - M_0)} * 100 \quad (6)$$

onde:

T_a é a taxa de água absorvida, expressa em %;

M_0 é a massa da placa do espécime, expressa em gramas;

M_1 é a massa da peça de prova mais plastissol antes da imersão, expressa em gramas;

M_2 é a massa da peça de prova mais plastissol após a imersão, expressa em gramas.

Depois de separar o filme de plastissol do substrato avaliou-se a taxa de corrosão no substrato de maneira visual.

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Neste item são apresentados os materiais e métodos utilizados no estudo do comportamento mecânico por meio dos ensaios de alongamento e tensão de ruptura, envelhecimento acelerado (cataplasma H7), tensão de cisalhamento e adesão manual das formulações de plastissol com seis promotores de adesão diferentes, todos à base de resinas poliaminoamidas.

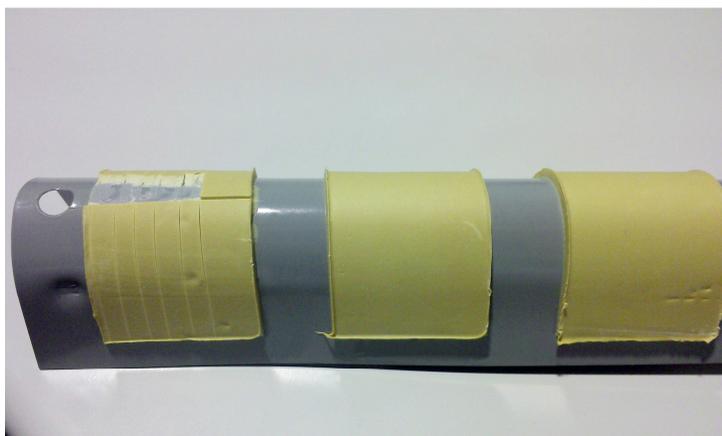
4.3.1 Adesão Manual

O teste de aderência manual fornece uma avaliação preliminar da eficácia dos promotores de adesão. A formulação do plastissol foi aplicada a um substrato preparado com *E-coat* limpo numa fita contínua de 50 cm de comprimento, 60 mm de largura, aumentando gradualmente sua espessura de 0 a 3 mm. Três testes de adesão manuais foram realizados: o primeiro antes da cura de 130 °C por 30 min, o segundo após uma hora do último ciclo de cura, e o terceiro após 24 horas.

A técnica de medição de adesão manual é bastante subjetiva. No primeiro teste foram cortadas duas tiras paralelas no filme do plastissol. Inseriu-se um raspador por baixo do corte em tiras, de forma a limpar os primeiros 0,5 a 1,0 cm da tira do substrato. Puxou-se a borda solta do plastissol para fora do substrato lentamente com uma força uniforme.

Nos dois últimos testes foram cortadas duas tiras paralelas no filme de plastissol, realizando-se um corte perpendicular aos cortes anteriores, mais ou menos no meio do substrato. Em seguida dobrou-se o substrato com auxílio de um tubo de ferro de 30 mm de diâmetro. Inseriu-se um raspador por baixo do corte em tiras, de forma a limpar os primeiros 0,5 a 1,0 cm da tira do substrato. Puxou-se a borda solta do plastissol para fora do substrato lentamente com uma força uniforme. A Figura 18 apresenta o teste de adesão manual, sendo a mesma avaliada subjetivamente conforme a Figura 12.

Figura 18 – Teste de adesão manual.



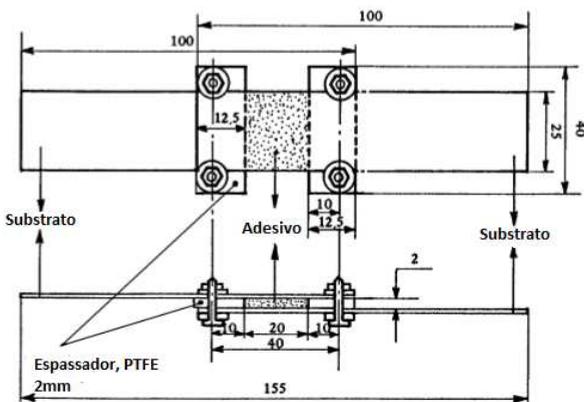
Fonte: Autor (2017).

4.3.2 Preparo dos corpos de prova

Os moldes para confecção dos corpos de prova para teste de tensão de cisalhamento e envelhecimento acelerado (cataplasma H7) foram confeccionados de acordo com METHODE D'ESSAI D41 1108/-G (RENAULT, 1999a).

Os substratos utilizados são fabricados em aço 1020, com dimensões de 100 x 25 x 0,8 mm, pré-tratados com *E-coat* PPG-6060C. As chapas foram limpas com álcool etílico absoluto para que não ocorresse interferência de sujeira nos testes. Foram confeccionados três corpos por ensaio e por amostra com espessura de 2 mm de plastissol, conforme apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Representação ilustrativa da montagem dos corpos de prova para teste de tensão de cisalhamento das formulações do plastissol.



Fonte: Methode D'Essai D41 1108/--G (RENAULT, 1999a).

O produto foi aplicado com o auxílio de uma espátula sobre os corpos de prova procurando evitar a agregação de bolhas. Os corpos de provas foram então submetidos a um ciclo de cura de 145 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 130 °C por 30 min, em estufa com circulação de ar da marca QUIMIS (Modelo Q314M243), para promover a gelificação, a fusão e a cura completa do plastissol, respectivamente.

Logo após o ciclo de cura, os corpos de prova permaneceram em repouso por 24 horas à temperatura ambiente (de 23 a 25 °C) para a estabilização das moléculas.

4.3.2.1 Envelhecimento acelerado

Esta análise tem como objetivo simular as condições convencionais de exposição em diferentes condições ambientais (climáticas) para determinar a influência das características dos produtos expostos. Realizou-se o ensaio conforme METHODE D'ESSAI D47 1165/--L (RENAULT, 2010).

Após o ciclo de cura dos corpos de prova os mesmos foram mantidos durante 24 horas a uma temperatura de (23 ± 1) °C. Em seguida, foi pesada uma quantidade de algodão hidrófilo de dimensões suficientes para envolver totalmente os corpos de prova.

Os corpos de prova foram cobertos com o algodão e inseriu-se o conjunto (corpos de prova + algodão) em um saco de polietileno. Em seguida adicionou-se uma quantidade 10 vezes maior em massa do que o algodão de água deionizada, tomando cuidado para molhar uniformemente todo o conjunto e, por prensagem com as mãos, removeu-se o máximo do ar presente no saco de polietileno. Os sacos foram então selados com o auxílio de uma seladora de embalagens.

Para garantir uma vedação perfeita, introduziu-se o conjunto dentro de um segundo saco, selando os mesmos como descrito anteriormente.

Colocou-se o cataplasma dentro de uma estufa nas condições de (70 ± 2) °C durante 168 horas (7 dias). Após decorrido este ciclo, os corpos de prova foram retirados do saco de polietileno e do algodão, sendo que os sacos que não permaneceram impermeáveis foram rejeitados. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos a duas horas no freezer ETHIK (modelo 415-TD) a uma temperatura de (-20 ± 2) °C, sendo que os mesmos foram mantidos a temperatura ambiente por três horas antes de ser realizado o ensaio de tensão de cisalhamento.

4.3.2.2 Tensão de Cisalhamento

Esta análise tem como objetivo a caracterização da aderência dos adesivos e selantes sob a ação de uma tensão cisalhante. Ao mesmo tempo, é possível avaliar as rupturas das juntas adesivas e quantificar o seu comportamento com o substrato.

Foi efetuado o estudo de tensão de cisalhamento a 23 °C no dinamômetro modelo IKCL3-USB com célula de carga de 5000 N, de acordo com a ISO 4587:2003. A norma ISO 4587:2003 refere-se ao método de avaliação de aderência por meio da tensão de cisalhamento, onde sua unidade é expressa em MPa.

Os corpos de prova foram presos às garras, ajustando manualmente a altura da barra tracionada, de modo que as garras estivessem alinhadas e que não houvesse nenhuma força atuando na célula de carga. Definiu-se no equipamento o método no qual seria realizado o ensaio (tração ou compressão), bem como a velocidade do ensaio e de retorno, os limites de operação do equipamento, a forma de apresentação dos resultados, entre outros.

Avaliou-se o teste de tensão de cisalhamento tracionando os corpos de prova para separar os metais ligados a $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ em um dinamômetro.

Com o auxílio de um paquímetro digital da marca Mitutoyo, modelo 500-180-30, mediu-se a área de aplicação do plastissol, e foram examinadas as rupturas para caracterização do seu modo de falha, conforme já apresentado na Figura 12.

Os valores de tensão de cisalhamento foram calculados utilizando-se a Equação (7):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (7)$$

4.3.3 Alongamento e tensão de ruptura

Este método tem como objetivo determinar as características de extensibilidade (alongamento e tensão de ruptura) das diferentes formulações de plastissol submetidos aos ciclos de cozimento recomendados pelos documentos normativos.

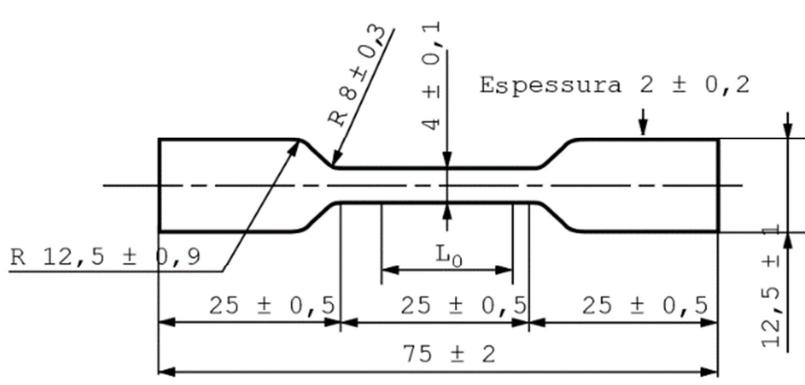
Os corpos de prova para o teste de alongamento e tensão de ruptura foram confeccionados de acordo com METHODE D'ESSAI 1545/--B (RENAULT, 2007), sendo em forma de 'gravata' com 25 mm de comprimento e largura no pescoço de 0,8 mm de espessura.

O produto foi aplicado com o auxílio de uma espátula sobre papéis manteiga secos, procurando evitar a incorporação de bolhas. Com auxílio de um espaçador de 2 mm delimitou-se a espessura e a área de aplicação, obtendo assim um filme uniforme e sem bolhas. Foram aplicados dois filmes de plastissol por formulação, sendo submetidos a uma estufa com circulação de ar para promover a gelificação, a fusão e a cura completa do plastissol, respectivamente. Cada filme passou por um ciclo de cura diferente conforme apresentado a seguir:

- Ciclo de cura mínimo – 145 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 130 °C por 30 min;
- Ciclo de cura máximo – 165 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 155 °C por 30 min.

Depois de curados os filmes, com o auxílio de um gabarito cortou-se o filme de plastissol, obtendo assim os corpos de prova, conforme a Figura 20.

Figura 20 – Representação ilustrativa da montagem dos corpos de prova para teste de alongamento e tensão de ruptura das formulações do plastissol.



Fonte: Methode D'Essai 1545/--B (RENAULT, 2007).

Com auxílio de uma caneta esferográfica delimitou-se uma distância $L_0 = 20$ mm na parte estreita do corpo de prova.

Os corpos de prova foram presos às garras do equipamento de tração, ajustando manualmente a altura da barra tracionada, de modo que as garras estivessem alinhadas e que não houvesse nenhuma força atuando na célula de carga. Definiu-se o método no qual foi realizado o ensaio (tração ou compressão), velocidade do ensaio e de retorno, os limites de operação do equipamento, a forma de apresentação dos resultados, entre outros.

Avaliou-se o teste de alongamento e tensão de ruptura tracionando os corpos de prova a $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ em um dinamômetro.

Com o auxílio de um paquímetro digital da marca Mitutoyo, modelo 500-180-30, mediu-se a distância final L_1 antes da ruptura do plastissol, e examinou-se as rupturas para avaliar a presença de bolhas ou grumos.

Calculou-se a tensão de ruptura por meio da Equação (8):

$$\sigma_R = \frac{F}{S_0} \quad (8)$$

onde:

σ_R é a tensão de Ruptura;

F é a força em Newtons;

S_0 é a área inicial da secção transversal.

4.4 PROPRIEDADES DE FLUIDEZ

Neste item são apresentados os materiais e métodos utilizados para o estudo das propriedades de fluidez por meio dos ensaios de reologia e viscosidade Severs das formulações de plastissol com seis promotores de adesão diferentes, todos à base de resinas poliaminoamidas.

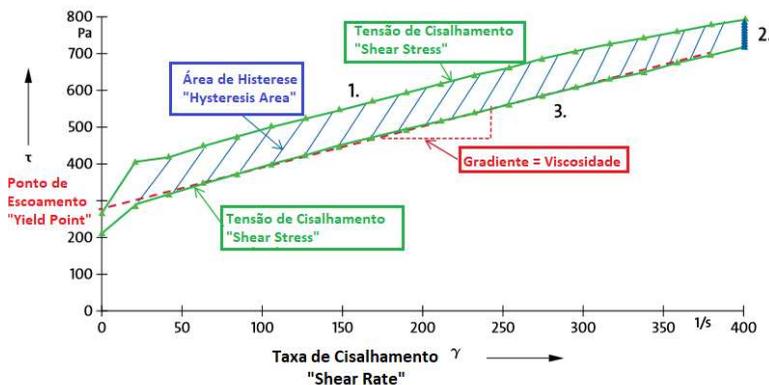
4.4.1 Reologia dos Plastissóis

Com o intuito de analisar a variação das propriedades de fluidez em função do tempo, a reologia do plastissol foi determinada após um, sete, trinta e sessenta dias de armazenamento a temperatura ambiente (23 ± 1) °C. Estas propriedades foram medidas expondo amostras a uma taxa crescente de cisalhamento e, em seguida, a uma taxa decrescente de cisalhamento num viscosímetro coaxial cilíndrico (Anton Paar: Physica MCR 101 com Spindle Z4). Durante o teste, aumentou-se a taxa de cisalhamento progressivamente de 0 a 715 s^{-1} em 120 s, mantendo-se a taxa de cisalhamento constante durante 180 s e, em seguida, diminuindo-se de forma constante a zero em 120 s.

A tensão de cisalhamento é representada graficamente como uma função da taxa de cisalhamento tanto para o curso ascendente (aumento da taxa de cisalhamento) quanto para o movimento descendente (diminuição da taxa de cisalhamento). A partir dos gráficos obtidos, o comportamento reológico dos plastissóis formulados pode ser observado, incluindo os valores para o limite de escoamento e a viscosidade.

A Figura 21 ilustra um perfil reológico típico de uma formulação de plastissol.

Figura 21 – Perfil reológico de uma formulação de plastissol.



1 – Perfil durante aumento da taxa de cisalhamento. 2 - Perfil durante taxa de cisalhamento constante; 3 - Perfil durante diminuição da taxa de cisalhamento;

Fonte: Air Products (2013).

A partir do perfil reológico fornecido pelo software do reômetro (Figura 21), foi possível calcular o ponto de escoamento “yield point”, ou limite de escoamento teórico, por meio da intercepção de uma regressão linear, ajustada a um modelo Bingham, realizada no perfil decrescente da taxa de cisalhamento com o eixo das ordenadas. Para o cálculo da regressão, o software desconsidera os dois primeiros pontos e os quatro últimos do perfil decrescente da taxa de cisalhamento.

O ponto de escoamento “yield point”, ou limite de escoamento, é um indicador da força necessária para induzir fluxo em um plastissol. Um ponto de escoamento relativamente elevado apresentará uma melhor resistência ao escoamento durante a aplicação.

A viscosidade é medida através do coeficiente angular do ajuste do modelo de Bingham, realizada nos dados do perfil descendente.

A tixotropia é refletida na área de histerese. Em geral, quanto maior a área entre o perfil reológico, mais a formulação é tixotrópica. A necessidade de tixotropia baixa ou alta é uma função da aplicação e, portanto, uma característica distintiva de plastissóis e promotores de adesão. Os selantes de costura altamente resistentes a abaulagem demonstram pouca tixotropia, enquanto que as aplicações pulverizáveis

requerem maior tixotropia para auxiliar o fluxo e o nivelamento, uma vez que o plastissol está na superfície do substrato (AIR PRODUCTS, 2013).

4.4.2 Viscosidade Severs

A viscosidade do plastissol foi determinada utilizando-se um viscosímetro Severs, que avalia o comportamento de plastissóis sob elevadas taxas de cisalhamento. O equipamento consiste em um tubo dotado de um orifício cujas dimensões de comprimento e diâmetro são conhecidas, conforme apresentado na Figura 22.

O plastissol é depositado no tubo e forçado a passar por esse orifício pela aplicação de pressão de ar comprimido. Variando-se a pressão aplicada sobre o plastissol varia-se a quantidade de material extrudado pelo orifício de 2 milímetros de diâmetro, geralmente medida em quantidade de massa por tempo.

O tubo e as amostras de plastissol foram condicionadas a temperatura de $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$, aguardando-se 10 minutos para que o sistema atingisse o equilíbrio térmico. Após, foi determinada a temperatura do conjunto.

Figura 22 – Representação do viscosímetro Severs.



Fonte: Thomas Scientific (2017).

Com o auxílio de uma espátula depositou-se o plastissol dentro do tubo sem agregar bolhas, acoplando o tubo a linha de ar comprimido e, com o auxílio de um cronômetro e uma balança, libera-se o plastissol, anotando o tempo necessário para extrudar 40 g de material. O resultado do teste de viscosidade Severs é expresso em segundos.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Para verificar se as diferenças de resultado encontradas eram significativas, foi utilizado o software ORIGIN para realizar um estudo estatístico por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey. Considerando-se que os experimentos foram realizados em triplicata e em alguns casos os experimentos foram realizados em setuplicatas (por exemplo, alongamento e tensão de ruptura), optou-se por um nível de certeza de 95%, ou seja, considerar como significativo os efeitos que obtivessem um valor da estatística de p menor do que 0,05. Valores menores que 0,05 indicariam que a variação não é devida a variação natural do processo, podendo-se afirmar com 95% de confiança que há diferença estatisticamente significativa entre os valores obtidos. Para melhor visualização, os dados são apresentados em tabelas, por ser uma maneira conveniente de representar grupos de dados numéricos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos junto com as discussões para o estudo dos plastissóis formulados com seis diferentes promotores de adesão, sendo analisadas as propriedades mecânicas e físico-químicas dos compostos, bem como a formulação e caracterização dos plastissóis desenvolvidos.

5.1 FORMULAÇÃO DOS PLASTISSÓIS

A opção de desenvolver este estudo, que envolveu seis principais resinas poliaminoamidas utilizadas como promotoras de adesão na produção de plastissol, foi baseada na possibilidade de avaliar qual promotor de adesão apresenta o melhor desempenho nas propriedades mecânicas e físico-químicas, tais como limite de escoamento e viscosidade, uma vez que essas propriedades são críticas para este tipo de material.

A formulação foi estruturada de tal forma a obter um adesivo e selante de baixa densidade, de aplicação pulverizada e extrudada e de baixa temperatura de cura. Tomou-se como base a norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b), para a determinação das características desejáveis para o selante.

No planejamento e delineamento dos experimentos discutiu-se sobre o modelo de formulação padrão para o estudo, optando-se por utilizar uma formulação mais complexa, com algumas misturas de cargas e resinas de PVC e matérias-primas específicas (Tabela 8), pois somente assim é possível desenvolver o selante nas condições mencionadas acima e, conseqüentemente, avaliar as propriedades dos promotores de adesão à base de poliaminoamidas nos plastissóis aplicados na produção de veículos.

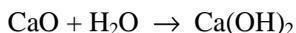
Na formulação dos plastissóis, optou-se por utilizar microesferas de vidro oca, pois são excelentes redutoras de densidade conforme mencionado por Yalcin (2015), visto que a mesma afeta diretamente a aplicação, consumo do plastissol, e conseqüentemente, no aumento do peso do veículo, gastando assim mais combustível. O excesso dessa matéria-prima pode causar porosidade no plastissol e conseqüentemente a redução das propriedades mecânicas. O excesso pode afetar também a aplicabilidade do material, pois influencia na viscosidade e na densidade do material.

Tabela 8 – Formulação do plastissol.

Função	Componente	m/m (%)
Plastificante	Diisononilftalato	30,00
Matriz polimérica	Vestolit P 1353 K	22,85
Matriz polimérica	Vestolit E 7031	13,00
Solvente	Isoparafina 17/21	11,00
Carga	Omyabond 302	8,00
Carga	Calprec PR2E	5,00
Matriz polimérica	Vinnolit EXT	4,00
Agente redutor densidade	Microesfera VS5500	3,00
Carga / estabilizante	Óxido de Cálcio	1,50
Promotor de adesão	Agente promotor de adesão	1,20
Agente Reológico	Cabosil M5	0,30
Pigmento / Estabilizante (UV)	Dióxido de Titânio	0,10
Carga / pigmento / estabilizante	Óxido de Zinco	0,05

Fonte: Autor (2017).

A presença de água e umidade no plastissol prejudica suas propriedades mecânicas e o seu acabamento, pois ao passar pela estufa, a água presente na formulação evapora e não consegue desprender-se do plastissol devido à pré-gelificação da superfície. Esse vapor de água acaba formando bolhas e trincas no plastissol, acarretando falhas adesivas, falhas de acabamento, infiltração de água e, conseqüentemente, o veículo tem que ser retrabalhado. Por esse motivo, optou-se pela utilização na formulação do óxido de cálcio, um agente que absorve a água presente na formulação devido a sua propriedade higroscópica, reagindo exotermicamente com a mesma, formando o hidróxido de cálcio, que não libera água se não for aquecido acima de 160 °C. O excesso dessa matéria-prima pode causar a redução das propriedades mecânicas e o aumento da densidade do plastissol. O excesso pode afetar também a aplicabilidade do material, pois o mesmo influencia na viscosidade.



Já a utilização do óxido de zinco e do dióxido de titânio na formulação ocorreu devido ao fato dos mesmos serem bloqueadores da radiação UVA e UVB. Dióxido de titânio e óxido de zinco apresentam características semelhantes e exercem proteção frente à radiação UVA. Entretanto, o óxido de zinco é mais eficiente em relação a esta proteção (BALOGH et al., 2011). A pigmentação é importante não só para alcançar a cor desejada, mas também para evitar a degradação da resina vinílica do efeito da luz ultravioleta (YALCIN, 2015).

Quanto aos plastificantes e solventes utilizados, existem hoje no mercado diferentes tipos destes produtos para aplicação em formulações de plastissol, optando-se pelos descritos na Tabela 8 devido os mesmos serem os mais utilizados para a formulação de plastissóis automotivos. Outro fator que foi fundamental para a escolha do plastificante e do solvente foi o odor, os mesmos apresentam baixo odor mesmo durante a cura do plastissol.

Foram elaboradas seis formulações com promotores de adesão diferentes à base de poliaminoamidas, onde foi designada de formulação A o plastissol formulado com a resina poliaminoamida A, B para o plastissol formulado com a resina contendo o promotor de adesão B e assim respectivamente até a formulação F (resina poliaminoamida F), sendo que as propriedades dos promotores de adesão de A a F estão definidas na Tabela 7.

Marfinati e Terence (2014) estudaram qual o melhor tipo de homogeneizador para a produção do plastissol – sigma ou cowles, avaliando as características de aderência, viscosidade e tixotropia obtidas com a utilização desses dois processos. A conclusão foi que é impossível afirmar com certeza qual é o melhor misturador, pois para tal afirmação é necessário conhecer as intenções e objetivos destinados à aplicação do produto final. Porém, o misturador do tipo sigma foi o que apresentou melhor eficácia para as propriedades estudadas por eles.

Marfinati (2014) afirma que a velocidade de mistura é um fator determinante para a solvatação das matérias-primas. Porém, se a mesma exceder um limite máximo, aumentará a tensão de cisalhamento da homogeneização, podendo assim ocasionar o aquecimento do plastissol e, consequentemente, causar a perda das propriedades físico-químicas do mesmo (MARFINATI, 2014).

No presente trabalho escolheu-se o misturador do tipo cowles pelo motivo de que o misturador do tipo sigma exige uma quantidade muito grande de matéria-prima, visto que as bateladas são de volumes maiores quando comparado ao cowles. Entretanto, tomou-se cuidado

durante a produção para não ocorrer degradação ou pré-gelificação dos plastissóis.

Para se obter o mesmo grau de solvatação em todas as formulações durante a etapa de dispersão e homogeneização, manteve-se a rotação constante de 1720 rpm do início ao fim para todos os experimentos, mesmo sabendo que uma rotação alta no início da dispersão antes da adição de solvente aumenta a temperatura da pasta devido ao aumento do grau de cisalhamento devido as matérias-primas sólidas não estarem dispersas no plastificante. O ideal para a produção de plastissóis é trabalhar com uma rotação variável durante o processo de mistura, começando com uma baixa rotação até a total dispersão dos sólidos no plastificante e aumentando a rotação no momento da diluição da pasta com o solvente.

Devido à utilização de agentes promotores de adesão, a temperatura de preparo e estocagem deve ser controlada, uma vez que o início da reação entre os aditivos e o PVC pode provocar envelhecimento prévio do produto, alterando as propriedades físico-químicas. Pode também reduzir a eficiência do poder de adesão ao substrato, causando falha na ligação adesiva. A Tabela 9 expressa a temperatura de homogeneização durante a formulação dos plastissóis utilizando os diferentes promotores de adesão.

Segundo Perito (2011), nos plastissóis, quando aquecidos entre 40 e 60 °C ou armazenados por muito tempo, o plastificante inicia o processo de solvatação da resina, provocando a pré-gelificação, onde ocorre um inchamento das partículas de PVC, com a absorção do plastificante, obtendo-se um gel de pouca integridade física.

Tabela 9 – Temperatura de homogeneização das formulações de plastissol.

Formulação	Temperatura de homogeneização (°C)
A	24,65 ± 2,05 ^a
B	24,75 ± 2,33 ^a
C	24,60 ± 1,98 ^a
D	25,10 ± 2,69 ^a
E	24,80 ± 2,40 ^a
F	24,65 ± 2,05 ^a

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Fonte: Autor (2017).

Analisando os resultados da temperatura de homogeneização pode-se observar uma pequena variação entre as formulações, entretanto o teste de Tukey para um nível de certeza de 95% apresenta que não houve diferença significativa entre as formulações analisadas.

Durante a produção dos plastissóis, no momento da dispersão e homogeneização dos componentes da formulação, devido à alta velocidade de agitação, formou-se um vórtex, que permitiu a incorporação de bolhas na mistura, essas bolhas interferem na aplicação do plastissol e dificulta a análise e estudo das propriedades dos mesmos. Sendo assim, foi muito importante a desaeração da pasta. As seis formulações foram submetidas ao vácuo para a desaeração. Todas permaneceram o mesmo tempo (10 minutos) no processo e, ao final do vácuo, apresentaram-se sem bolhas, não havendo diferenças entre elas em relação a este aspecto.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PLASTISSÓIS

Neste item são apresentados os resultados obtidos na caracterização dos plastissóis formulados com seis diferentes promotores de adesão à base de poliaminoamida, por meio dos ensaios de densidade, grindômetria, absorção de água e corrosão.

5.2.1 Densidade

A densidade é um parâmetro muito importante no plastissol, pois indica a quantidade em massa de material necessária para preenchimento ou formação da peça. Quanto maior a densidade, mais material será necessário para esse preenchimento, e mais pesado ficará o automóvel, aumentando o consumo de combustível e o custo do automóvel.

A Tabela 10 expressa a média dos valores obtidos no teste de densidade utilizando um picnômetro.

Nas formulações de plastissóis estudadas, a densidade é um parâmetro somente informativo, visto que a fração de promotor de adesão nas formulações de plastissóis é pequena, e a densidade das resinas poliaminoamidas possuem valores iguais ou com pequenas variações. Sendo assim, a densidade das diferentes formulações deveria ser igual. Essa pequena variação nos resultados pode ser atribuída as bolhas de ar no plastissol, que podem ter sido agregadas a massa no momento da transferência da pasta para o picnômetro.

Tabela 10 – Resultado do teste de densidade das formulações do plastissol.

Formulação	Densidade (23±1) °C (g·cm ⁻³)
A	1,08 ± 0,000 ^a
B	1,08 ± 0,006 ^a
C	1,10 ± 0,006 ^{bc}
D	1,11 ± 0,006 ^b
E	1,10 ± 0,006 ^b
F	1,09 ± 0,000 ^{ac}

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Fonte: Autor (2017).

A formulação D apresentou o maior resultado de densidade, já as formulações A e B apresentaram o menor resultado. A densidade dos plastissóis chega a variar de 1,0 a 1,6 g·cm⁻³, dependendo da formulação adotada.

O teor de microesfera de vidro incorporado ao plastissol foi o suficiente para se obter uma densidade baixa.

5.2.2 Grindômetria

Em um processo produtivo em que a principal etapa é a homogeneização, e que a total dispersão dos sólidos é fundamental para se obter uma boa aplicação e boas propriedades, faz-se necessário quantificar a dispersão e comparar as formulações.

No processo de dispersão, os componentes de um material de revestimento são reduzidos a partículas pequenas. O grau de dispersão influencia nas propriedades físicas e ópticas do revestimento. O grindômetro não determina o tamanho real do grão ou a sua distribuição, mas é utilizado para determinar a finura de moagem e as partículas maiores ou aglomeradas no processo de dispersão (LUMAQUIN, 2017).

Para que se tenha uma boa pasta, é muito importante que o plastissol seja bem disperso, para evitar entupimento de bicos de aplicação, até mesmo para que se tenha êxito na medição das propriedades do produto.

A Tabela 11 apresenta a média dos resultados do teste de grindômetria. Esse ensaio mede o tamanho de partícula da pasta, mensurando a dispersão do plastissol.

Tabela 11 – Resultados do teste de grindômetria.

Formulação	Teste de Grindômetria (μm)
A	$60 \pm 0,0^a$
B	$60 \pm 0,0^a$
C	$60 \pm 0,0^a$
D	$60 \pm 0,0^a$
E	$60 \pm 0,0^a$
F	$60 \pm 0,0^a$

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Fonte: Autor (2017).

Todas as formulações apresentaram resultados iguais para o teste de grindômetria. No momento da homogeneização a dispersão foi controlada visualmente, sendo realizado o teste somente após confeccionar todas as amostras. A influência da dispersão da formulação nos demais testes foi descartada, pois todos apresentaram o mesmo grau de dispersão e com valores aceitáveis. Em valores de grindômetria acima de 90 micrômetros, o plastissol começa a apresentar problemas de aplicabilidade e na determinação das propriedades da pasta, conforme preconizado na norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b).

5.2.3 Absorção de água e corrosão

A absorção de água pelo plastissol pode provocar corrosão nos substratos. Quanto maior a taxa de absorção de água, maior é a incidência de corrosão. Este tipo de corrosão acontece sob o plastissol e com o tempo acaba comprometendo a estrutura do automóvel. Dentre as suas principais características e funções, um bom plastissol deve proteger a estrutura do automóvel contra a água.

A norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b) determina que para esse tipo de produto, o ensaio de absorção de água e corrosão deve ter valores de taxa de absorção de água menor ou igual a 10%, e que não deve apresentar corrosão sob o produto.

A Tabela 12 apresenta o resultado do teste de absorção de água do plastissol e da corrosão dos substratos sob a proteção do plastissol das diferentes formulações para o ciclo de cura mínimo (145 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 130 °C por 30 min).

Tabela 12 – Resultados do teste de absorção de água e corrosão das formulações do plastissol para o ciclo de cura mínimo.

Formulação	Taxa de absorção de água (%)	Corrosão
A	9,36 ± 0,235 ^a	Sem corrosão
B	6,40 ± 0,180 ^b	Sem corrosão
C	7,50 ± 0,328 ^c	Sem corrosão
D	6,90 ± 0,075 ^{bc}	Sem corrosão
E	7,40 ± 0,108 ^c	Sem corrosão
F	6,40 ± 0,295 ^b	Sem corrosão

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Fonte: Autor (2017).

Comparando as seis formulações, verifica-se que a Formulação A foi a que apresentou o valor mais alto no teste de absorção de água, com uma taxa de absorção média de 9,36%. Já as demais formulações apresentaram valores médios na faixa de 6,4 a 7,5%, sendo as Formulações B e F as que apresentaram o menor valor. Apesar da Formulação A ter apresentado um valor maior na taxa de absorção de água, a mesma conseguiu isolar o substrato, não ocorrendo corrosão no mesmo. Esse comportamento protetivo e isolante também foi evidenciado nas outras formulações, de modo que todas exerceram bom isolamento ao substrato, protegendo o mesmo contra a corrosão para o ciclo de cura mínimo. As Formulações A e C foram as que apresentaram maiores falhas de aplicação, apresentando na superfície do plastissol bolhas de aplicação.

A Tabela 13 apresenta o resultado do teste de absorção de água do plastissol e da corrosão dos substratos sob a proteção do plastissol das diferentes formulações para o ciclo de cura máximo (165 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 155 °C por 30 min).

Tabela 13 – Resultados do teste absorção de água e corrosão das formulações do plastissol para o ciclo de cura máximo.

Formulação	Taxa de absorção de água (%)	Corrosão
A	$8,41 \pm 0,125^a$	Sem corrosão
B	$6,90 \pm 0,078^b$	Sem corrosão
C	$8,70 \pm 0,233^a$	Sem corrosão
D	$6,24 \pm 0,026^c$	Sem corrosão
E	$7,96 \pm 0,062^d$	Sem corrosão
F	$6,80 \pm 0,020^b$	Sem corrosão

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Fonte: Autor (2017).

Comparando as seis formulações, verifica-se que a Formulação C foi a que apresentou o valor mais alto no teste de absorção de água, com uma taxa de absorção média de 8,70%. A Formulação D foi a que apresentou o menor valor no teste, com uma taxa de absorção média de 6,24%. As Formulações A e C foram as que apresentaram maiores falhas de aplicação, apresentando na superfície do plastissol bolhas de aplicação. Assim como no ciclo de cura mínimo, os plastissóis conseguiram isolar o substrato, protegendo o mesmo contra a corrosão para o ciclo de cura máximo.

A Figura 23 apresenta a imagem dos corpos de prova do teste de absorção de água e corrosão da formulação F para ciclo de cura máximo. Pode-se observar uma grande incidência de bolhas devido à aplicação, mas com menor incidência quando comparado a Formulação A para o mesmo ciclo de cura (Figura 24).

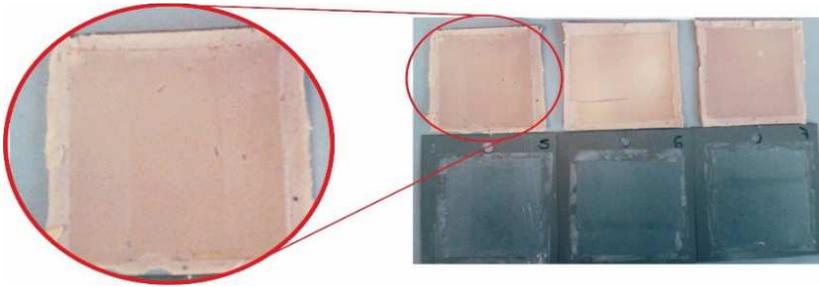
O grau de dificuldade desse teste é muito elevado devido à aplicação do plastissol sobre o substrato, onde deve ser de maneira uniforme e sem bolhas. Conforme se pode observar nas Figuras 23 e 24, mesmo tomando todo o cuidado para não agregar bolhas, e utilizando espaçadores para auxiliar na aplicação, a mesma não foi perfeita, apresentando bolhas. Essas bolhas não são do produto e foram agregadas durante a aplicação do plastissol sobre os substratos.

Os maiores valores das taxas de absorção de água, tanto no ciclo de cura mínimo quanto para o ciclo de cura máximo, podem ser explicados devido a falhas na aplicação, pois apesar de todos os corpos de prova das seis formulações terem apresentado falha de aplicação, os

que apresentaram maior taxa de absorção de água foram os que apresentaram maior incidência de bolhas.

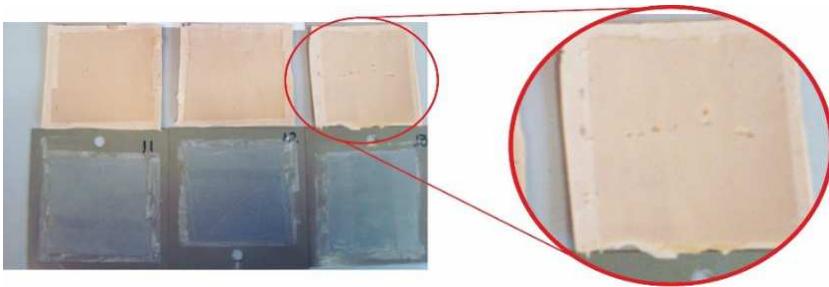
As seis formulações apresentaram valores aceitáveis dentro das exigências da norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b). Entretanto, a formulação A apresentou a absorção mais alta e próxima ao limite de aceitação no ciclo de cura mínimo.

Figura 23 – Teste de absorção de água do plastissol e de corrosão dos substratos da formulação F no ciclo máximo.



Fonte: Autor (2017).

Figura 24 – Teste de absorção de água do plastissol e da corrosão dos substratos da formulação A no ciclo máximo.



Fonte: Autor (2017).

5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Neste item são apresentados os resultados obtidos no estudo dos plastissóis formulados com seis diferentes promotores de adesão à base de resinas poliaminoamidas, sendo analisadas as propriedades mecânicas por meio dos ensaios de adesão manual, alongamento e tensão de ruptura, envelhecimento acelerado (cataplasma H7) e tensão de cisalhamento.

5.3.1 Adesão Manual

A aplicação do plastissol na indústria automotiva requer uma alta aderência em superfícies metálicas (carroceria automotiva). As formulações requerem a utilização de agentes promotores de adesão, pois o plastissol sem a adição desse aditivo possui baixa adesão. A temperatura de produção e estocagem pode provocar envelhecimento do produto e redução da eficiência do poder de adesão ao substrato. Estes problemas no plastissol podem causar falhas na ligação adesiva, que podem se manifestar de várias formas, sendo as principais a ruptura adesiva (RA) e a ruptura coesiva (RC). A ruptura adesiva é considerada a perfeita separação das duas fases encontradas na interface que prejudica a proteção da carroceria. Já a ruptura coesiva ocorre quando uma falha se propaga no seio do polímero que constitui o adesivo, neste caso, mesmo com aplicação de tensão as superfícies de ambos os suportes (superfície de ancoragem do produto) ficarão cobertas com adesivo, aumentando a proteção da carroceria.

A técnica de medição de adesão manual é bastante subjetiva e fornece uma avaliação preliminar da eficácia dos promotores de adesão. Os resultados do teste de adesão manual foram classificados conforme Figura 12 e estão expressos na Tabela 14.

Com este teste, é possível evidenciar de maneira subjetiva a influência da temperatura nas formulações de plastissol, e a característica de cada promotor de adesão com a variação da temperatura.

Tabela 14 – Resultados do teste de adesão manual para os diferentes ciclos das formulações do plastissol.

Formulação	Ciclo de cura mínimo		
	Ciclo 1**	Ciclo 2**	Ciclo 3**
A	RA*	RCS*	RCS*
B	RCS*	RC*	RC*
C	RCS*	RCS*	RC*
D	RCS*	RC*	RC*
E	RCS*	RC*	RC*
F	RCS*	RC*	RC*

*RA é Falha adesiva; RC é Ruptura coesiva; RCS é Ruptura coesiva superficial.

**Ciclo 1 = 30 min a 145 °C + 30 min a 23 °C; Ciclo 2 = Ciclo 1 + 30 min a 130 °C + 60 min a 23 °C; Ciclo 3 = Ciclo 1 + Ciclo 2 + 1440 min a 23 °C.

Fonte: Autor (2017).

Comparando as seis formulações, verifica-se que o teste de adesão manual é eficiente para a previsão do tipo de falha do plastissol. A formulação A foi a única que no ciclo 1 de cura apresentou falha adesiva e, após todos os ciclos de cura, apresentou uma ruptura adesiva superficial. A Formulação C, após os dois primeiros ciclos de cura, também apresentou uma ruptura coesiva superficial, entretanto ao final apresentou uma falha coesiva. A falha adesiva apresentada pela formulação A foi devida ao material não estar totalmente curado, e a melhora na adesão após todos os ciclos de cura corrobora essa hipótese.

Os plastissóis possuem uma janela de cura, ou seja, possuem uma faixa ideal de temperatura onde suas propriedades mecânicas apresentam a mínima ou uma aceitável variação e, normalmente essas propriedades são melhores com o aumento da temperatura. Entretanto, a partir de uma determinada temperatura o plastissol perde suas propriedades devido a degradação térmica dos componentes da formulação. Essa degradação irá depender dos aditivos utilizados na formulação.

A norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b) não exige o teste de adesão manual, entretanto preconiza para o teste de tensão de cisalhamento que os únicos tipos de ruptura não aceitáveis são a ruptura coesiva com peeling (RCP) e ruptura adesiva (RA). Analisando os resultados, verifica-se que após todos os ciclos de cura as formulações atendem os requisitos da norma.

5.3.2 Tensão de cisalhamento

A análise de tensão de cisalhamento descreve muito bem o comportamento das propriedades mecânicas do material, pois permite medir a resistência máxima que o material suportará sem se romper. Os valores de tensão de cisalhamento mínimos da pasta são importantes devido às tensões que a pasta é submetida, sendo variável de acordo com as diferentes regiões de aplicação do plastissol no carro, apresentando diferentes geometrias, dilatações, funções e movimentações da carroceria.

As amostras obtidas foram submetidas a ensaios mecânicos para a avaliação comparativa entre as propriedades dos diferentes promotores de adesão nas formulações dos plastissóis. A Tabela 15 expressa os valores referentes ao ensaio tensão de cisalhamento, juntamente com o tipo de falha ocorrida, onde RCS é a ruptura coesiva superficial e RC é a ruptura coesiva.

Tabela 15 – Resultado do teste de tensão de cisalhamento e tipo de falha das formulações de plastissol para o ciclo de cura mínimo.

Formulação	Tensão de Cisalhamento (MPa)	Tipo de Falha
A	$1,73 \pm 0,036^a$	RCS – RCS – RCS
B	$2,98 \pm 0,034^b$	RC – RC – RC
C	$2,22 \pm 0,040^c$	RCS – RCS – RCS
D	$2,49 \pm 0,085^d$	RC – RC – RC
E	$2,42 \pm 0,080^d$	RC – RC – RC
F	$2,90 \pm 0,076^b$	RC – RC – RC

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

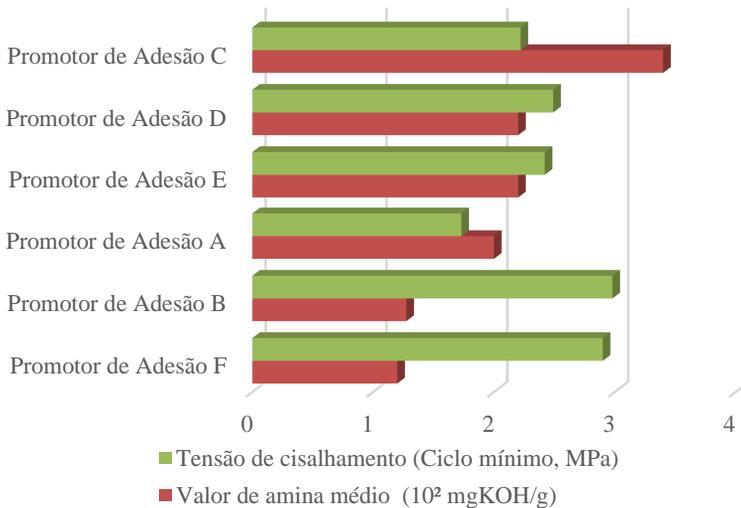
Fonte: Autor (2017).

A ruptura adesiva (RC), conforme já mencionado, ocorre no seio do plastissol, mantendo aderido sob os dois lados do substrato quantidades uniformes de produto. A ruptura coesiva superficial (RCS), ocorre mais próximo ao substrato deixando uma fina camada de plastissol aderido na chapa, sendo que este tipo de falha é pior quando comparado a ruptura coesiva. O plastissol, quando apresenta esse tipo de ruptura, possui valores de propriedades mecânicas menores conforme se pode observar na Tabela 15.

A norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b) determina que para o ensaio de tensão de ruptura de plastissóis os valores devem ser maiores ou iguais a 1,2 MPa, e os únicos tipos de ruptura não aceitáveis são a ruptura coesiva com peeling (RCP) e a ruptura adesiva (RA).

Comparando as seis formulações, verifica-se que os valores de tensão de cisalhamento das formulações B e F são próximos e apresentam os maiores valores para o ciclo de cura mínimo (145 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 130 °C por 30 min). A formulação A foi a que apresentou a menor tensão de cisalhamento. O tipo de falha apresentado pelas formulações A e C corroboram com os resultados de tensão de cisalhamento, pois ambas apresentaram uma ruptura coesiva superficial. Também se observou que a superfície do plastissol após a ruptura não apresentava bolhas ou falha de aplicação que justificasse a perda das propriedades mecânicas ou diferença de resultados entre as formulações, indicando que não houve interferência no teste e que realmente os promotores de adesão apresentam um comportamento diferente quando comparados entre si nas condições testadas.

Figura 25 – Perfil comparativo dos teores de amina e tensão de cisalhamento para ciclo mínimo.



Fonte: Autor (2017).

Comparando os resultados do teste de tensão de cisalhamento para o ciclo de cura mínimo, e relacionando com as propriedades dos promotores de adesão que estão apresentadas na Tabela 7, pode-se concluir que quanto maior o teor de amina nos promotores de adesão, menor é o valor de tensão de cisalhamento, exceto o Promotor de adesão A, que apresenta um valor de amina intermediário e uma resistência à tensão de cisalhamento baixa quando comparada aos outros promotores de adesão. A tensão de cisalhamento apresentou-se inversamente proporcional ao teor de amina dos promotores de adesão. Logo, para uma mesma formulação de plastissol, quanto maior o seu teor de amina, menor sua tensão de cisalhamento para os promotores de adesão estudados.

A adesão do plastissol é afetada pela temperatura de cura, pré tratamento (*E-coat*) e quantidade de promotor de adesão. Em geral, a adesão é melhorada por meio do aumento tanto da quantidade de promotor de adesão quanto da temperatura de cura. Entretanto, conforme apresentado por AIR PRODUCTS (2013), cada promotor de adesão possui características específicas e deve ser testado em sinergia com a formulação. Assim, os resultados encontrados para a Formulação A podem ser coerentes, visto que esse comportamento pode ser uma

característica do promotor de adesão A. Não é possível afirmar que todos os promotores de adesão à base de poliaminoamida apresentarão essa relação entre o teor de amina e as propriedades mecânicas do plastissol.

As seis formulações apresentaram valores aceitáveis dentro das exigências da norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b). Entretanto, a formulação A apresentou menor tensão de cisalhamento e as formulações A e C apresentaram como tipo de falha a ruptura coesiva superficial (RCS) no ciclo de cura mínimo.

5.3.3 Envelhecimento Acelerado

As resinas poliaminoamidas possuem baixa estabilidade ao calor, e por isso, quando empregadas em formulações de plastissóis, devem ser preparadas e estocadas com atenção em relação à temperatura de produção e estocagem, uma vez que o início da reação entre os aditivos e o PVC pode provocar envelhecimento prévio do produto ou redução da eficiência do poder de adesão ao substrato.

O plastissol, mesmo após a cura e dependendo dos componentes de sua formulação e das condições a que está exposto, pode sofrer degradações em sua cadeia principal, levando a formação de insaturações na mesma, podendo acarretar a perda das propriedades do plastissol.

O ensaio de cataplasma H7 simula o envelhecimento do plastissol já curado, onde o mesmo avalia a perda das propriedades mecânicas por meio da realização de um ensaio de tração a tensão de cisalhamento e a adesão do plastissol ao substrato. Quando o plastissol não possui uma boa estabilidade ao longo do tempo e a intempéries, acaba perdendo o poder de adesão ao substrato, prejudicando a tensão de cisalhamento, ocasionando falha adesiva e a perda das propriedades mecânicas.

A Tabela 16 apresenta o resultado do teste de tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado (Cataplasma H7) e o tipo de falha das formulações do plastissol, onde RCS é a ruptura coesiva superficial e RC é a ruptura coesiva, para o ciclo de cura mínimo (145 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 130 °C por 30 min).

A norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b) determina que para o ensaio acelerado para esse tipo de produto os valores de tensão de ruptura devem ser maiores ou iguais a 1,2 MPa, e que a perda de tensão de ruptura deve ser menor ou igual a 20%, sendo que os únicos tipos de ruptura não aceitáveis são a ruptura coesiva com peeling (RCP) e ruptura adesiva (RA).

Tabela 16 – Resultados do teste de tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado (cataplasma H7) e tipo de falha das formulações do plastissol para o ciclo de cura mínimo.

Formulação	Tensão de Cisalhamento (MPa)	Tipo de Falha
A	1,60 ± 0,079 ^a	RCS – RCS -RCS
B	2,74 ± 0,061 ^b	RC – RC – RC
C	2,10 ± 0,066 ^c	RC – RC – RC
D	2,18 ± 0,010 ^c	RC – RC – RC
E	2,13 ± 0,053 ^c	RC – RC – RC
F	2,71 ± 0,010 ^b	RC – RC – RC

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Fonte: Autor (2017).

Comparando as seis formulações, verifica-se que a Formulação A foi a que apresentou o valor mais baixo no teste de tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado no ciclo mínimo de cura (1,60 MPa – resultado médio), enquanto a formulação B foi a que apresentou o maior resultado médio (2,74 MPa). O tipo de falha da formulação A corrobora com o resultado de tensão de cisalhamento, pois quanto pior é o tipo de falha, menor será a tensão de cisalhamento. As demais formulações apresentaram o mesmo tipo de falha, isto é, todas com ruptura coesiva.

Para melhor avaliarmos o teste de envelhecimento acelerado foi calculada a perda de resistência à tensão de cisalhamento. O teste de tensão de cisalhamento do plastissol antes e após o teste de envelhecimento acelerado serviram de base para o cálculo do percentual de perda de resistência a tensão de cisalhamento, conforme a Equação 9.

$$P_p = \left(\frac{TC_0 - TC_{H7}}{TC_0} \right) * 100 \quad (9)$$

onde:

P_p é o percentual de perda de resistência a tensão de cisalhamento para o ciclo mínimo após do ensaio de envelhecimento acelerado;

TC_0 é a tensão de cisalhamento para o ciclo mínimo antes do ensaio de envelhecimento acelerado (cataplasma H7);

TC_{H7} é a tensão de cisalhamento para o ciclo mínimo após o ensaio de envelhecimento acelerado (cataplasma H7).

A Tabela 17 apresenta o percentual de perda de resistência à tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado (Cataplasma H7) para o ciclo de cura mínimo.

Tabela 17 – Resultados da perda de resistência a tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado (cataplasma H7) das formulações do plastissol para o ciclo de cura mínimo.

Formulação	Perda de tensão de cisalhamento (%)
A	7,51
B	8,05
C	5,41
D	12,44
E	11,98
F	6,55

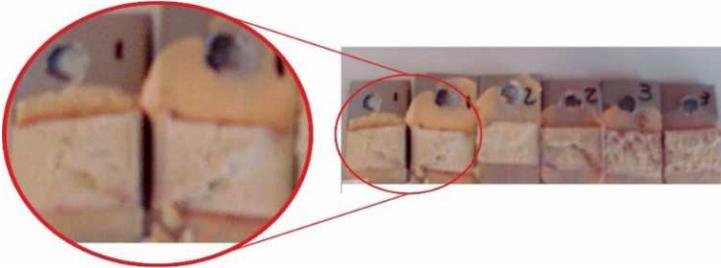
Fonte: Autor (2017).

Os resultados mostram que existe uma perda na resistência a tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado. A perda de resistência à tensão de cisalhamento foi maior para as formulações D e E, onde apresentaram valores acima de 11% de perda. Isso sugere que o promotor de adesão pode ter degradado, ocasionando a formação de insaturações na cadeia principal, conforme mencionado por PERITO (2011), ou perdido a eficiência ao longo do tempo, e que os mesmos sofreram mais influência a condições climáticas de temperatura e umidade. O aumento dessa perda pode resultar em problemas graves na estrutura do veículo e comprometer a resistência do automóvel. Além disso, as montadoras produzem veículos para diferentes regiões com diferentes condições climáticas, e isso pode potencializar essa perda de resistência. Também foi observado que a superfície do plastissol após a ruptura não apresentava bolhas ou falha de aplicação que justificasse a perda das propriedades mecânicas, indicando que não houve interferência no teste e que realmente os promotores de adesão apresentam um comportamento diferente quando comparados uns com os outros nas condições testadas.

A Figura 26 apresenta os corpos de prova após o teste de tensão de cisalhamento do envelhecimento acelerado (cataplasma H7) da formulação F para o ciclo de cura mínimo. Conforme se pode observar,

a ruptura foi coesiva (RC), com a ruptura no seio do plastissol, permanecendo plastissol aderido aos dois lados do substrato.

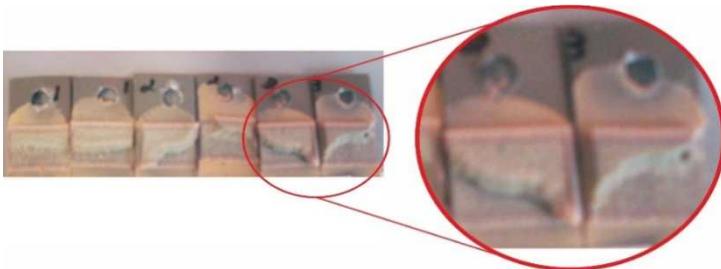
Figura 26 – Teste de envelhecimento acelerado do plastissol da formulação F no ciclo de cura mínimo.



Fonte: Autor (2017).

A Figura 27 apresenta uma imagem dos corpos de prova após o teste de tensão de cisalhamento do envelhecimento acelerado (cataplasma H7) da formulação A para o ciclo de cura mínimo. Conforme se pode observar, a ruptura foi coesiva superficial (RCS), com a ruptura do plastissol mais próxima ao substrato, permanecendo plastissol aderido aos dois lados do substrato, porém não uniforme.

Figura 27 – Teste de envelhecimento acelerado do plastissol da formulação A no ciclo de cura mínimo.



Fonte: Autor (2017).

Comparando as seis formulações, e conforme se pode observar nas Figuras 26 e 27, apesar de não haver diferença significativa entre as formulações, em todos os corpos de prova existe uma diferença de coloração. Na parte externa, onde o plastissol ficou mais exposto, o mesmo apresentou uma coloração mais escura, tendendo para uma coloração marrom avermelhada e, em alguns casos, uma coloração acinzentada. Essa coloração indica uma possível degradação do plastissol.

Comparando as Figuras 26 e 27, pode-se observar também a diferença entre a ruptura coesiva (Figura 26) e ruptura coesiva superficial (Figura 27).

Este tipo de mecanismo ocorre com o PVC, que adquire uma coloração avermelhada em função do tempo de degradação. Neste tipo de reação de degradação ocorre o rompimento da ligação do carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R), seguida da quebra de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C. Essa reação também pode ser chamada de reação de eliminação. Dessa forma, não se observa uma redução da massa molar média do polímero, mas uma mudança acentuada em suas propriedades químicas e físicas. A reação é autocatalítica e se propaga formando uma sequência de ligações duplas conjugadas. O efeito macroscópico mais evidente é a formação de cor. A ligação dupla C=C isolada não absorve luz na região do visível, mas a propagação desta reação de degradação provocará a formação gradual de sequências de ligações duplas conjugadas. A energia desta transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ vai se deslocando para valores menores (ou seja, comprimentos de onda maiores) à medida que o número de ligações duplas conjugadas aumenta. A partir de quatro ligações C=C conjugadas, a absorção ocorre na região do ultravioleta e, acima de oito ligações conjugadas, na região do visível, causando a mudança de uma cor amarelada para o vermelho (DE PAOLI, 2009).

A Tabela 18 apresenta o resultado do teste de tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado (Cataplasma H7) e o tipo de falha das formulações do plastissol, onde RCS é a ruptura coesiva superficial e RC é a ruptura coesiva, para o ciclo de cura máximo (165 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 155 °C por 30 min).

Tabela 18 – Resultados do teste de tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado (cataplasma H7) e tipo de falha das formulações do plastissol para o ciclo de cura máximo.

Formulação	Tensão de Cisalhamento (MPa)	Tipo de Falha
A	$2,10 \pm 0,106^a$	RCS – RCS – RCS
B	$3,18 \pm 0,089^b$	RC – RC – RC
C	$2,98 \pm 0,036^c$	RC – RC – RC
D	$3,10 \pm 0,017^{bc}$	RC – RC – RC
E	$2,97 \pm 0,036^c$	RC – RC – RC
F	$3,22 \pm 0,026^b$	RC – RC – RC

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Fonte: Autor (2017).

Comparando as seis formulações, verifica-se que a Formulação A foi a que apresentou o valor mais baixo no teste de tensão de cisalhamento após o envelhecimento acelerado no ciclo máximo de cura, enquanto a formulação F foi a que apresentou o maior resultado. O tipo de falha da formulação A corrobora com o resultado de tensão de cisalhamento, isto é, quanto pior é o tipo de falha, menor será a tensão de cisalhamento. As demais formulações apresentaram o mesmo tipo de falha, sendo todas com ruptura coesiva. Também é possível observar que a superfície do plastissol, após a ruptura, não apresentava bolhas ou falha de aplicação que justificasse a perda das propriedades mecânicas ou diferença de resultados entre as formulações, indicando que não houve interferência no teste e que realmente os promotores de adesão apresentam um comportamento diferente quando comparados uns com os outros nas condições testadas. Analisando os resultados, verifica-se que as formulações atendem os requisitos da norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b) para esse teste.

5.3.4 Alongamento e tensão de ruptura

Nos plastissóis à base de PVC os aditivos utilizados na formulação podem afetar o alongamento e a tensão de ruptura. Entre os aditivos podem ser citados o tipo do plastificante utilizado (NUNES; RODOLFO Jr; ORMANJI, 2006), as cargas utilizadas (TOFFOLI et al., 2000), e o tipo de promotor de adesão e agente de cura (CARVALHO;

MEI; RODOLFO Jr., 2013). Quando os selantes são utilizados entre substratos com diferentes coeficientes de expansão térmica ou alongamento diferente sob o estresse, eles precisam ter flexibilidade e alongamento adequados. O baixo encolhimento após a aplicação também é exigido (EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION, 2015).

Para a aplicação do plastissol como adesivos e selantes automotivos, o alongamento e tensão de ruptura é muito importante, pois pode causar falha na estrutura do veículo.

Figura 28 – Ruptura do plastissol causada pelo alongamento e baixa tensão de ruptura.



Fonte: Autor (2017).

A Tabela 19 apresenta os resultados de alongamento e tensão de ruptura para o ciclo de cura mínimo (145 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 130 °C por 30 min).

Tabela 19 – Resultados do teste alongamento e tensão de ruptura das formulações do plastissol para o ciclo mínimo.

Formulação	Alongamento (ϵ) (%)	Tensão de ruptura (σ_R) (MPa)
A	137,96 \pm 5,14 ^a	2,77 \pm 0,435 ^a
B	161,00 \pm 3,27 ^b	3,40 \pm 0,082 ^{bc}
C	144,86 \pm 3,93 ^c	2,86 \pm 0,299 ^a
D	154,00 \pm 2,24 ^d	3,09 \pm 0,186 ^{ab}
E	139,43 \pm 3,46 ^{ac}	3,03 \pm 0,138 ^{ab}
F	166,14 \pm 2,54 ^b	3,59 \pm 0,090 ^c

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Fonte: Autor (2017).

Comparando as seis formulações, verifica-se que os percentuais de alongamento das formulações B e F são próximos e apresentam os maiores valores para o ciclo de cura mínimo. As formulações A e E foram as que apresentaram os menores percentuais de alongamento. Da mesma maneira, verifica-se que as tensões de ruptura das formulações B e F são próximas e apresentam os maiores valores para o mesmo ciclo. As formulações A e E foram as que apresentaram os menores valores de tensão de ruptura para o ciclo de cura mínimo.

A Tabela 20 apresenta os resultados de alongamento e tensão de ruptura para o ciclo de cura máximo (165 °C por 30 min, 23 °C por 30 min e 155 °C por 30 min).

Tabela 20 – Resultados do teste de alongamento das formulações do plastissol para o ciclo máximo.

Formulação	Alongamento (ϵ) (%)	Tensão de ruptura (σ_R) (MPa)
A	158,86 \pm 4,98 ^a	4,86 \pm 0,28 ^a
B	189,29 \pm 2,93 ^b	5,51 \pm 0,09 ^{bc}
C	174,29 \pm 2,87 ^c	5,20 \pm 0,17 ^b
D	188,71 \pm 2,69 ^b	5,39 \pm 0,16 ^{bc}
E	180,29 \pm 3,68 ^d	5,44 \pm 0,11 ^{bc}
F	192,43 \pm 2,15 ^b	5,57 \pm 0,30 ^c

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Fonte: Autor (2017).

Comparando as seis formulações, verifica-se que os percentuais de alongamento das formulações D e F são próximos e apresentam os maiores valores para o ciclo de cura máximo. As formulações A e C foram as que apresentaram os menores percentuais de alongamento. Da mesma maneira, verifica-se que a tensão de ruptura da formulação F foi a que apresentou o maior valor para o mesmo ciclo. As formulações A e C foram as que apresentaram os menores valores de tensão de ruptura para ciclo de cura.

No caso do alongamento e tensão de ruptura, a comparação também demonstrou que é diretamente proporcional a resistência a tensão de cisalhamento, e comparando com as propriedades dos promotores de adesão que estão apresentados na Tabela 7, pode-se

concluir que quanto maior o valor do teor de amina, menor é o valor de alongamento, exceto os promotores de adesão B e E. O promotor de adesão E possui um valor de amina menor e o alongamento menor comparado ao que o promotor de adesão C para ciclo de cura mínimo, e o promotor de adesão B possui o valor de amina menor e alongamento menor para o ciclo de cura máximo comparado ao promotor de adesão D. Essa pequena diferença pode ser devido a pequenas variações na espessura dos corpos de prova, o que afeta diretamente o alongamento e a tensão de ruptura dos corpos de prova.

Carvalho, Mei e Rodolfo Jr. (2013) estudaram a reticulação de plastissóis de PVC utilizando como promotor de adesão a resina epóxi e como agente de cura (amino acelerador) a resina poliaminoamida, verificando que tanto a presença da resina poliaminoamida quanto o teor de resina epóxi, bem como a interação entre esses dois fatores, afetam de maneira estatisticamente significativa as propriedades de alongamento e a tensão de ruptura, evidenciando uma progressiva redução nos valores com o aumento do teor de resina epóxi e da resina poliaminoamida incorporados ao plastissol de PVC.

Um fator que pode afetar o alongamento são as microbolhas na amostra, o que gera uma ruptura no seio das bolhas presentes no plastissol, fornecendo um resultado de alongamento menor. Esta hipótese foi descartada, pois todos os corpos de prova foram inspecionados visualmente após a ruptura, sendo descartados os que apresentaram bolhas.

Outro fator que pode afetar o alongamento na ruptura do plastissol é a exsudação de plastificante da formulação, conforme mencionado por Perito (2011). Um maior grau de exsudação provoca uma maior aproximação das cadeias do polímero e um aumento na força das interações dipolo-dipolo do PVC, o que é evidenciado pela maior redução do alongamento na ruptura.

A norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b) não determina um valor mínimo para o alongamento, porém orienta que para cada aplicação seja acordado e aprovado com a montadora a especificação do ensaio de alongamento de acordo com a região e a função de cada plastissol.

5.4 PROPRIEDADES DE FLUIDEZ

Neste item são apresentados os resultados e discussões do estudo das propriedades de fluidez obtidos por meio dos ensaios de reologia e viscosidade Severs das formulações de plastissol com seis promotores de adesão diferentes, todos à base de resinas poliaminoamidas.

5.4.1 Reologia dos Plastissóis

Os promotores de adesão interferem diretamente na reologia do plastissol de PVC. Em geral, formulações com quantidades inferiores de promotores de adesão apresentam melhores propriedades de fluidez. Assim, optou-se por trabalhar com uma quantidade de 1,2% em massa de promotor de adesão para estudar a influência dos diferentes promotores utilizados nas propriedades de fluidez do plastissol, visto que as propriedades fluidez são as propriedades que melhor descrevem a aplicabilidade e envelhecimento do produto. Neste estudo, os ensaios reológicos permitiram determinar o limite de escoamento e a viscosidade dos plastissóis formulados.

A temperatura em que se encontra a viscosidade ou outros valores reológicos mínimos da pasta é importante para atender as características de aplicação, onde na maioria das vezes a aplicação se faz sob a chapa na posição vertical, ou até de baixo para cima no assoalho do veículo, sendo que o produto não pode pingar ou escorrer. Se a viscosidade mínima é muito baixa, a pasta pode escorrer ou pingar da superfície após a aplicação, sendo este efeito potencializado no verão ou em temperaturas elevadas. Já no inverno ou em temperaturas baixas, se a viscosidade mínima é muito alta pode afetar a aplicação da pasta pulverizada, sendo necessário aumentar a pressão da linha, o que pode ocasionar problemas na camada/cobertura, nas propriedades mecânicas, imperfeições na aplicação, agregar bolhas no produto, e até mesmo a cavitação da bomba. A Tabela 21 expressa os resultados de limite de escoamento e viscosidade para os diferentes plastissóis.

Tabela 21 – Resultados do teste de fluidez das formulações dos plastissóis.

Tempo	Análise	Formulação					
		A	B	C	D	E	F
1 dia	Limite de escoamento (Pa)	425	530	488	401	375	356
	Viscosidade (Pa·s)	0,47	0,78	0,40	0,53	0,57	0,86
7 dias	Limite de escoamento (Pa)	383	407	418	353	356	348
	Viscosidade (Pa·s)	0,55	0,82	0,49	0,59	0,65	0,87
30 dias	Limite de escoamento (Pa)	365	384	402	338	332	333
	Viscosidade (Pa·s)	0,65	0,83	0,52	0,63	0,67	0,91
60 dias	Limite de escoamento (Pa)	336	378	384	321	312	319
	Viscosidade (Pa·s)	0,71	0,86	0,55	0,65	0,71	0,92

Fonte: Autor (2017).

Comparando as seis formulações no teste de fluidez, verifica-se que para o escoamento com um dia de envelhecimento a formulação B apresentou o maior limite (530 Pa), enquanto a Formulação F apresentou o menor limite (356 Pa). Já após sessenta dias de envelhecimento, a Formulação C foi a que apresentou o maior valor (384 Pa) e a Formulação E o menor (312 Pa). Já em relação à viscosidade, o maior valor em todos os períodos analisados foi obtido com a Formulação F, enquanto a Formulação C apresentou a menor viscosidade em todas as etapas analisadas.

O atrito causado pelas hélices do misturador tipo Cowles alteraram a reologia do material ao produzir calor e uma alta tensão ao cisalhamento, uma vez que há matérias-primas levemente abrasivas. Este procedimento, quando não controlado, pode danificar toda uma batelada de produção, fazendo com que o material se torne instável e inutilizável (MARFINATTI, 2014). Conforme já mencionado, não se controlou o tempo de homogeneização/dispersão das matérias-primas. O tempo de mistura foi diferente entre as formulações. Isto pode ter

influenciado nessa variação das propriedades de fluidez, pois a taxa de cisalhamento não foi a mesma para todas as formulações. Por outro lado, controlou-se a temperatura de homogeneização/dispersão, que está diretamente relacionada com a taxa de cisalhamento das matérias primas. Entretanto, conforme apresentado por AIR PRODUTS (2013), cada promotor de adesão possui características distintas, e deve ser testado em sinergia com a formulação.

Para melhor avaliarmos as propriedades de fluidez das formulações foi calculada a evolução do limite de escoamento e da viscosidade ao longo do período analisado. Os testes de reologia do plastissol antes e após sessenta dias serviram de base para o cálculo da evolução das propriedades de fluidez, conforme as Equações (10) e (11). Por meio dos resultados obtidos foi possível plotar um perfil de evolução do limite de escoamento e viscosidade, conforme apresentado nas Figuras 29 e 30.

$$EL_n = Le_1 - Le_n \quad (10)$$

$$EV_n = V_n - V_1 \quad (11)$$

onde:

EL_n é a evolução do limite de escoamento no período n ;

Le_n é o limite de escoamento no período n ;

Le_1 é o limite de escoamento no período de um dia;

EV_n é a evolução da viscosidade no período n ;

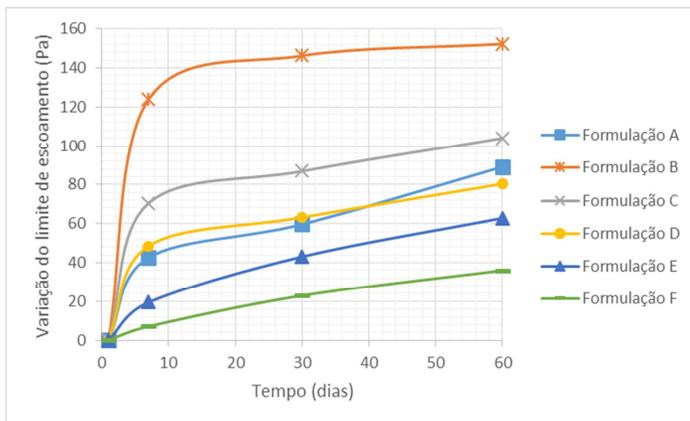
V_n é o limite da viscosidade no período n ;

V_1 é o limite da viscosidade no período de um dia;

n é o período expresso em dias.

A Figura 29 apresenta o perfil de evolução do limite de escoamento para as diferentes formulações.

Figura 29 – Perfil de evolução do limite de escoamento para os plastissóis desenvolvidos.



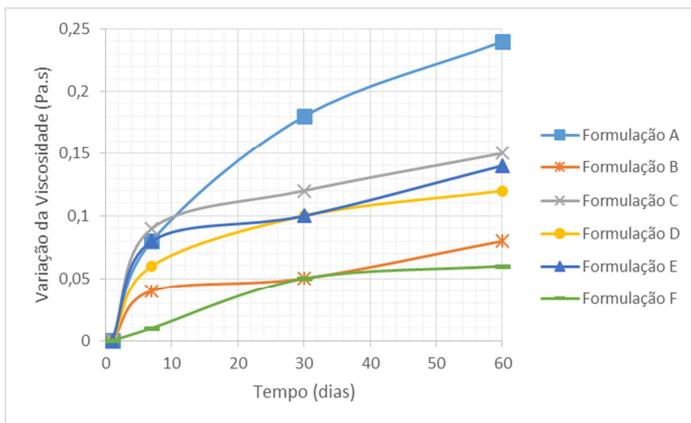
Fonte: Autor (2017).

Analisando o perfil de evolução do limite de escoamento, pode-se observar que os primeiros sete dias de envelhecimento representam a maior variação do limite de escoamento, e, comparando as seis formulações no teste de reologia, verifica-se que a Formulação F apresentou a menor variação dos parâmetros de limite de escoamento durante o período estudado, ao contrário da Formulação B, que apresentou a maior variação dos parâmetros de limite de escoamento no mesmo período. Pode-se observar também que a formulação A, no período entre trinta e sessenta dias, apresentou uma evolução maior comparado as outras formulações.

A Figura 30 apresenta o perfil de evolução da viscosidade para as diferentes formulações.

Analisando o perfil de evolução de viscosidade, pode-se observar em todas as amostras o aumento da viscosidade com o tempo de estocagem do material, fenômeno conhecido como "envelhecimento". Pode-se observar também que o aumento de viscosidade é mais acentuado logo após a preparação do plastissol, diminuindo após uma ou duas semanas, exceto a formulação A, que apresentou uma grande variação durante todo o período de envelhecimento estudado.

Figura 30 – Variação da viscosidade para os plastissóis formulados.



Fonte: Autor (2017).

Comparando as seis formulações no teste de reologia, verifica-se que a Formulação F apresentou a menor variação dos parâmetros de viscosidade durante o período estudado, ao contrário da Formulação A, que apresentou a maior variação de viscosidade. Pode-se observar também que a formulação A no período entre trinta e sessenta dias apresentou uma evolução maior comparado as outras formulações.

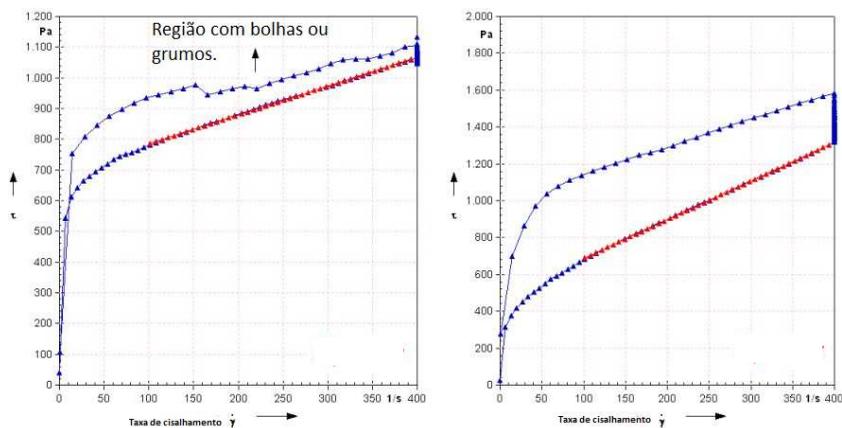
Os valores reológicos mínimos da pasta são importantes devido às características de aplicação. Se a viscosidade mínima é muito baixa, a pasta pode escorrer ou pingar da superfície após a aplicação, sendo estes efeitos potencializados no verão ou em temperaturas elevadas. Já no inverno, ou em temperaturas baixas, se a viscosidade mínima é muito alta pode afetar a aplicação da pasta pulverizada, sendo necessário aumentar a pressão da linha, o que pode ocasionar problemas na camada, cobertura, nas propriedades mecânicas, imperfeições na aplicação, agregar bolhas no produto, e até mesmo a cavitação da bomba.

A mesma correlação pode ser aplicada ao limite de escoamento, e quanto menor for a variação da viscosidade (EV_n) e de limite de escoamento (EL_n), ao longo do prazo de validade, menor será a ocorrência dessas falhas. Sendo assim, a determinação das propriedades de fluidez é muito importante em função das características do produto, aplicação e processo. Em alguns casos, faz-se necessário adotar duas faixas de especificação para o mesmo produto, onde uma é aplicada no inverno e outra no verão.

Essa diferença nas propriedades de fluidez pode ser devido à exsudação de plastificante da formulação, conforme mencionado por Perito (2011) e por Papakonstantinou e Papispyrides (1994). À medida que o plastificante exsuda, as interações dipolo-dipolo fazem com que as moléculas de PVC fiquem mais próximas umas das outras, ocasionando uma diminuição progressiva à permeabilidade da membrana e, conseqüentemente, à taxa de difusão do plastificante. Essa exsudação acaba diminuindo a quantidade de líquido disperso na formulação, o que é evidenciado pelo aumento da viscosidade.

Outro fator que também afeta nas propriedades de fluidez são as microbolhas na amostra e os grumos. Quando há presença de bolhas de ar ou o plastissol não está bem disperso e há presença de grumos (sólidos mal dispersos), gera-se uma pasta não uniforme, onde o equipamento é sensível a essas pequenas variações, conseguindo realizar a leitura dos mesmos. Esta hipótese foi descartada, pois quando há presença de bolhas e ou grumos na amostra, o gráfico do software do reômetro gera pontos distorcidos e não uniformes ao perfil do gráfico, conforme se pode observar na Figura 31. O perfil da esquerda representa uma amostra de plastissol com bolhas de ar e ou grumos enquanto o perfil da direita representa uma amostra sem bolhas e ou grumos. Nas análises de reologia das amostras dos plastissóis, os perfis de tensão de cisalhamento plotado pelo software apresentaram-se uniformes, o que corrobora com os resultados do teste de grindômetria.

Figura 31 – Perfil ilustrativo da análise reológica de plastissóis com e sem bolhas de ar e/ou grumos.



Fonte: Autor (2017).

5.4.2 Viscosidade Severs

A viscosidade dos plastissóis sofre a influência de diversos fatores, como quantidade e viscosidade do plastificante utilizado, tamanho e distribuição de tamanho das partículas de resina, e quantidade de cargas adicionadas. A avaliação da viscosidade depende da utilização de equipamentos que, por meio da aplicação de uma taxa de cisalhamento conhecida sobre o plastissol, permita o registro do valor de tensão de cisalhamento ou de qualquer outro parâmetro que permita seu cálculo. Dois tipos de equipamentos de geometria simples são amplamente utilizados na avaliação de plastissóis, permitindo a obtenção de uma série de informações importantes sobre o comportamento reológico. Um deles é o chamado viscosímetro rotacional (Brookfield), e o outro é o chamado viscosímetro capilar (Severs) (NUNES; ORMANJI; RODOLFO Jr., 2006).

A Tabela 22 expressa os resultados do teste de viscosidade Severs a uma pressão de $(1,00 \pm 0,02)$ bar utilizando um bico de 2,0 mm.

Comparando as seis formulações no teste de viscosidade, verifica-se que a formulação B apresentou a maior resistência ao escoamento em todos os períodos analisados, apresentando a maior viscosidade Severs, seguido da formulação F. A Formulação C apresentou a menor viscosidade em todas as etapas analisadas.

Tabela 22 – Valores para a viscosidade Severs das formulações de plastissol.

Formulação	Viscosidade Severs (s/40g)			
	1 dia	7 dias	30 dias	60 dias
A	0'16"42	0'18"03	0'19"48	0'23"46
B	0'30"24	0'38"56	0'40"57	0'42"47
C	0'16"10	0'18"02	0'21"57	0'22"01
D	0'24"59	0'24"56	0'25"37	0'26"11
E	0'21"06	0'22"43	0'24"19	0'24"49
F	0'25"08	0'25"30	0'26"17	0'27"01

Fonte: Autor (2017).

Em todas as amostras é possível observar o aumento da viscosidade com o tempo de estocagem do material, fenômeno conhecido como "envelhecimento". Em geral, o aumento de viscosidade é mais acentuado logo após a preparação do plastissol, diminuindo após uma ou duas semanas, assim como foi relatado nos trabalhos de Yoshiga; Toffoli e Wiebeck (2004), Garcia; Beltrán e Marcilla (1998), e Perito (2011).

Muitos mecanismos podem ser utilizados para explicar esse fenômeno de "envelhecimento", observado nas formulações. O primeiro é o inchamento das partículas devido à dissolução, mas isso não ocorre à temperatura ambiente, exceto para uma quantidade de partículas de PVC de baixa massa molar. Um segundo mecanismo pode ser associado à porosidade dos aglomerados de PVC, que podem ser preenchidos com plastificante ao longo do tempo, ou seja, o plastificante imobilizado pelo efeito capilar reduziria a concentração efetiva. O terceiro mecanismo é a desaglomeração das partículas secundárias, onde algumas se desintegram em outras partículas menores (PERITO, 2011; YOSHIGA, 2000).

Em geral, os promotores de adesão afetam as propriedades de fluidez dos plastissóis de PVC, pois interagem de forma sinérgica com os componentes da formulação. As características de cada promotor de adesão influenciam nessas interações e, conforme já mencionado, quanto menor a quantidade de promotores de adesão, melhor são as propriedades de fluidez. Cada promotor de adesão comporta-se de maneira diferente, não possuindo uma lógica no comportamento, pois não depende somente de suas propriedades físico-químicas, e sim de todos os componentes da formulação.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia utilizada para o desenvolvimento de plastissóis neste trabalho foi eficaz, sendo que a temperatura de homogeneização do plastissol manteve-se baixa e, ao final do processo, o plastissol apresentou uma pasta homogênea, sem grumos e sem bolhas de ar. A densidade das formulações variou entre 1,08 e 1,11 g·cm⁻³, não apresentando uma diferença significativa, visto que a porcentagem das resinas poliaminoamidas na formulação foi baixa, de apenas 1,2% da composição em peso do produto. Sugere-se que as pequenas diferenças encontradas na densidade ocorreram devido à incorporação de bolhas de ar na amostra durante a análise.

O método de grindometria para quantificar a dispersão das amostras foi eficaz e possibilitou comparar a homogeneização das diferentes formulações, sendo que as mesmas apresentaram o mesmo grau de dispersão (60 µm), de modo que foi possível descartar a interferência de grumos ou má dispersão dos sólidos nas propriedades dos plastissóis.

Nas condições apresentadas pode-se concluir-se que as propriedades das poliaminoamidas influenciaram nas propriedades dos plastissóis, de modo que o teor de amina é inversamente proporcional as propriedades de tensão de cisalhamento, alongamento, e tensão de ruptura e envelhecimento acelerado, e o teor de amina é diretamente proporcional á absorção de água. Sendo assim os resultados dessas análises sugerem que as melhores formulações são as que apresentaram como promotores de adesão as formulações contendo as poliaminoamidas B e F.

A absorção de água da pasta, apresentou valores médios entre 6,90 e 9,36% para ciclo de cura mínimo e 6,24 a 8,70% para o ciclo de cura máximo. Quanto à corrosão, todas as formulações apresentaram boa capacidade de proteção corrosiva para a carroceria, não ocorrendo formação de corrosão nos substratos. Já a tensão de cisalhamento apresentou valores médios de 1,73 a 2,98* MPa para ciclo de cura mínimo. Quanto ao alongamento e tensão de ruptura, todas as formulações apresentaram bons resultados, onde o alongamento dos plastissóis apresentou valores médios entre 138 a 166%, para o ciclo de cura mínimo e 161,00 a 191,45% para o ciclo de cura máximo, e a tensão de ruptura ficou entre 2,8 a 3,6 MPa, para o ciclo de cura mínimo e 4,8 a 5,6 MPa para o máximo ciclo de cura.

Os plastissóis após o envelhecimento acelerado apresentaram valores médios de tensão de cisalhamento entre 1,60 e 2,74 MPa, e 2,10 e 3,22 MPa para os ciclos de cura mínimo e máximo, respectivamente, com uma taxa de perda das propriedades de tensão de cisalhamento de 6,55 a 12,44% para o ciclo de cura mínimo.

Apesar do ensaio de adesão manual ser um teste subjetivo, apresentou-se como uma ótima alternativa para uma avaliação preliminar da eficácia dos promotores de adesão no ciclo de cura e pré-tratamento utilizados.

Analisando os resultados pode-se concluir que em geral as propriedades mecânicas dos plastissóis melhoram com o aumento da temperatura e tempo de cura, sendo que para curas com temperaturas e tempo menores o plastissol não atinge a total cura e conseqüentemente afeta as propriedades mecânicas dos plastissóis.

Na análise das propriedades de fluidez, tais como a reologia e a viscosidade Severs, não foi possível relacionar com as propriedades individuais dos promotores de adesão, possuindo assim um comportamento diferente das demais propriedades.

A formulação com a poliaminoamida C demonstrou boa reologia, com limite de escoamento relativamente elevado e baixa viscosidade. A formulação que utilizou como promotor de adesão a resina B apresentou o maior limite de escoamento (530 Pa) no primeiro dia do ensaio. A formulação que utilizou a resina promotora de adesão F apresentou a maior viscosidade (0,92 Pa·s) após 60 dias de ensaio, entretanto foi a que menos sofreu interferência ao longo do tempo analisado, apresentando a menor evolução da viscosidade e limite de escoamento. Já a formulação que utilizou a poliaminoamida A apresentou a maior evolução de viscosidade, e a resina que apresentou maior evolução no limite de escoamento foi a resina poliaminoamida B.

Para o teste de viscosidade Severs, as formulações com a poliaminoamida D e F apresentaram a menor evolução para o teste, já a formulação com a resina poliaminoamida B apresentou a maior evolução na viscosidade Severs.

Embora os resultados sejam bem expressivos e todos os plastissóis apresentem valores dentro das especificações da norma francesa NORME 03-70-230/--E (RENAULT, 2008b), o promotor de adesão A, foi a única resina que teve seu comportamento diferente das outras resinas, a mesma apresenta valores de teor de amina intermediário e na maioria dos testes teve pior desempenho em relação aos outros promotores de adesão, e para algumas propriedades apresentou resultado próximo ao limite máximo de aceitação, tal como a

absorção de água, por esses motivos, a resina poliaminoamidas A não é adequada para a formulação, condições, e aplicação estudada, entretanto é impossível afirmar que esse promotor de adesão é ineficiente para todas as formulações de plastissóis, pois a sinergia da resina de PVC com seus aditivos determinará as propriedades finais do produto e conforme já mencionado, o tipo de aplicação e função do plastissol exigirá diferentes propriedades.

Analisando todos os resultados obtidos nas análises das formulações de plastissol desenvolvidas, pode-se concluir que a formulação contendo a resina poliaminoamida F foi o promotor de adesão que apresentou maior consistência em seu desempenho, sendo que na maioria dos testes esse produto teve um melhor desempenho em relação aos outros promotores de adesão avaliados, além de uma baixa evolução das propriedades de fluidez. Essa consistência de resultados é importante para o desenvolvimento de produtos mais robustos, onde a validade do produto seja garantida por um período maior com uma mínima variação do produto quanto as suas propriedades mecânicas e físico-químicas.

7 TRABALHOS FUTUROS

Um estudo aprofundado das resinas promotoras de adesão em formulações de plastissóis automotivos com diferentes tipos de primer de eletrodeposição (*E-coat*) poderia reforçar a percepção da influência das resinas poliaminoamidas, assim como a avaliação dos efeitos de outros tipos de aditivos que auxiliam a cura e outros tipos de resinas promotoras de adesão, por exemplo, resinas epóxi.

A avaliação da temperatura e do tempo de cura nos plastissóis formulados com as resinas promotoras de adesão, poderia também trazer uma noção do efeito do promotor de adesão em sinergia com os aditivos da formulação plastissol, assim como determinar a janela de cura do plastissol em função de seus promotores de adesão.

Estudos de corrosão e de impacto (batida de pedras) também poderiam trazer uma noção do efeito protetivo e das propriedades mecânicas das resinas poliaminoamidas nas formulações de plastissóis.

Estudos de pintabilidade com diferentes tintas automotivas também poderiam trazer uma noção de compatibilidade química dos plastissóis e seus aditivos com o acabamento, assim como estudo de pintabilidade sob o plastissol sem cura, em uma aplicação “úmido-úmido” poderia melhorar percepção da interação da tinta com a fórmula e a resina promotora de adesão.

REFERÊNCIAS

ABDESSELAM, Y.; AGASSANT, J.F.; CASTELLANI, R.; VALETTE, R.; DEMAY, Y.; GOURDIN, D.; PERES, R. Rheology of plastisol formulations for coating applications. *Polym Eng Sci.*, 2016.

AIR PRODUCTS. Nourybond® Adhesion Promoters for Automotive Plastisol Applications. Catálogo de Produto, 2013.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mat. Sci. Eng. R.*, 28, 1-63, 2000.

ASTM D1210-05, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D1210-05 (2014), Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems by Hegman-Type Gage, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA. 2014.

BALOGH, T. S., VELASCO, M. V. R., PEDRIALI, C. A., KANEKO, T. M., & BABY, A. R. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, 86(4), 732-742, 2011.

BETTIO, P.P.S.B. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(cloreto de vinila)-plastisol com argila. 2011. 183 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2011.

BEVS, 2017. Disponível em: <<http://www.bevsinfo.com/kps01/M00/0C/33/wKiAiVhkYnZj5pHjAAH6-kuvTVc641.jpg>>. Acessado em: 02 Nov. 2017.

BRAGA, R.A. Análise da utilização de fibras naturais aglutinadas com resina epóxi, para fabricação de uma cobertura central do porta-malas de um automóvel de passageiros. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

BRENT, S.A. *Plastics materials and processing*, 3rd edition. London; Prentice Hall. 2005.

BRETAS, R.E.; D'AVILA, M.A. "Reologia de polímeros fundidos", São Carlos, UFSCar, 2000.

CAGLE, C.V.; LEE, H.; NEVILLE, K. *Handbook of Adhesive Bonding*. New York: McGraw-Hill, 1973.

CARVALHO, I.M. *Reticulação de Plastissóis: Síntese e Caracterização*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

CARVALHO, I.M.D.; MEI, L.H.I.; RODOLFO Jr., A. *Reticulação de plastissóis de PVC utilizando resina epóxi polifuncional: síntese e caracterização*. Polímeros, 2013.

CURIEL NIETO, M. *Proceso de aplicación de mástico sobre carrocería*. (Trabajos Fin de Grado UVa) - Universidad de Valladolid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación, 2015.

DAHL, S.; HANNEBÄCK, A. *Effect of process variations on thermally curing polymeric materials within OEM surface treatment*. 2012.

DALTIN, D. *Introdução à reologia*. Apostila do curso de Química - Parte integrante do curso de processos químicos, Faculdade de São Bernardo, São Paulo, 2010.

DE PAOLI, M.A. *Degradação e estabilização de polímeros*. 2009.

DIISONONILFTALATO. *FISPQ – Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico*. 7 f. Rev. 3, Elekeiroz S.A., Várzea Paulista, SP, 2008.

DOOLITTLE, A.K. *The technology of solvents and plasticizers*. John Wiley & Sons, New York, p. 872. 1954.

DOREN, R.V. *Rheological Additives – In: Handbook of Coatings additives*. CALBO, L.J. (Ed.) New York: Marcel Dekker, 1987.

EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION et al. EAA Aluminium Automotive Manual–Joining, 2015.

FIKENTSCHER, H. Cellulosechemie, 13, 58–64 und 71–74, 1932.

FORINI, S.H. Estudo da dispersão e incorporação de argilas esmectíticas em plastisol. 2008. 127 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GARCIA, J. C.; BELTRÁN, M.; MARCILLA, A. Influence of the type of resin in the gelation and fusion processes of PVC plastisols. Polymer, 39, 2, p.431-435, 1998.

INSTITUTO DO PVC. Mercado de resinas de PVC, 2010. Disponível em: <www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=65>. Acessado em: 25 Fev. 2017.

INTER EMPRESAS, 2017. Disponível em: <<https://www.interempresas.net/FotosArtProductos/P150860.jpg>>. Acessado em: 02 Nov. 2017.

ISO, B.S. 4587: 2003 Adhesives-Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assemblies. British Standards Institution, 2003.

KIRPATRICK, A.J. Some Relations between Molecular Structure and Plasticizing Effect. Journal of Applied Physics. 11: 255–262. 1940;

KRAUSKOPF, L.G. How about alternatives to phthalate plasticizer. J. Vinyl Add. Tech., 9, 4, 159-171, 2003.

LUMAQUIN. Finura e Molienda. Catálogo de Produto, Disponível em: <http://www.lumaquin.com/productos/pdf/GRINDOMETRO_BYK.pdf>. Acesso em: 03 Nov. 2017.

MACHADO, J.C.V. Reologia e escoamento de fluidos. 1ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 258 p. 2002.

MACOSCO, C.W. Rheology Principles, Measurements and Applications, New York, Wiley -VCH, 1994.

MADALENO, E.; ROSA, D.S.; ZAWADZKI, S.F.; PEDROZO, T.H.; RAMOS, L.P. Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19, 4, 263-270, 2009.

MANCINI, S.D.; MATTOS, B.B.; PINTO, L.M.H.; SILVA, G.B.; RODOLFO Jr., A. PVC Flexível, Plastificantes e Novas Tendências. In: 5th International Workshop - Advances in Cleaner Production – Academic Work, 2015.

MANO, E.B. *Polímeros com Materiais de Engenharia*. São Paulo, Edgard Blucher, 1991.

MARFINATI, A.C.; TERENCE, M.C. Estudo comparativo entre misturadores tipo cowles e sigma e a interferência processual que desempenham na característica de aderência do plastisol. *Revista Mackenzie de Engenharia e Computação*, 14, 8-24, 2014.

MARFINATI, A.C. Estudo comparativo entre misturadores tipo cowles e sigma e a interferência processual que desempenham nas características de aderência, viscosidade e tixotropia do plastisol. 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2014.

MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.C.; NEVES, G.A. Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubatí, Paraíba, Brasil. In: *Anais do II Simpósio de Minerais industriais do Nordeste. Parte I - Bentonitas*. Campina Grande: CETEM/UFPE, 59-68, 2010.

RENAULT. METHODE D'ESSAI D41 1108/--G. Adhesifs Reistance en traction cisaillement (Methode des Cales). Normalisation Renault Automobiles / Renault V.I. Service 60201 Section Normes et Cahiers des Charges, 1999a.

RENAULT. METHODE D'ESSAI D39 1160/--C. Support en acier ou en aluminium preparation d'essais de produits sur plaque degreissage et regreissage. Normalisation Renault Automobiles / Renault V.I. / Service 65830, Section Normes et Cahiers de Charges, 1999b.

RENAULT. METHODE D'ESSAI 1545/--B. Produits de liaison, d'étancheite et de protection extensibilite. Normalisation Renault Automobiles, DMI / Service 65810, 2007.

RENAULT. METHODE D'ESSAI D45 1148/--E. Mastics et produits assimilés taux d'absorption d'eau et risques de corrosion. Normalisation Renault Automobiles, DMI / Service 65810, 2008a.

RENAULT. NORME 03-70-230/--E. Produits D'Etancheite Chaine Peinture. Normalisation Renault Automobiles DMI / Service 65810, 2008b.

RENAULT. METHODE D'ESSAI D47 1165/--L. Plastiques, produits appliqués sur caisse en blanc ou revetue de peinture vieillissement accéléré. Normalisation Renault Automobiles, RE-DS / Service 67210, 2010.

NASCIMENTO, C.R. Ensaios em Reômetro Rotacional Tipo Cilindros Coaxiais. In: Sampaio, J.A.; França, S.C.A.; Braga, P.F.A. (Org.). Tratamento de Minérios - Práticas Laboratoriais. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1, 425-447, 2007.

NASS, L.I.; HEIBERGER, C.A. (Eds.). Encyclopedia of PVC: Conversion and fabrication Processes. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1997.

NEVES, E.G. Estudo para adesão de dispersões coloidais vinílicas em substratos metálicos tratados. Monografia (Conclusão do Curso de Química) - Faculdade de Ciências Biológicas, Exatas e Experimentais; Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo. 55p. 2002.

PAKAYA, F.; ARDHYANANTA, H.; WICAKSONO, S.T. Mechanical Properties and Thermal Stability of Epoxy/RTV Silicone Rubber. IPTEK The Journal for Technology and Science, v. 28, n. 1, p. 7-14, 2017.

PEREIRA, F.A.R. Escoamento laminar de líquidos não-newtonianos em seções anulares: estudos de CFD e abordagem experimental. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

PERITO, E.D. Estudo de plastificantes alternativos ao dioctilftalato (DOP) para um composto de poli(cloreto de vinila) (PVC). 2011. 96p. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

PAPAKONSTANTINO, V.; PAPASPYRIDES, C.D. Plasticizer Migration from Plasticized into Unplasticized Poly (Vinyl Chloride). *Journal of Vinyl*, 16, 4, 192-196, 1994.

QNINT, 2017. Disponível em: <http://qnint.s bq.org.br/s bq_uploads/layers/imagem3303.png>. Acessado em: 06 Dez. 2017.

RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. Ed. Artliber, 2000.

RODOLFO Jr., A., NUNES, L.R., ORMANJI, W. Tecnologia do PVC. São Paulo: Pró Editores Associados, 2002.

RODOLFO JR., A.; NUNES, L.R.; ORMANJI, W. Tecnologia do PVC. 2 ed. São Paulo: Pró Editores Associados, 2006.

SALMAN, K.D. Uma visão geral dos plastificantes utilizados no PVC: Aspectos técnicos. S.l., s.n., 53p., 1998.

SARVETNICK, H.A. Polyvinyl Chloride. New York: R.E. Krieger Pub. Co, 255 p. 1977.

SOUZA, M.A. Preparation of organoclays appropriated and development of plasticized PVC nanocomposites. 2009. 220 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

SOLUÇÕES INDUSTRIAIS, 2017. Disponível em: <www.solucoesindustriais.com.br/images/produtos/imagens_10106/p_d ispersor-tipo-cowles-20.jpg>. Acessado em: 02 Mar. 2017.

STARK, T.D.; CHOI, H.; DIEBEL, P.W. Plasticizer Molecular Weight and Plasticizer Retention in PVC Geomembranes. In: 57th Canadian Geotechnical Conference, 2004.

THOMAS SCIENTIFIC, 2017. Disponível em: <www.thomassci.com/_resources/_global/media/resized/00044/ihwx.98f37060-0259-4c4a-87f4-f956fc4542b3.500.500.jpg>. Acessado em: 02 Mar. 2017.

TITOW, W.V. PVC plastics properties, processing and applications. Elsevier Science Publishers Ltd., 902p., 1990.

TITOW, W.V. PVC technology. 4th. Ed. Elsevier Applied Science, 1233p., 1984.

TOFFOLI, S.M.; VALERA, T.S.; YOSHIGA, A.; RIBEIRO, A.P.; VALENZUELA-DIAZ, F.R. Utilização de filitos como carga em plastisol de PVC. In: 14^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. pp. 49701-49709. 2000.

VAN KREVELEN, D.W. Properties of Polymers. Ed. Elsevier, 1990.

WICKSON, E.J. (Ed.) Handbook of polyvinyl chloride formulating. New York: John Wiley & Sons, 935p. 1993.

WILSON, A.S. Plasticisers Principles and Practice. The Institute of Materials, Cambridge, 316p. 1995.

YALCIN, B. Hollow Glass Microspheres in Plastics. In: Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds, 201-213, 2015.

YOSHIGA, A. Uso de resíduos de PVC na obtenção de plastisol (pasta vinílica). Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2000.

YOSHIGA, A.; TOFFOLI, S.M.; WIEBECK, H. Estudo do Composto PVC Reciclado/CaCO₃ em Pastas Vinílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 14, 3, 134-141, 2004.