



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ADESIVOS TERMOFUNDÍVEIS: CORRELAÇÃO DA NATUREZA
QUÍMICA COM SUAS PROPRIEDADES ADESIVA, REOLÓGICA E
TÉRMICA**

RENATA FIALHO ROCHA FREITAS
QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Janeiro, 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ADESIVOS TERMOFUNDÍVEIS: CORRELAÇÃO DA NATUREZA QUÍMICA COM SUAS PROPRIEDADES ADESIVA, REOLÓGICA E TÉRMICA

RENATA FIALHO ROCHA FREITAS

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF(a). Dr(a). ROSANE LIGABUE

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. MARCUS SEFERIN

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Janeiro, 2016**

*O que sabemos é uma gota, o que
não sabemos é um oceano.
(Isaac Newton)*

DEDICATÓRIA

Ao Allan e aos meus pais por todo incentivo e amor; e a mais nova integrante da família, Alana, que me acompanha na barriga nestes últimos 4 meses, e já é fonte inspiradora para novos desafios.

AGRADECIMENTOS

Ao Allan, meu marido, pelo incentivo. Sempre falando as coisas certas nas horas certas e pelo grande carinho e amor.

Aos meus pais que sempre se esforçaram ao máximo por mim e estão sempre ao meu lado e ao meu irmão, Beto.

À professora Rosane por sempre acreditar no meu potencial, me incentivando e orientando. Ao professor Marcus Seferin pelas grandes ideias sugeridas e os desafios propostos.

À Cátia e César pelo apoio, ajuda e discussões dos resultados de todo o projeto de pesquisa.

À Angélica e ao Rafael pela ajuda nos testes e caracterizações deste trabalho.

Aos colegas da Killing do Lab. de Análises, Polímeros e Adesivos pela disposição sempre que precisei e atenção.

Às minhas amigas Vanusca, Tati, Manu, Aline e Vivi pela amizade e companheirismo.

Aos colegas do Lab. de Organometálicos da PUC pelo apoio e amizade.

À Killing pela oportunidade de realizar este trabalho e pela vasta experiência que estou adquirindo.

A PUCRS, especialmente à Faculdade de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, pela realização do doutorado.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- FREITAS, R. F. R.; S. EINLOFT ; SEFERIN, M. ; LIGABUE, R. . Evaluation of dimer fatty acid composition in thermal and mechanical properties of hot melt polyamide. In: EURADH European Adhesion Conference, 2014, Alicante.

- FREITAS, R. F. R.; DUCZINSKI, R. B.; EINLOFT, S.; SEFERIN, M.; LIGABUE, R. A. Avaliação da reologia e morfologia de poliuretanos termoplásticos. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal.

- FREITAS, R. F. R.; KLEIN, C.; PEREIRA, M.P. ; DUCZINSKI, R.B. ; EINLOFT, S. ; SEFERIN, M. ; LIGABUE, R. . Lower purity dimer acid based polyamides used as hot melt adhesives: synthesis and properties. Journal of Adhesion Science and Technology, v. 1, p. 1-13, 2015.

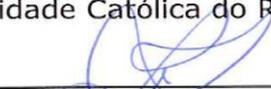


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ADESIVOS TERMOFUNDÍVEIS: CORRELAÇÃO DA NATUREZA QUÍMICA COM SUAS PROPRIEDADES ADESIVAS, REOLÓGICAS E TÉRMICAS

CANDIDATA: RENATA FIALHO ROCHA FREITAS

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

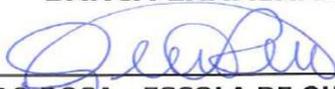


DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA



DR. MARCUS SEFERIN - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DR. GILBER RICARDO ROSA - ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS - FURG



**DR. VALDIR SOLDI - DO PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - UFSC**



DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materials@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| DEDICATÓRIA | 4 |
| AGRADECIMENTOS | 5 |
| PRODUÇÃO CIENTÍFICA | 6 |
| SUMÁRIO | 8 |
| LISTA DE FIGURAS | 10 |
| LISTA DE TABELAS | 14 |
| LISTA DE QUADROS | 15 |
| LISTA DE SÍMBOLOS | 16 |
| LISTA DE SIGLAS | 17 |
| RESUMO | 18 |
| ABSTRACT | 19 |
| 1. INTRODUÇÃO | 20 |
| 2. OBJETIVOS | 24 |
| 2.1. Objetivos Específicos | 24 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 25 |
| 3.1. Adesivos termofundíveis | 25 |
| 3.1.1. Poliamida..... | 27 |
| 3.1.2. Poliuretano | 28 |
| 3.1.3. Poli(etileno-co-acetato de vinila) | 30 |
| 3.1.3.1. Resinas taquificantes | 31 |
| 3.1.3.2. Ceras | 33 |
| 3.1.4. Borrachas | 33 |
| 3.1.5. Poliolefinas | 34 |
| 3.2. Teorias de adesão | 35 |
| 3.2.1. Teoria de adsorção..... | 35 |
| 3.2.2. Teoria eletrostática | 35 |
| 3.2.3. Teoria de ancoragem mecânica | 36 |
| 3.2.4. Teoria de ligação química | 37 |
| 3.2.5. Teoria de camadas fracamente ligadas | 37 |
| 3.3. Termodinâmica da teoria de adesão | 38 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.1. Energia livre de superfície e trabalho de adesão e coesão | 38 |
| 3.3.2. Efeito da reologia na adesão | 42 |
| 3.4. Interação entre adesivo e substrato | 44 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 47 |
| 4.1. Materiais | 47 |
| 4.2. Métodos | 48 |
| 4.2.1. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 48 |
| 4.2.2. Caracterização das propriedades térmicas dos adesivos termofundíveis . | 48 |
| 4.2.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 48 |
| 4.2.2.2. Análise Termodinâmico Mecânica (DMTA) | 48 |
| 4.2.3. Caracterização do comportamento reológico dos adesivos termofundíveis | 49 |
| 4.2.4. Caracterização do comportamento de adesão dos adesivos termofundíveis | 49 |
| 4.2.4.1. Ensaio de Adesão..... | 49 |
| 4.2.4.2. Determinação do ângulo de contato | 51 |
| 4.2.5. Caracterização da morfologia dos adesivos termofundíveis e dos substratos | 52 |
| 4.2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 52 |
| 4.2.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA) | 52 |
| 4.2.5.3. Rugosidade | 52 |
| 4.2.6. Caracterização dos adesivos de poliuretano | 52 |
| 4.2.6.1. Difração de raio-X..... | 52 |
| 4.2.6.2. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN- ¹ H) | 53 |
| 4.2.6.3. Microscopia de Força Atômica (AFM) | 53 |
| 4.2.6.4. Cromatografia por permação em gel (GPC) | 53 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 55 |
| 5.1. Caracterização dos adesivos..... | 55 |
| 5.1.1. Caracterização dos adesivos de poliuretano | 61 |
| 5.2. Caracterização dos substratos | 72 |
| 5.3. Avaliação da colagem dos substratos | 80 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 91 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 93 |
| ANEXOs..... | 102 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. (a) Consumo global e (b) Segmentos de consumo dos adesivos termofundíveis | 21 |
| Figura 3.1. Curva de resfriamento de um adesivo termofundível típico. | 26 |
| Figura 3.2. Reação de policondensação para obtenção da poliamida. | 27 |
| Figura 3.3. Ligação de hidrogênio entre cadeias e substrato. | 28 |
| Figura 3.4. Reação de poliadição para obtenção de poliuretano. | 28 |
| Figura 3.5. Modelo da representação da esferulita de poliuretano. (adaptação: Aneja e Wilkes 2003)..... | 29 |
| Figura 3.6. Polimerização de adição para obtenção do poli(etileno-co-acetato de vinila)..... | 30 |
| Figura 3.7. Análise dinâmico-mecânica de blendas de EVA com breu. | 30 |
| Figura 3.8. Estruturas dos ácidos presentes na resina de breu. | 31 |
| Figura 3.9. Composição monomérica da resina hidrocarbônica C5. | 32 |
| Figura 3.10. Composição monomérica da resina hidrocarbônica C9. | 32 |
| Figura 3.11. Microscopia eletrônica de transmissão: (a) SIS 0% resina; (b) SIS 10% resina; (c) SIS 30% resina e (d) SIS 50% resina. | 34 |
| Figura 3.12. Interação eletrostática entre interface de polímero e metal (adaptação: Baldan, 2012) | 36 |
| Figura 3.13. Ilustração de ancoragem mecânica entre duas superfícies (adaptação: Awaja <i>et al.</i> , 2009) | 36 |
| Figura 3.14. Representação do acoplamento do silano no substrato e interação com material orgânico (adaptação: Moon <i>et al.</i> , 2005) | 37 |
| Figura 3.15. Representação de camadas fracamente ligadas: 1 – bolhas de ar; 2 e 3 – impurezas na interface; 4 a 7 – reações fracas na interface (adaptação: Baldan, 2012) | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.16. Gota de um líquido em estado de equilíbrio com superfície sólida (adaptação: Baldan, 2012) | 39 |
| Figura 3.17. Aproximação de Owens-Wendt para componente polar e dispersiva (adaptação: Baldan, 2012). | 40 |
| Figura 3.18. Relação do módulo complexo G^* e trabalho de adesão (adaptação: Tan e Guo, 2013). | 42 |
| Figura 3.19. Análise reológica do adesivo e substratos colados com diferentes espessuras de adesivos: (a) módulo de armazenamento e (b) $\tan \delta$ (adaptação: Causse <i>et al.</i> , 2013). | 43 |
| Figura 3.20. Módulo de perda de adesivo de <i>tack</i> permanente em função da frequência (fonte: Hu e Puwar, 2013). | 44 |
| Figura 3.21. Ruptura da colagem. | 45 |
| Figura 3.22. Força de descolagem das poliamidas com diferentes têxteis (fonte: Chung e Kim, 2012). | 45 |
| Figura 4.1. Dimensões do corpo-de-prova para o ensaio de adesão. | 50 |
| Figura 4.2. Pistola de aplicação dos adesivos PA e EVA. | 50 |
| Figura 4.3. Máquina de rolo para aplicação dos adesivos HMPSA 1 e HMPSA 2. | 50 |
| Figura 4.4. Prensa quente para colagem dos adesivos PU A, PU B e PU C. | 51 |
| Figura 4.5. Fluxograma da caracterização dos adesivos. | 54 |
| Figura 4.6. Fluxograma da caracterização dos substratos. | 54 |
| Figura 5.1. Espectro de infravermelho da PA. | 56 |
| Figura 5.2. Espectro de infravermelho do EVA. | 56 |
| Figura 5.3. Espectro de infravermelho do HMPSA 1. | 57 |
| Figura 5.4. Espectro de infravermelho do HMPSA 2. | 58 |
| Figura 5.5. Curvas de DSC da PA e EVA. | 59 |
| Figura 5.6. Curvas de DSC do HMPSA 1 e HMPSA 2. | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.7. Módulo de armazenamento em função da temperatura dos adesivos termofundíveis. | 60 |
| Figura 5.8. Espectros de infravermelho dos PU A, PU B e PU C | 62 |
| Figura 5.9. Espectro de infravermelho do PU S. | 62 |
| Figura 5.10. Espectros de RMN-H dos PU A, PU B e PU C. | 64 |
| Figura 5.11. Difração de raio-X do PU A, PU B e PU C. | 65 |
| Figura 5.12. Curvas de DSC do PU A, PUB, PU C e PU S: (a) ciclo de resfriamento; (b) segundo ciclo de aquecimento. | 66 |
| Figura 5.13. Módulo de armazenamento em função da temperatura dos poliuretanos. | 68 |
| Figura 5.14. Tan δ em função da temperatura dos poliuretanos. | 68 |
| Figura 5.15. Micrografias de AFM. (a) PU A topografia, (b) PU A adesão, (c) PU B topografia, (d) PU B adesão, (e) PU C topografia. | 70 |
| Figura 5.16. Simulação computacional da morfologia das microfases dos poliuretanos com MPDI e poliureia com MPDI. (a) segmentos rígidos e flexíveis (b) segmentos rígidos (vermelho: segmentos flexíveis de PTMO; azul e verde: segmentos rígidos de uretano e ureia). (Adaptado: Sami <i>et al.</i> , 2014) | 71 |
| Figura 5.17. Micrografias de AFM: (a) PU A deformado - topografia, (b) PU A deformado - adesão, (c) PU B deformado - topografia, (d) PU B deformado - adesão. | 72 |
| Figura 5.18. Espectro de infravermelho do PVC. | 73 |
| Figura 5.19. Espectro de infravermelho do laminado sintético. | 73 |
| Figura 5.20. Espectro de infravermelho do couro. | 74 |
| Figura 5.21. Espectro de infravermelho do TPU. | 74 |
| Figura 5.22. Espectro de infravermelho do TR não tratado e TR tratado. | 75 |
| Figura 5.23. Esquema reacional do ácido tricloroisocianúrico com o copolímero de estireno-butadieno. (Adaptação: Yin <i>et al.</i> , 2012) | 76 |

- Figura 5.24. Micrografias da superfície do (a) TR em 5000x; (b) TR tratado em 5000x; (c) TR em 10000x; (d) TR tratado em 10000x; (e) EDS do TR; (f) EDS do TR tratado.77
- Figura 5.25. Micrografias da superfície da seção transversal do (a) couro em 100x; (b) couro em 1000x; (c) laminado sintético em 100x; (d) laminado sintético em 1000x.....78
- Figura 5.26. Micrografias da superfície da seção transversal do (a) PVC; (b) TPU; (c) TR; (d) TR tratado.....79
- Figura 5.27. Representação das possíveis falhas da descolagem (Fonte: Ebnesajjad e Ebnesajjad, 2014).81
- Figura 5.28. Micrografias da superfície da seção transversal da colagem (a) PVC x couro com HMPSA 1; (b) PVC x laminado sintético com HMPSA 1; (c) PVC x couro com HMPSA 2; (d) PVC x laminado sintético com HMPSA 2.....83
- Figura 5.29. Micrografias da superfície da seção transversal da colagem (a) PVC x couro com PU A; (b) PVC x laminado sintético com PU A; (c) PVC x couro com PU B; (d) PVC x laminado sintético com PU B; (e) PVC x couro com PU C; (f) PVC x laminado sintético com PU C; (g) PVC x couro com PU S; (h) PVC x laminado sintético com PU S.84
- Figura 5.30. Micrografias da superfície da seção transversal da colagem (a) TPU x couro com HMPSA 1; (b) TPU x laminado sintético com HMPSA 1; (c) TPU x couro com HMPSA 2; (d) TPU x laminado sintético com HMPSA 2.....87
- Figura 5.31. Resultados de colagem dos adesivos a base de poliuretano.88
- Figura 5.32. Representação da interação entre os adesivos e substratos.89

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1. Tipos de adesivos termofundíveis e suas temperaturas de aplicação. ... | 26 |
| Tabela 3.2. Componentes polar e dispersiva de alguns líquidos. | 40 |
| Tabela 5.1. Valores de ângulos de contato e componentes polar e dispersiva dos adesivos. | 61 |
| Tabela 5.2. Dados da altura dos sinais 2,25 e 3,81 ppm ($H_{2,25}$ e $H_{3,81}$) e integral ($I_{2,25}$ e $I_{3,81}$). | 64 |
| Tabela 5.3. Peso molecular dos poliuretanos. | 69 |
| Tabela 5.4. Componentes polar e dispersiva dos substratos. | 76 |
| Tabela 5.5. Rugosidade média (R_a) dos substratos. | 80 |
| Tabela 5.6. Trabalho de adesão (mJ/m^2) entre os adesivos e substratos. | 80 |
| Tabela 5.7. Trabalho de coesão (mJ/m^2) dos adesivos. | 81 |
| Tabela 5.8. Resultados e aspectos do ensaio de adesão com substrato de PVC (N/cm). | 82 |
| Tabela 5.9. Resultados e aspectos do ensaio de adesão com substrato de TR (N/cm). | 85 |
| Tabela 5.10. Componentes polar e dispersiva dos substratos de TR após a colagem com o PU B e PU C. | 86 |
| Tabela 5.11. Resultados e aspectos do ensaio de adesão com substrato de TPU (N/cm). | 86 |
| Tabela 5.12. Dados da análise dinâmico mecânica em 15 Hz. | 89 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 4.1. Adesivos termofundíveis comerciais. | 47 |
|--|----|

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|---------------|---|-------------------|
| T_f | Temperatura de fusão | °C |
| T_c | Temperatura de cristalização | °C |
| T_g | Temperatura de transição vítrea | °C |
| Θ | Teta | ° |
| ΔH_f | Entalpia de fusão | J/g |
| ΔH_c | Entalpia de cristalização | J/g |
| δ | Delta | |
| W_a | Trabalho de adesão | mJ/m ² |
| W_c | Trabalho de coesão | mJ/m ² |
| G^s | Energia livre de superfície | mJ/m ² |
| γ | Tensão superficial | mJ/m ² |
| γ_s | Tensão superficial do sólido | mJ/m ² |
| γ_s^d | Tensão superficial dispersiva do sólido | mJ/m ² |
| γ_s^p | Tensão superficial polar do sólido | mJ/m ² |
| γ_l | Tensão superficial do líquido | mJ/m ² |
| γ_l^d | Tensão superficial dispersiva do líquido | mJ/m ² |
| γ_l^p | Tensão superficial polar do líquido | mJ/m ² |
| γ_{ls} | Tensão superficial entre líquido e sólido | mJ/m ² |
| G' | Módulo de armazenamento por cisalhamento | Pa |
| G'' | Módulo de perda por cisalhamento | Pa |
| G^* | Módulo complexo por cisalhamento | Pa |
| E' | Módulo de armazenamento por tensão | Pa |
| E'' | Módulo de perda por tensão | Pa |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|---------------------|--|
| PA | Poliamida |
| PU | Poliuretano |
| EVA | Poli(etileno-co-acetato de vinila) |
| SIS | Copolímero de estireno-isopreno-estireno |
| SBS | Copolímero de estireno-butadieno-estireno |
| TPU | Poliuretano termoplástico |
| PVC | Policloreto de vinila |
| TR | Borracha termoplástica, do inglês <i>Thermoplastic Rubber</i> |
| HMPA | Adesivo de <i>tack</i> permanente, do inglês <i>Hot melt pressure sensitive adhesive</i> |
| EBA | Poli(etileno-co-acrilato de butila) |
| AFM | Microscopia de Força Atômica, do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i> |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| RMN- ¹ H | Ressonância Magnética Nuclear de Próton |
| GPC | Cromatografia de Permeação em Gel, do inglês <i>Gel Permeation Chromatography</i> |

RESUMO

FREITAS, Renata Fialho Rocha. **Adesivos termofundíveis: correlação da natureza química com suas propriedades adesiva, reológica e térmica**. Porto Alegre. 2015. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os adesivos termofundíveis apresentam a vantagem de não liberarem compostos orgânicos voláteis como os adesivos base solvente, por isto o consumo destes adesivos vem aumentando nos últimos anos. A aplicação destes adesivos abrange diversos tipos de áreas como embalagens, calçados, moveleiro, entre outros. Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a adesão e a interação de adesivos termofundíveis de diferentes naturezas químicas (poliamida, poliuretano, EVA, HMPSA a base de borracha e poliolefina) com diferentes substratos (TPU, PVC, TR, laminado sintético e couro). Para avaliar a interação adesivo-substrato bem como caracterizar adesivos e substratos foram utilizadas as técnicas: reologia, análise de ângulo de contato, FTIR, DRX, análise de rugosidade, RMN-¹H, MEV, AFM, DSC, GPC e DMTA. Através da determinação da energia superficial e das componentes polares e dispersivas dos adesivos e substratos, foi possível calcular trabalho de adesão e comparar com o desempenho de colagem. A partir disto, foi possível verificar que os adesivos de poliuretano apresentaram melhor desempenho de colagem que os demais adesivos. Entre os adesivos de poliuretano verificou-se que os poliuretanos que apresentam maior trabalho de coesão e de adesão com o substrato e que dissipam menos energia tende a obter melhor desempenho de colagem, este resultado esta associado à razão entre os segmentos flexíveis e rígidos dos poliuretanos.

Palavras-Chaves: adesivos termofundíveis, adesão, reologia, ângulo de contato.

ABSTRACT

FREITAS, Renata Fialho Rocha. **Hot melt adhesives: correlation of chemical nature with adhesion, rheological and thermal properties.** Porto Alegre. 2015. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Hot melt adhesives have the advantage that doesn't liberate volatile organic compounds as solvent borne adhesives, and the consumption of these adhesives is growing up. The application of these adhesives covers various areas as packages, shoes, furniture and others. Thus, this study aims to evaluate the hot melt adhesion and interaction of different chemical natures (polyamide, polyurethane, EVA, HMPSA basis of rubber and polyolefin) with different substrates (TPU, PVC, TR, synthetic leather and leather). To evaluate the interaction between adhesive-substrate and to characterize adhesives and substrates were used the techniques: rheology, contact angle, FTIR, DRX, roughness analysis, NMR-¹H, SEM, AFM, DSC, GPC and DMTA. Through determining the surface energy and the dispersive and polar components of adhesives and substrates by contact angle, it was possible to calculate work of adhesion and compare with the bonding performance. From this, it was observed that polyurethane adhesives showed better bonding performance than other adhesives. Between polyurethanes adhesives has been found that polyurethanes with higher work of cohesion, work of adhesion and dissipate less energy tend to promote better bonding performance, this result is associated with the ratio between soft and hard segments of polyurethanes.

Key-words: Hot melt adhesives, adhesion, rheology, contact angle.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o uso de diferentes materiais é uma realidade em diversos segmentos como embalagens, automobilístico, civil, calçadista, mobiliário, entre outros. Em muitos deles é necessário o uso de adesivo para a junção de dois materiais. Em especial na área calçadista, os adesivos mais utilizados são de base polimérica e podem ser apresentados como soluções (solventes orgânicos), dispersões aquosas ou sólidos (100% sólidos), estes últimos chamados termofundíveis. Os adesivos baseados em solventes orgânicos liberam compostos orgânicos voláteis (COV) que são prejudiciais ao meio ambiente e ao ser humano. Além disso, uma regulamentação da União Europeia conhecida como REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) foi implementada visando a proteção da saúde do ser humano e do meio ambiente incluindo desde alguns solventes orgânicos proibidos aos metais pesados, plastificantes, corantes, tensoativos não biodegradáveis, entre outros (ECHA, 2016; Tolls *et al.*, 2015). Desta forma, vem crescendo a utilização de adesivos termofundíveis e estes podem ser à base de poliéster, poliamida, poli(etileno-coacetato de vinila) (EVA), borracha, poliolefina, poliuretano, entre outros (Cui *et al.*, 2002; Park e Kim, 2003; Chung e Kim, 2012; Chabert *et al.*, 2010).

De acordo com Khairullin (2013), os adesivos termofundíveis compreendem de 15 a 21% do volume global de consumo de adesivos e estima-se que esse volume aumente para 30% até 2030. A América do Norte e Ásia são os maiores consumidores de adesivos termofundíveis como mostra a Figura 1.1 a. A área de maior consumo dos adesivos termofundíveis é o ramo de embalagens com 32% do volume de consumo, seguida pelo segmento de bens de uso único (higiene sanitária e materiais médicos) com 23% e os adesivos termofundíveis sensíveis a pressão (HMPSA, sigla do inglês *hot melt pressure sensitive adhesives*) para produção de fitas adesivas com 16%, Figura 1.1 b.

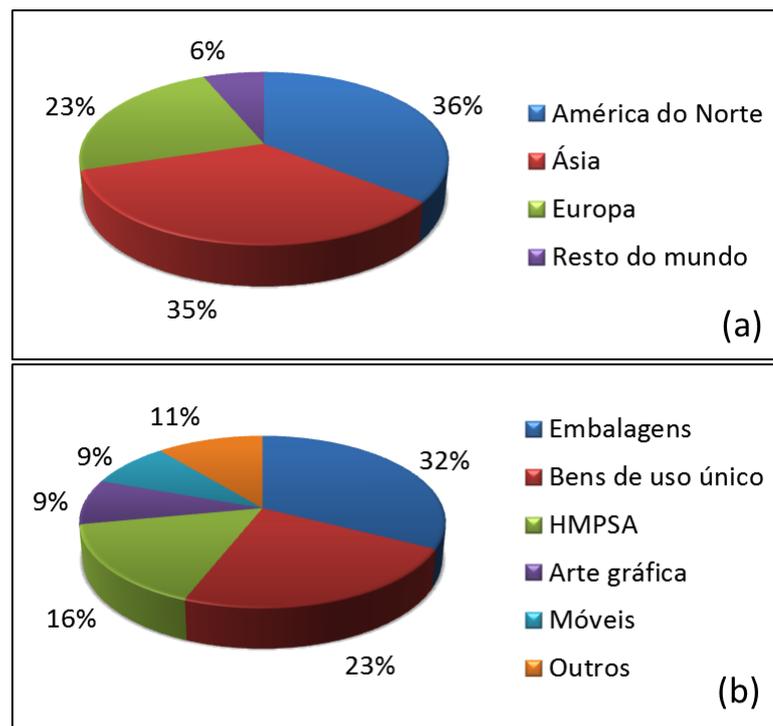


Figura 1.1. (a) Consumo global e (b) Segmentos de consumo dos adesivos termofundíveis

Fonte: Khairullin, 2013.

Devido à grande aplicação destes materiais na atualidade e a busca por melhorias nas suas propriedades, principalmente a propriedade de adesão muitos estudos tem sido realizados com relação à síntese e avaliação das propriedades, mas praticamente nenhum estudo tem sido relatado sobre a correlação do processo de adesão com as suas propriedades, sobretudo reológicas. O fenômeno da adesão entre duas superfícies ocorre via ligações intermoleculares ou interatômicas. Existem várias teorias que buscam explicar as interações entre adesivo e substrato, dentre elas: adsorção, eletrostática, difusão, ancoragem, ligação química e camadas fracamente ligadas (Awaja *et al.*, 2009; Baldan, 2012).

A teoria de adsorção ou termodinâmica, como também é conhecida, avalia a interação do adesivo e substrato pelas polaridades dos mesmos. A polaridade pode ser avaliada pelo ensaio de ângulo de contato, analisando a interação da gota de um líquido de alta polaridade e outro de baixa polaridade. A partir disso, pela aproximação de Owens-Wendt é possível definir as componentes polares e dispersivas dos materiais e assim calcular o trabalho de adesão (Baldan, 2012).

A reologia dos adesivos é outro fator que também influencia na adesão, mas ainda hoje tem-se poucos estudos para os adesivos termofundíveis. Um destes estudos são para os adesivos de *tack* permanente (*tack* é a propriedade que indica que um filme apresenta pegajosidade), os HMPSA utilizados em fitas adesivas – onde foi desenvolvido um modelo reológico para avaliação de *tack* e desempenho de colagem (Sun, Li e Liu, 2013; Mazzeo, 2002).

Devido aos interesses no ramo da indústria aeroespacial e automotiva, os mecanismos de adesão e a interação entre os adesivos e substratos vêm sendo estudado desde a década de 50. Os adesivos que compreendem estes segmentos são conhecidos como adesivos estruturais, geralmente a base de epóxi e os substratos são comumente metais, vidro e polimetacrilato de metila (Brockmann, *et al.* 1986; Bella *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2010).

Substratos poliméricos são materiais de baixa energia superficial e suas interações com os adesivos foram alvo de poucos estudos até o momento. Em alguns substratos, como SBR (copolímero de estireno e butadieno) e poliolefinas (polipropileno, polietileno e poli(etileno-co-acetato de vinila)), a componente polar é quase nula. Nestes casos, é realizado um tratamento na superfície dos substratos para aumentar a componente polar e assegurar uma melhor molhabilidade e adesão do adesivo (Comyn, 1992; Romero-Sanchez *et al.*, 2001).

De acordo com o cenário de crescimento do consumo de adesivos termofundíveis e dos poucos estudos da interação dos adesivos com substratos poliméricos voltados para área calçadista, este trabalho de tese contribui no aprofundamento do conhecimento sobre o tema adesão e a interação de adesivos termofundíveis com diferentes naturezas químicas a base de poliamida, poliuretano, borracha, poliolefina e poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) com diferentes substratos: couro, laminado sintético, policloreto de vinila (PVC), poliuretano termoplástico (TPU) e borracha termoplástica (TR). Desta forma pretende-se estabelecer uma correlação entre as propriedades adesivas e de composição com as características de superfície dos substratos bem como, aplicar modelos de adesão e a falha de adesão dos adesivos estudados.

Neste trabalho será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os adesivos termofundíveis e teorias de adesão, seguida dos materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento e caracterização. Logo após será realizada a apresentação e discussão dos resultados, iniciando pela caracterização dos adesivos termofundíveis e dos substratos. Para os adesivos termofundíveis a base de poliuretano foi realizada uma caracterização mais aprofundada para diferenciar as características térmicas e químicas dos três adesivos de mesma natureza. Após as caracterizações, serão apresentados os resultados do ensaio de adesão e discussão baseado no trabalho de adesão, trabalho de coesão e aspectos microscópicos observados.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a adesão e a interação de adesivos termofundíveis de diferentes naturezas químicas com diferentes substratos poliméricos.

2.1. Objetivos Específicos

No contexto deste trabalho os objetivos específicos são:

- Avaliar o efeito da natureza química dos adesivos termofundíveis a base de poliamida, poliuretano, EVA, HMPSA a base de borracha e poliolefina no comportamento da adesão com diferentes substratos (couro, laminado sintético, TR, PVC e TPU);

- Avaliar a diferença química, térmica, reológica e adesão dos três adesivos termofundíveis a base de poliuretano (PU A, PU B e PU C);

- Correlacionar o comportamento reológico com as propriedades de coesão e térmicas dos adesivos;

- Avaliar o trabalho de adesão dos adesivos termofundíveis aos substratos e relacionar com o ensaio prático de desempenho de colagem.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Adesivos termofundíveis

Adesivos termofundíveis são polímeros termoplásticos que são aplicados no estado fundido e ativam uma força coesiva quando resfriados, ou seja, quando solidificados. Este tipo de adesivo apresenta uma vantagem em relação aos adesivos base solvente, pois não liberam compostos orgânicos voláteis (COV) prejudiciais ao meio ambiente e ao ser humano (Special Chem, 2011; Cui *et al.*, 2002; Park e Kim, 2003; Chung e Kim, 2012; Chabert *et al.*, 2010).

As duas propriedades físicas mais importantes para esta aplicação são temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) do material polimérico. A temperatura de transição vítrea deve ser inferior à temperatura ambiente para o polímero não trincar quando os substratos sofrerem deformações. A temperatura de fusão deve ser relativamente baixa (abaixo de 200°C) para não ocorrer a degradação do polímero ou a deformação do substrato quando da sua aplicação (Special Chem, 2011; Chung e Kim, 2012; Chabert *et al.*, 2010).

Os adesivos termofundíveis também devem ter uma viscosidade relativamente baixa no estado fundido para conferir molhabilidade ao substrato. Além disso, sua cristalização deve ser lenta o suficiente para permitir que haja tempo entre a aplicação do adesivo no substrato e a colagem com a outra superfície sem prejuízo para o desempenho do adesivo (Kadam e Mhaske, 2011), este tempo denomina-se tempo em aberto. A Figura 3.1 demonstra a faixa das transições térmicas que um polímero típico sofre e a faixa do tempo em aberto onde o mesmo encontra-se no estado líquido (Dahmane, 1996).

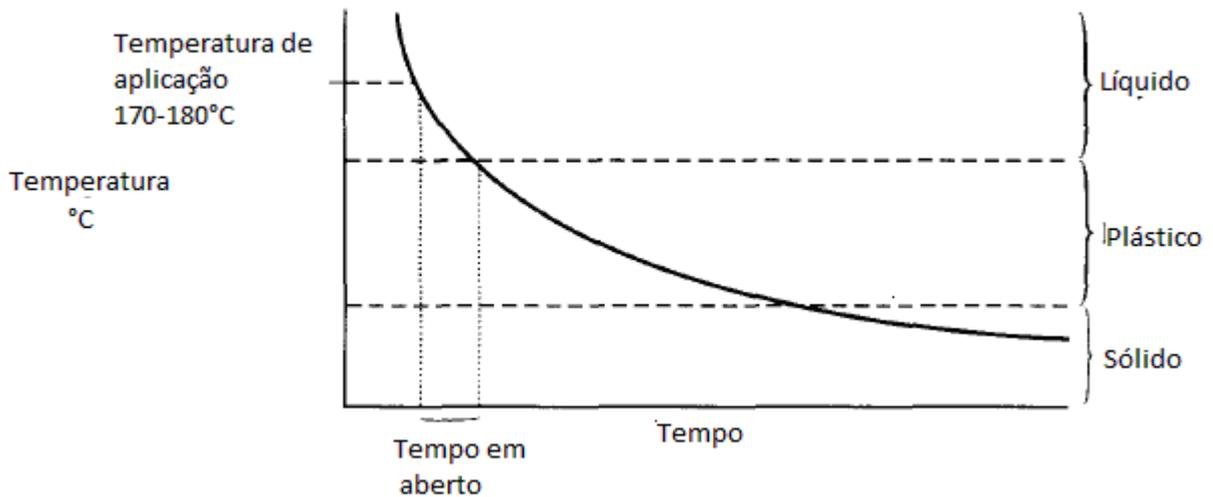


Figura 3.1. Curva de resfriamento de um adesivo termofundível típico.

Fonte: Dahmane, 1996.

As aplicações desses adesivos são diversas, dentre elas estão o uso em embalagens, encadernações, móveis, calçados e tecidos. Por isso, os formatos para abranger todos os maquinários também devem ser versáteis: filamentos, *pellets*, *saches*, escamas, entre outros. (Heidarian, Ghasem e Daud, 2006)

Dentre os polímeros utilizados em adesivos termofundíveis estão poliamida, poliéster, poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), copolímeros de estireno e butadieno (SBC, do inglês *styrene-butadiene copolymer*), entre outros, conforme descrito na Tabela 3.1 (Pengelly, Groves e Northage, 1998; Cui *et al.*, 2002; Park e Kim, 2003;).

Tabela 3.1. Tipos de adesivos termofundíveis e suas temperaturas de aplicação.

| Polímero | Temperatura de aplicação (°C) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Borracha termoplástica | 150 – 180 |
| EVA | 130 – 150 |
| EVA com resina | 160 – 180 |
| Poliamida | 180 – 200 |
| Poliéster | 230 – 240 |
| Poliuretano reativo | 120 |
| Borracha butílica | 180 – 195 |

Fonte: Pengelly, Groves e Northage, 1998.

A temperatura de aplicação pode variar bastante entre os tipos de polímeros (Tabela 3.1), pois o ponto de amolecimento (temperatura em que o polímero começa a amolecer) de cada polímero é muito distinto (Chabert *et al.*, 2010). Cada polímero também irá proporcionar características diferentes como desempenho de colagem, tempo em aberto, entre outras. Por exemplo, adesivos de *tack* permanente a base de SBC apresentam um longo tempo em aberto e baixo desempenho de colagem (Paul, 2002).

3.1.1. Poliamida

A poliamida usada como adesivo termofundível é formada por reação de policondensação entre diaminas e diácidos, conforme demonstrado na Figura 3.2.

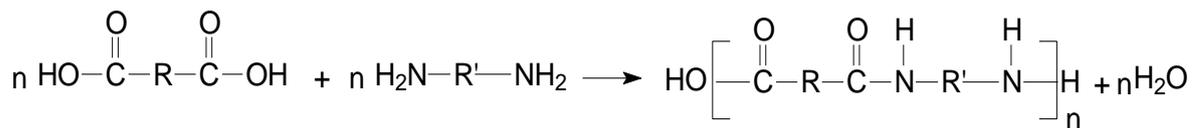


Figura 3.2. Reação de policondensação para obtenção da poliamida.

Poliamidas de baixo ponto de fusão (< 200°C) podem ser utilizadas como adesivos termofundíveis. Sua composição básica é ácido graxo dimerizado, diaminas secundárias e primárias e ácidos dicarboxílicos (Marchildon, 2011; Freitas *et al.*, 2015). O uso de ácido graxo dimerizado na formulação provoca a diminuição da cristalinidade e aumenta a faixa de temperatura de fusão da poliamida, o que é uma excelente propriedade para os adesivos termofundíveis (Hablott *et al.*, 2011).

A força adesiva da poliamida é superior comparada com os outros polímeros. Esta propriedade provém dos grupamentos altamente polares em sua estrutura, gerando ligações de hidrogênio entre as cadeias e também interagindo com o substrato. Devido a essas interações intermoleculares, é possível obter uma poliamida com baixa massa molecular (aproximadamente 15.000 g/mol) comparado com o EVA e SBC, sem perder as propriedades adesivas (Ghasen, Heidarian e Daud, 2007).

Frihart (2004) descreveu o uso de poliamidas para colagem de PVC mostrando as ligações de hidrogênio entre a poliamida e o substrato de PVC (Figura

3.3). A piperazina (diamina secundária), existente ao longo da cadeia da poliamida, interage via ligação de hidrogênio com a cadeia de PVC e com outras cadeias de poliamida. Para haver a interação entre cadeias é necessária a presença de aminas primárias alifáticas como a etilenodiamina.

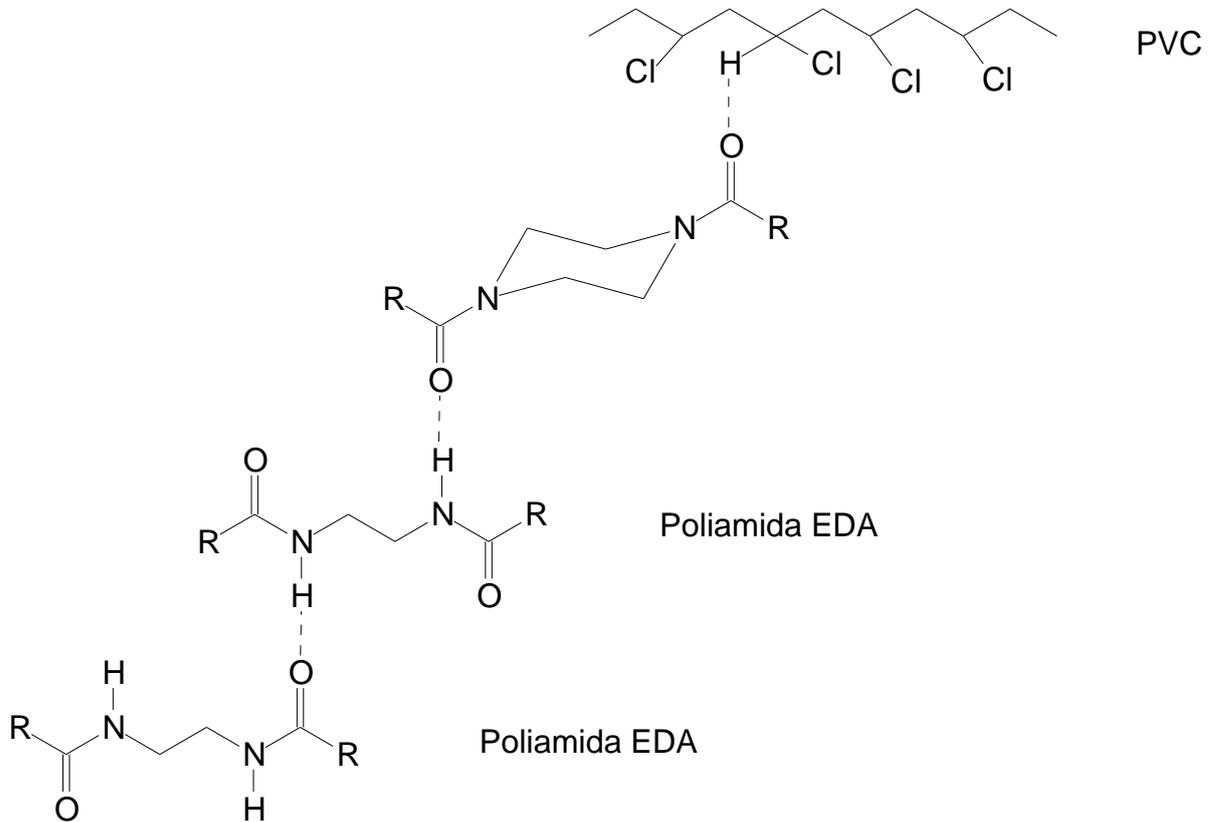


Figura 3.3. Ligação de hidrogênio entre cadeias e substrato.

Fonte: Frihart, 2004

3.1.2. Poliuretano

O poliuretano é formado pela reação entre diisocianatos e polióis, conforme mostra a Figura 3.4. A estrutura de um poliuretano é formada por segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos são gerados pela reação do isocianato e extensor de cadeia e os segmentos flexíveis consistem numa longa cadeia polimérica, referente ao polioliol (Sánchez-Adsuar, 2000).

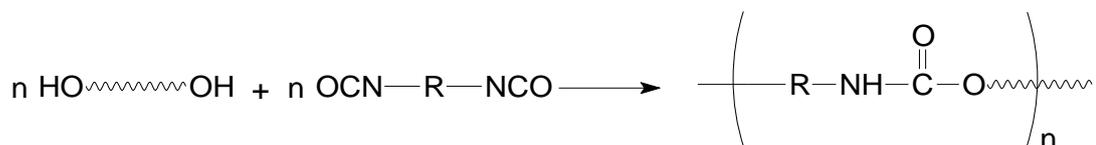


Figura 3.4. Reação de poliadição para obtenção de poliuretano.

A diferença de polaridades entre os segmentos rígidos e flexíveis produzem separações de fases, chamadas de microdomínios. Os domínios rígidos são constituídos dos segmentos rígidos interagindo um com os outros e são responsáveis pela rigidez e pelo alto ponto de fusão. Por outro lado, os domínios flexíveis são obtidos pela interação entre os segmentos flexíveis conferindo flexibilidade, propriedades elastoméricas e baixo ponto de fusão (Sonnenschein *et al.*, 2005; Sánchez-Adsuar, 2000).

É possível verificar a formação de cristais, chamados de esferulitas, por microscopias. Fernández e colaboradores avaliaram o formato destas esferulitas por microscopia polarizada em diferentes temperaturas de cristalização (130, 135, 140 e 145 °C). Em 130 e 135 °C verificaram a formação de esferulitas com textura anelar e a 140 e 145 °C com textura fibrilar e em todas as temperaturas exibem o formato similar a cruz de malta. Outro estudo apresentou um modelo da estrutura da esferulita (Figura 3.5), propondo que os segmentos rígidos estariam arranjados formando os domínios rígidos de forma perpendicular ao longo do eixo orientados pelo raio da esferulita. Além disto, o modelo mostra que pode haver interações físicas entre os domínios rígidos e isto pode ser mais pronunciado quando o teor de segmentos rígidos for maior (Aneja e Wilkes 2003).

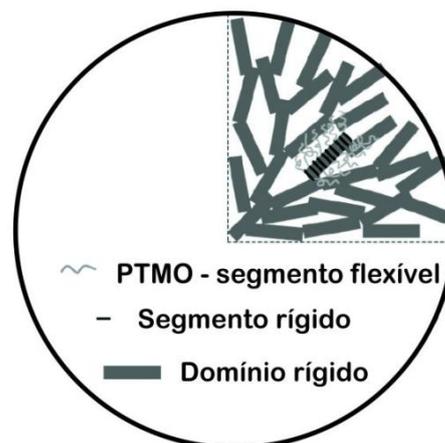


Figura 3.5. Modelo da representação da esferulita de poliuretano. (adaptação: Aneja e Wilkes 2003)

Os poliuretanos são comumente utilizados como adesivos base solvente, base água e mais recentemente como adesivo termofundível reativo, ou seja, contém grupos terminais de isocianato para curar com a umidade do ar (Cui *et al.*, 2002).

3.1.3. Poli(etileno-co-acetato de vinila)

O poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) é formado a partir de etileno e acetato de vinila por polimerização de adição (Figura 3.6). O EVA apresenta uma faixa larga de índice de fluidez, boa adesão e baixo custo. O teor de acetato de vinila para adesivos termofundíveis varia de 18 a 40% em peso. Quanto maior o teor de acetato de vinila, maior é a força adesiva e menor é a cristalização e temperatura de fusão do polímero (Park e Kim, 2003).

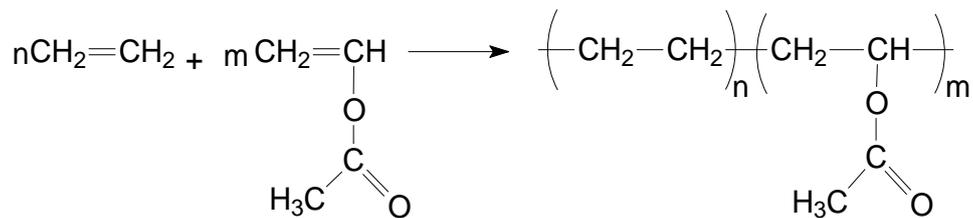


Figura 3.6. Polimerização de adição para obtenção do poli(etileno-co-acetato de vinila).

Para melhorar o desempenho de colagem do EVA é adicionado, *via* processo de fusão, resinas taquificantes, ceras e antioxidantes. Diversos estudos avaliaram a compatibilidade desses sistemas *via* análise termodinâmica mecânica pelo pico do *tan delta* ($\tan \delta$) que está diretamente ligado à temperatura de transição vítrea. A incompatibilidade é verificada pelo deslocamento do pico do $\tan \delta$ do EVA puro e da blenda com as resinas, Figura 3.7 (Shih e Hamed, 1997; Park e Kim, 2003; Park *et al.*, 2006).

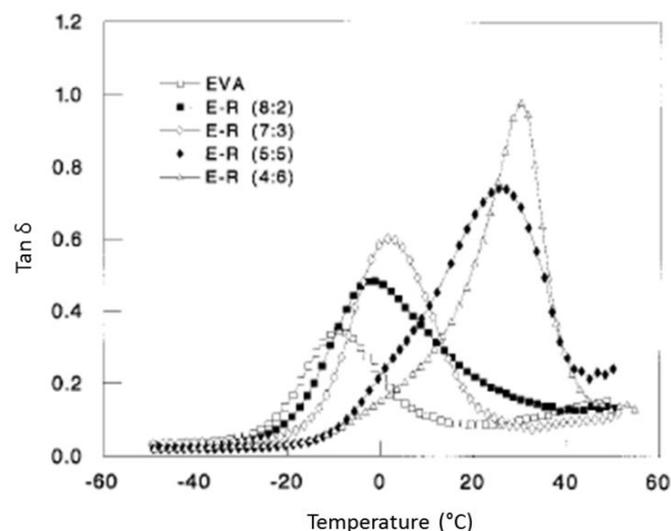


Figura 3.7. Análise dinâmico-mecânica de blendas de EVA com breu.

Fonte: Shi e Hamed, 1997.

Estudos recentes mostram o uso do polietileno-co-acrilato de butila (EBA) no lugar do EVA para melhorar as propriedades a baixa temperatura, pois o EBA apresenta a temperatura de transição vítrea em torno de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que o EVA é $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Moyano e Martín-Martínez, 2014; Moyano, París e Martín-Martínez, 2016).

3.1.3.1. Resinas taquificantes

As resinas taquificantes normalmente utilizadas nos adesivos termofundíveis, a base de EVA, borracha e poliolefinas, são resinas de breu e hidrocarbônicas que conferem *tack* aos adesivos. As resinas de breu são extraídas de algumas espécies de pinheiros e são muito utilizadas em adesivos, tintas e vernizes. As estruturas prováveis da resina de breu estão demonstradas na Figura 3.8, sendo que, geralmente, o teor maior é do ácido abiético (Maiti, Ray e Kundu, 1989; Chen, 1992).

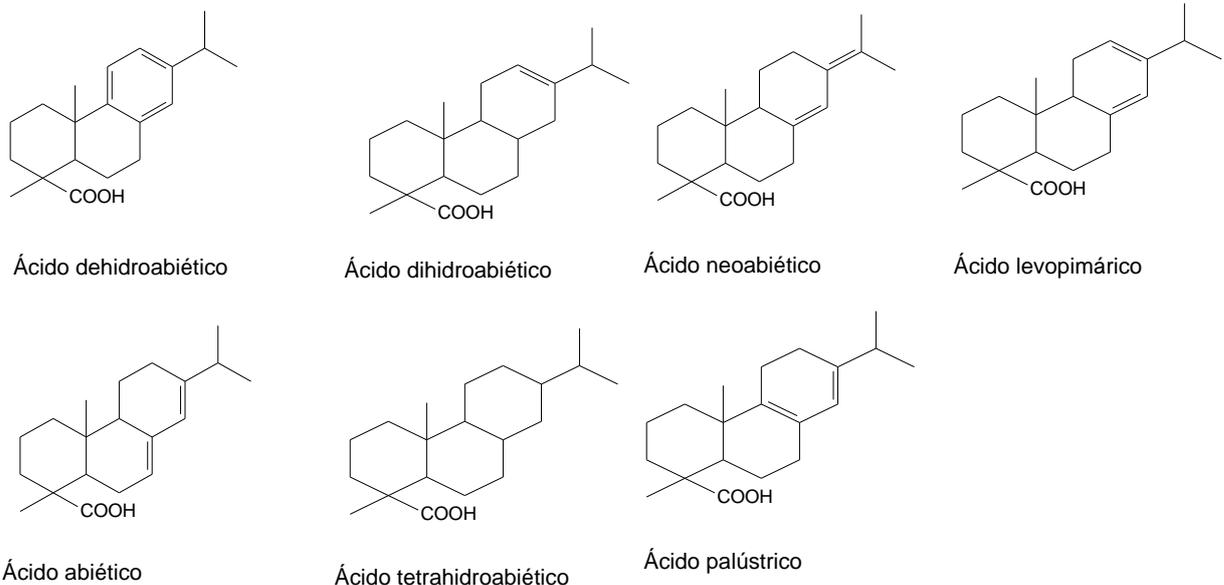


Figura 3.8. Estruturas dos ácidos presentes na resina de breu.

Estas estruturas com ligações duplas tendem a oxidar quando submetidas ao calor e atmosfera oxidativa, proporcionando uma coloração mais escura, característica desfavorável para adesivos de cor clara. Existem dois métodos para minimizar este efeito: hidrogenação e desproporcionamento. O desproporcionamento do breu consiste em modificar a estrutura do ácido abiético em ácido dehidroabiético que é uma estrutura mais estável à oxidação. A hidrogenação elimina as duplas formando o ácido tetrahidroabiético. Como as estruturas do breu

contêm grupos carboxílicos, pode ser sintetizados ésteres de breu com glicerina e pentaeritritol e também utilizá-los como resinas taquificantes (Brites *et al.*, 1993; Minn, 1985; Moyano, París e Martín-Martínez, 2016).

As resinas hidrocarbônicas são sintetizadas a partir das frações C5 e C9 (Figura 3.9 e 3.10) do craqueamento da nafta petroquímica. Utilizando as frações de C5 tem-se uma resina hidrocarbônica alifática e com as frações de C9, uma resina hidrocarbônica aromática. O dicitopentadieno é um monômero que consta na fração de craqueamento C5 e C9 e por isto consta como um monômero na produção das resinas hidrocarbônicas C5 como descrito no site do fabricante de resinas hidrocarbônicas Eastman. Também são utilizadas resinas hidrocarbônicas com misturas dos monômeros C5 e C9 (Park e Kim, 2003).

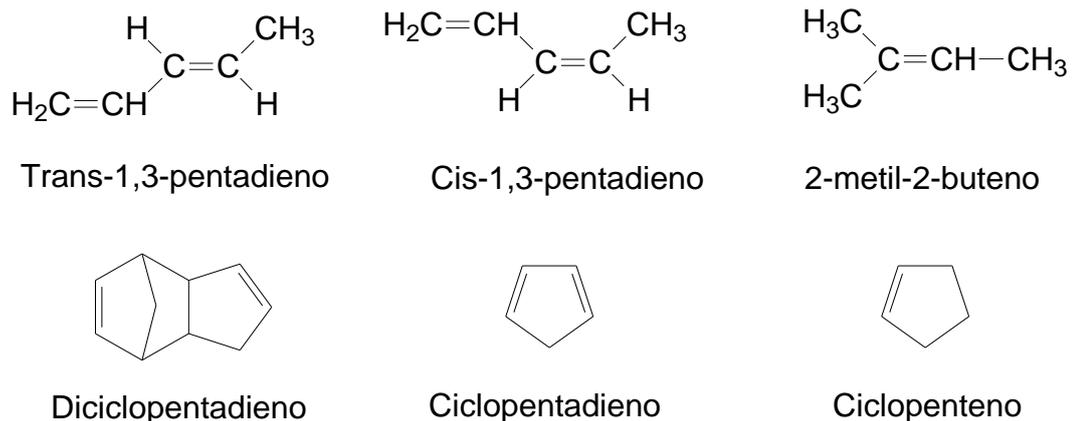


Figura 3.9. Composição monomérica da resina hidrocarbônica C5.

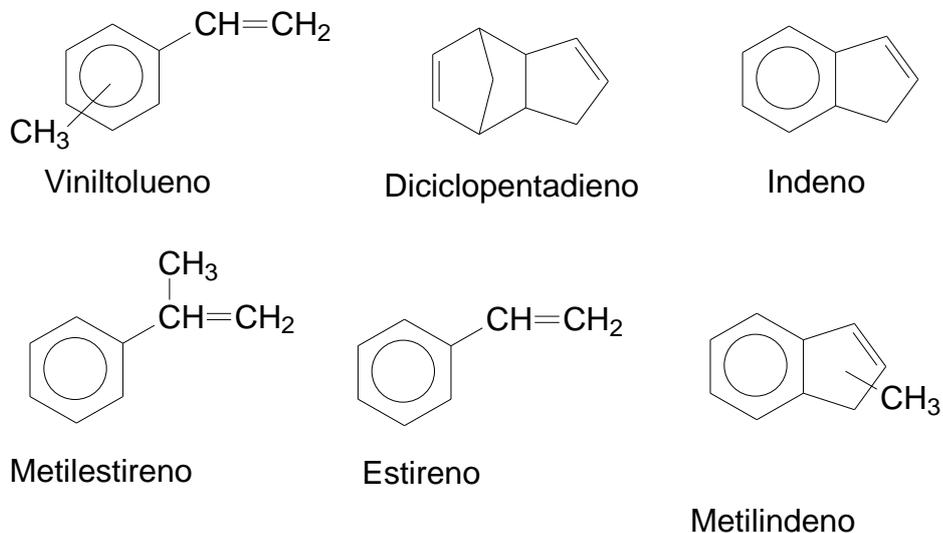


Figura 3.10. Composição monomérica da resina hidrocarbônica C9.

3.1.3.2. Ceras

As ceras são adicionadas aos adesivos termofundíveis por três razões principais: reduzir a viscosidade no estado fundido, reduzir custo e aumentar a cristalinidade. Os tipos de ceras comumente utilizados são ceras de parafina e obtidas pelo processo Fisher-Tropsch. Apresentam alta cristalinidade e podem tornar o adesivo termofundível quebradiço e rígido se adicionada em excesso ou uma quantidade incompatível com o polímero base (Park *et al.*, 2006; Shih e Hamed, 1997; Kalish *et al.*, 2014; Kalish *et al.*, 2015).

3.1.4. Borrachas

Para a aplicação de adesivo termofundível podem ser utilizados diferentes copolímeros de borrachas termoplásticas. Dentre elas tem-se o SIS (copolímero de estireno-isopreno-estireno), SBS (copolímero de estireno-butadieno-estireno) e o SEBS (copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno). Geralmente os adesivos que contém estas borrachas são chamados de adesivos PSA (sigla do inglês, *Pressure Sensitive Adhesives*) (Kim *et al.*, 2012).

A propriedade do *tack* é conferida a partir de blendas com resinas taquificantes e estas devem ser compatíveis com as borrachas utilizadas. E diferentemente das blendas de resina taquificante com EVA, a compatibilidade das blendas de borrachas com resinas taquificantes são avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou microscopia de força atômica (AFM). Os copolímeros de SBS, SIS e SEBS são copolímeros em bloco e apresentam separações de fases, onde o bloco de estireno é o segmento rígido e o butadieno, o isopreno e o etileno-butileno são os segmentos flexíveis para o SBS, SIS e SEBS, respectivamente. Sasaki e colaboradores, avaliaram a separação de fases do SIS com uma resina hidrocarbônica cicloalifática hidrogenada e uma resina fenólica de breu por microscopia eletrônica de transmissão. A microscopia do SIS puro pode ser observada na Figura 3.11 (a), onde o estireno são as esferas e o isopreno, a região mais escura. Quando adicionado 10, 30 e 50% da resina hidrocarbônica cicloalifática hidrogenada (Figura 3.11 (b), (c) e (d), respectivamente) verifica-se uma

heterogeneidade na região mais escura do isopreno com pequenos aglomerados, indicando incompatibilidade (Sasaki *et al.*, 2008).

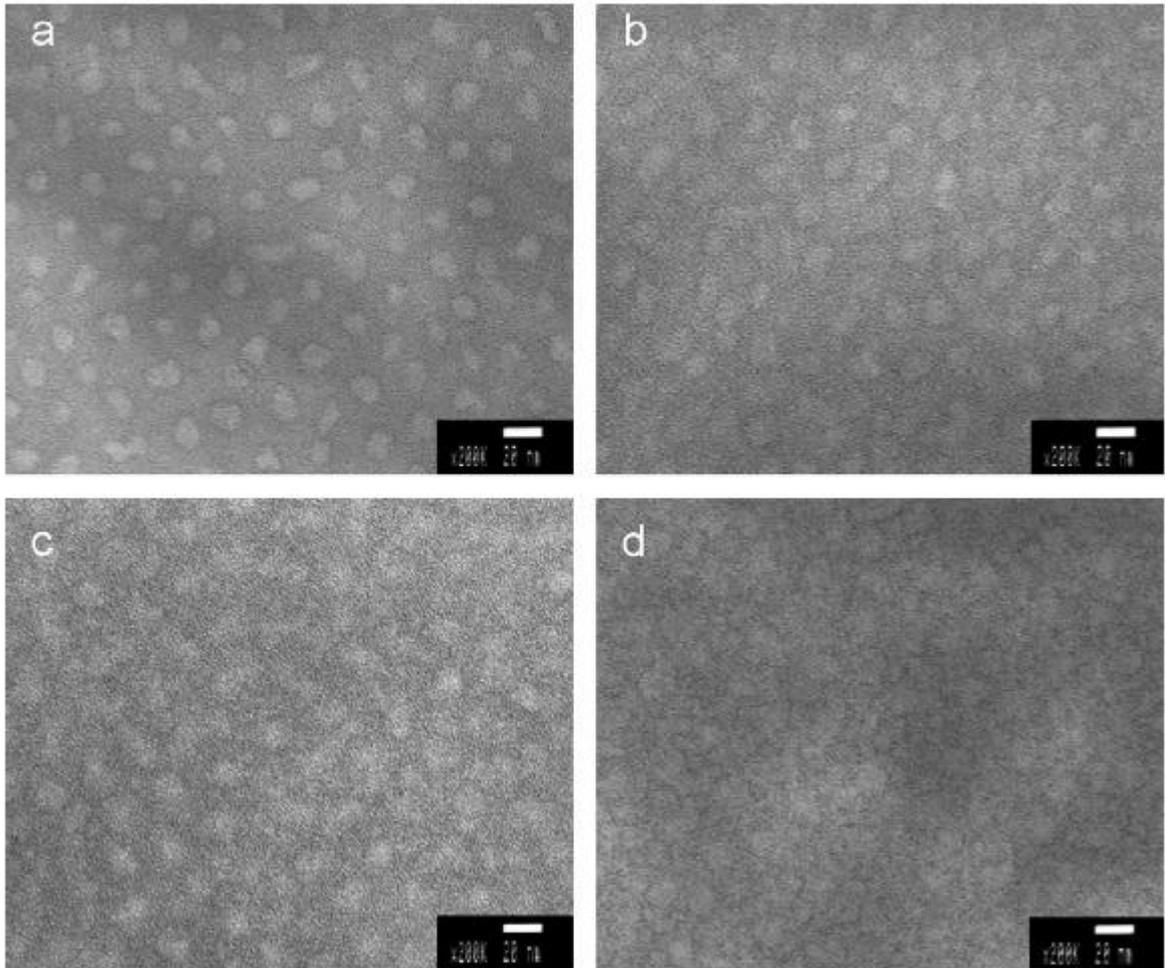


Figura 3.11. Microscopia eletrônica de transmissão: (a) SIS 0% resina; (b) SIS 10% resina; (c) SIS 30% resina e (d) SIS 50% resina.

Fonte: Sasaki *et al.*, 2008.

3.1.5. Poliolefinas

As poliolefinas utilizadas em adesivos termofundíveis são de caráter amorfo e são produzidas a partir da copolimerização de α -olefinas como etileno, propileno e 1-buteno com catalisadores Ziegler-Natta. Ao adicionar monômeros como 1-hexeno e 1-octeno tem-se uma redução na densidade e cristalinidade da poliolefina. A redução da cristalinidade da poliolefina é favorável para aplicação em HMPSA, desta forma o adesivo apresenta um *tack* mais prolongado (Kim *et al.*, 2012).

Nestes sistemas também podem ser inseridos resinas taquificantes para promover o tack, porém o uso de poliolefinas em HMPSA é recente e não é reportado na literatura estudos de compatibilidade destes sistemas (Soares e McKenna, 2012).

3.2. Teorias de adesão

Adesão é a interação intermolecular e intramolecular na interface de duas superfícies. É um tópico multidisciplinar que inclui química de superfície, física, reologia, química de polímeros, propriedade mecânica dos materiais, física dos polímeros, análise de falhas, entre outros. A literatura descreve várias teorias que explicam os mecanismos de adesão dos materiais: adsorção, eletrostática, difusão, ancoragem, ligação química, camadas fracamente ligadas, etc. (Baldan, 2012; Awaja *et al.*, 2009; Allen, 2003; Wake, 1978).

A seguir é descrito o fundamento de cada uma destas teorias.

3.2.1. Teoria de adsorção

A teoria de adsorção é a mais aplicável dentre as teorias descritas e também é conhecida como teoria termodinâmica. Esta teoria assume que os materiais aderem devido a forças intermoleculares e intramoleculares entre átomos e moléculas na superfície do adesivo e substrato após o contato. Essas forças entre adesivo e substrato podem ser: ligações secundárias (força de van der Waals e ligações de hidrogênio); ligações primárias (covalente, iônica ou metálica) e interações ácido-base. Esta teoria descreve o uso do trabalho de adesão para justificar a adesão nos substratos (Baldan, 2012; Awaja *et al.*, 2009).

3.2.2. Teoria eletrostática

A teoria eletrostática é baseada na interação de duas superfícies com cargas diferentes que se atraem *via* interação ácido-base e ligação iônica. Este modelo é aplicado somente em materiais incompatíveis como polímero e uma superfície metálica, como mostra a Figura 3.12 (Baldan, 2012).

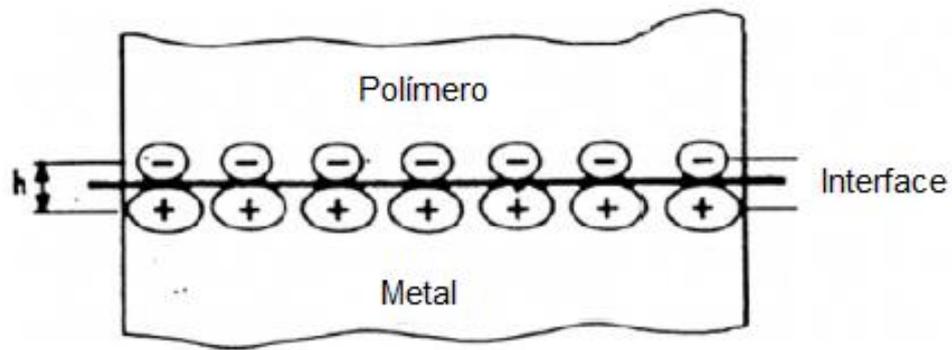


Figura 3.12. Interação eletrostática entre interface de polímero e metal (adaptação: Baldan, 2012)

3.2.3. Teoria de ancoragem mecânica

A teoria de ancoragem mecânica ou acoplamento é uma das primeiras teorias a serem aceitas. Esta teoria propõe que a adesão ocorre *via* ligação mecânica do adesivo com as irregularidades na superfície do substrato (Figura 3.13). Os fatores mais importantes que afetam a ancoragem mecânica são porosidade, rugosidade e irregularidades da superfície, portanto o adesivo deve ter uma boa molhabilidade no substrato (Baldan, 2012; Awaja *et al.*, 2009).

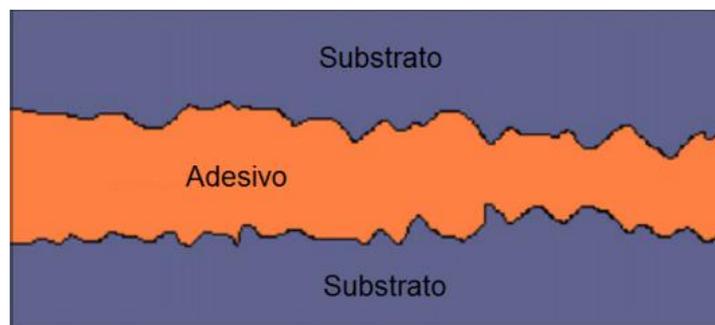


Figura 3.13. Ilustração de ancoragem mecânica entre duas superfícies (adaptação: Awaja *et al.*, 2009)

A desvantagem desta teoria é que não considera o nível molecular da interface adesivo e substrato. Este modelo é aplicado efetivamente em situações onde os substratos são impermeáveis para o adesivo e onde as superfícies dos substratos são suficientemente rugosas (Baldan, 2012).

3.2.4. Teoria de ligação química

A teoria de ligação química explica a adesão entre adesivo e substrato *via* interação intermolecular, como interações dipolo-dipolo, força de van der Waals e ligações químicas (iônica, covalente e metálica). Normalmente, são adicionados agentes de acoplamento à superfície dos substratos, para que ocorra a ligação química com o adesivo. Um agente de acoplamento muito utilizado em superfícies metálicas e de vidro são os silanos, também conhecido como promotores de adesão (Figura 3.14) (Baldan, 2012; Moon *et al.*, 2005).

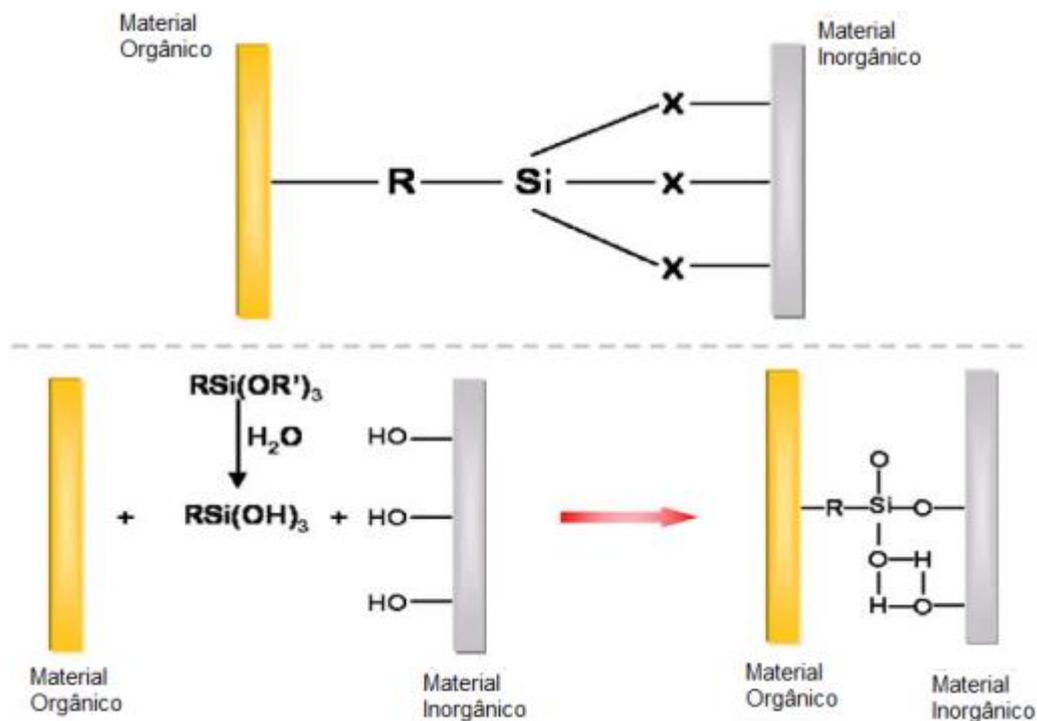


Figura 3.14. Representação do acoplamento do silano no substrato e interação com material orgânico (adaptação: Moon *et al.*, 2005)

3.2.5. Teoria de camadas fracamente ligadas

Esta teoria serve para explicar a causa da falha adesiva. Esta falha pode estar associada a impurezas (bolhas de ar oclusas, plastificantes, óxidos) sobre a superfície do substrato, impedindo assim que o adesivo tenha contato com o substrato, formando as camadas fracamente ligadas, Figura 3.15. Para minimizar

esse efeito sugerem-se tratamentos de superfície por remoção física (lixagem) ou química (limpeza com solventes) (Baldan, 2012; Petrie, 2006).

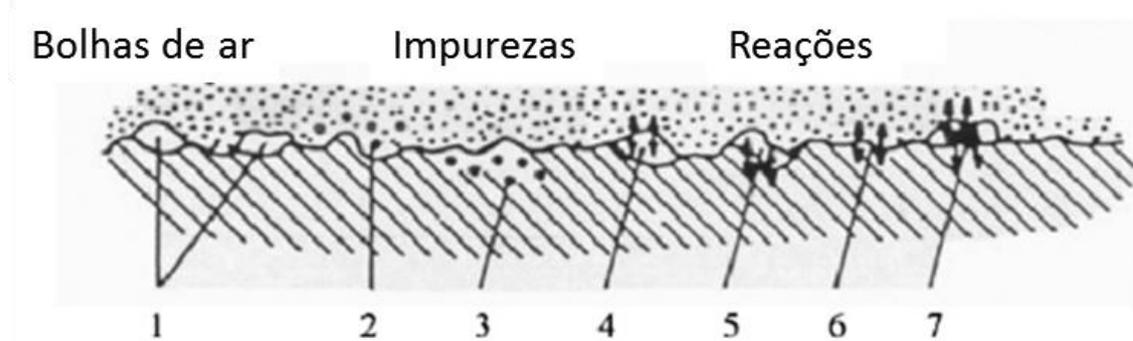


Figura 3.15. Representação de camadas fracamente ligadas: 1 – bolhas de ar; 2 e 3 – impurezas na interface; 4 a 7 – reações fracas na interface (adaptação: Baldan, 2012)

3.3. Termodinâmica da teoria de adesão

O conceito básico da energia livre de superfície é o excesso de energia associada em uma superfície e é expressa pela unidade de área. A avaliação termodinâmica da adesão considera a energia livre de superfície (G^S) e a tensão superficial (γ), que numericamente são iguais, porém apresentam dimensões diferentes. É expresso universalmente G^S e γ como energia livre de superfície (Baldan, 2012; Awaja *et al.*, 2009; Kousal *et al.*, 2010).

3.3.1. Energia livre de superfície e trabalho de adesão e coesão

A tensão superficial de um sólido (γ_s) pode ser calculada pela equação de Young (Equação 3.1), a partir da interação de uma gota de um líquido conhecido com o sólido e quando atingido o estado de equilíbrio entre as duas fases é realizado a medida do ângulo de contato, θ (Figura 3.16) (Baldan, 2012; Awaja *et al.*, 2009; Hejda *et al.*, 2010).

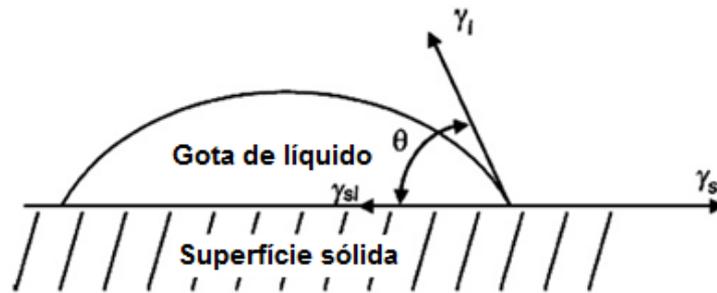


Figura 3.16. Gota de um líquido em estado de equilíbrio com superfície sólida (adaptação: Baldan, 2012)

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (3.1)$$

Onde γ_s é a energia livre de superfície do substrato sólido (mJ/m^2), γ_l é a energia livre de superfície da gota do líquido (ou tensão superficial do líquido em mN/m), γ_{sl} é a energia livre interfacial entre o substrato sólido e a gota do líquido e θ é o ângulo de contato entre a interface sólido-líquido (Baldan, 2012; Awaja *et al.*, 2009; Hejda *et al.*, 2010).

Fowkes considerou as forças de interação dispersivas de um líquido com o sólido, obtendo a equação 3.2 (Fowkes *apud* Awaja *et al.*, 2009).

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (3.2)$$

Baseado na equação de Fowkes, Owens e Wendt consideraram as interações polares e dispersivas do sólido e líquido, equação 3.3, conhecida como equação geométrica. Onde γ_s^d e γ_l^d são as componentes dispersivas da energia livre de superfície do sólido e líquido, respectivamente, e γ_s^p e γ_l^p são as componentes polares da energia livre de superfície do sólido e líquido, respectivamente. Esta equação é a mais aplicada para os materiais poliméricos (Comyn, 1992; Baldan, 2012; Awaja *et al.*, 2009; Hejda *et al.*, 2010).

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (3.3)$$

Para conhecer as componentes polares e dispersivas de um sólido é necessária a análise do ângulo de contato com pelo menos dois líquidos com componentes polares e dispersivas conhecidas. Entre os dois líquidos que forem utilizados, um deles deve ter a componente polar dominante e o outro, a componente dispersiva. Normalmente, utiliza-se água, glicerina ou formamida como líquido com componente polar dominante e diiodometano ou α -bromonaftaleno, com a componente dispersiva dominante (Tabela 3.2) (Zenkiewicz, 2007).

Tabela 3.2. Componentes polar e dispersiva de alguns líquidos.

| Líquido | γ_l (mJ/m ²) | γ_l^p (mJ/m ²) | γ_l^d (mJ/m ²) |
|--------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Água | 72,8 | 51,0 | 21,8 |
| Glicerina | 63,4 | 26,2 | 37,2 |
| Formamida | 58,2 | 18,7 | 39,5 |
| Diiodometano | 50,8 | 2,3 | 48,5 |
| α -bromonaftaleno | 44,6 | 0 | 44,6 |

Fonte: Comyn, 1992; Carré, 2007.

Após a determinação do ângulo de contato dos dois líquidos conhecidos, pode ser realizada a aproximação de Owens-Wendt como é representado na Figura 3.17 (Baldan, 2012).

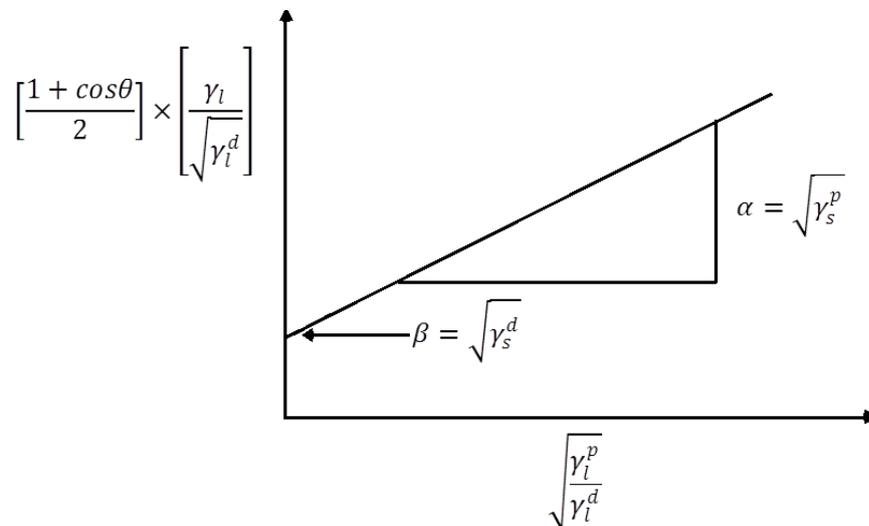


Figura 3.17. Aproximação de Owens-Wendt para componente polar e dispersiva (adaptação: Baldan, 2012).

$$\left[\frac{1 + \cos \theta}{2} \right] \times \left[\frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} \right] = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (3.4)$$

Wu desenvolveu uma equação mais complexa conhecida como equação harmônica que também pode ser utilizada com apenas dois líquidos (Wu *apud* Kousal *et al.*, 2010).

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (3.5)$$

Hejda e colaboradores (2010) avaliaram diferentes equações e métodos para encontrar as componentes polares e dispersivas de alguns materiais como polipropileno, teflon, vidro e silicone e concluíram que a aproximação de Owens-Wendt, utilizando água e diiodometano como líquidos (par de líquidos polar e apolar) proporciona resultados mais exatos.

Conhecendo as componentes polares e dispersivas do substrato (γ_S) e do adesivo (γ_A), pela equação 3.6 pode ser calculado o trabalho de adesão (W_a) e pela equação 3.7, o trabalho de coesão (W_c) do adesivo. O trabalho de adesão sugere a força de adesão em um sistema e o trabalho de coesão a resistência interna do adesivo.

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_A^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_A^p} \right) \quad (3.6)$$

$$W_c = 2\gamma_A \quad (3.7)$$

Comyn avaliou o trabalho de adesão de algumas interfaces de adesivos epóxi com diferentes substratos (aço, alumínio, sílica e fibra de carbono) em contato com ar e com líquido. A equação 3.8 foi utilizada para a determinação do trabalho de adesão com os líquidos e verificou-se que quando o trabalho era negativo a descolagem do adesivo epóxi ocorria em contato com o líquido (Comyn, 1992).

$$W_{a,liq} = 2 \left(\gamma_{liq} - \sqrt{\gamma_A^d \cdot \gamma_{liq}^d} - \sqrt{\gamma_A^p \cdot \gamma_{liq}^p} - \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_{liq}^d} - \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_{liq}^p} + \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_A^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_A^p} \right) \quad (3.8)$$

Tan e Guo (2013) determinaram a energia superficial do asfalto puro e de um asfalto modificado e de mais três cargas minerais (calcário, granito e andesito) através do ângulo de contato. Após conhecidas as componentes da energia superficial foram calculados os trabalhos de adesão de cada carga com cada tipo de asfalto e relacionados com o módulo complexo (G^*) obtido pelo ensaio reológico das misturas do asfalto com as cargas (3:7 por volume). A Figura 3.18 mostra uma correlação do módulo complexo com o trabalho de adesão, quanto maior o módulo complexo, maior é o trabalho de adesão.

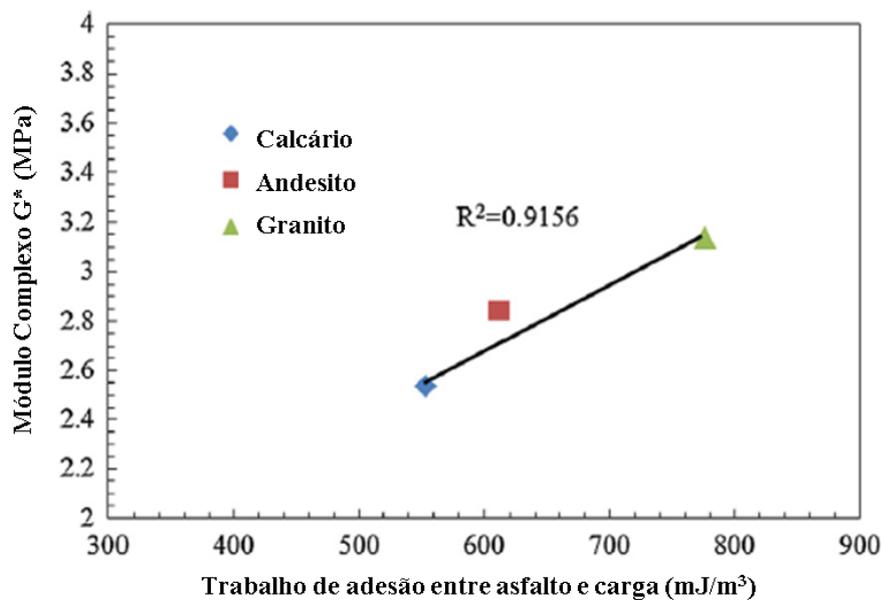


Figura 3.18. Relação do módulo complexo G^* e trabalho de adesão (adaptação: Tan e Guo, 2013).

3.3.2. Efeito da reologia na adesão

A reologia pode explicar a força de adesão que é causada por tensões internas do sistema (Awaja *et al.*, 2009). No cálculo da energia necessária de descolagem (P , do inglês, *Peel*), equação 3.9, é utilizado a energia de dissipação, Ψ , que é a soma das componentes de deformação plástica (Ψ_{plast}), perda viscoelástica ($\Psi_{v/e}$) e amortecimento (Ψ_{bend}) (Oláh e Vancso, 2005).

$$P = Wa + \Psi_{\text{plast}} + \Psi_{\text{v/e}} + \Psi_{\text{bend}} \quad (3.9)$$

Causse e colaboradores (2013) avaliaram um adesivo epóxi bicomponente (com diferentes espessuras na colagem) utilizando alumínio como substrato. O ensaio reológico foi realizado com os substratos de alumínio unidos pelo método oscilatório em um reômetro com o acessório de torsão. Como o módulo de armazenamento do alumínio é muito superior ao módulo de armazenamento do epóxi, este estudo mostrou que a mobilidade das cadeias do adesivo foi reduzida quando colado, pois o módulo de armazenamento do alumínio predomina, Figura 3.19 (a). Contudo, a energia de dissipação ($\tan \delta$) não é afetada pelo comportamento do alumínio, ou seja, o pico do $\tan \delta$ dos substratos colados aparecem na mesma temperatura que o pico do $\tan \delta$ do adesivo, Figura 3.19 (b).

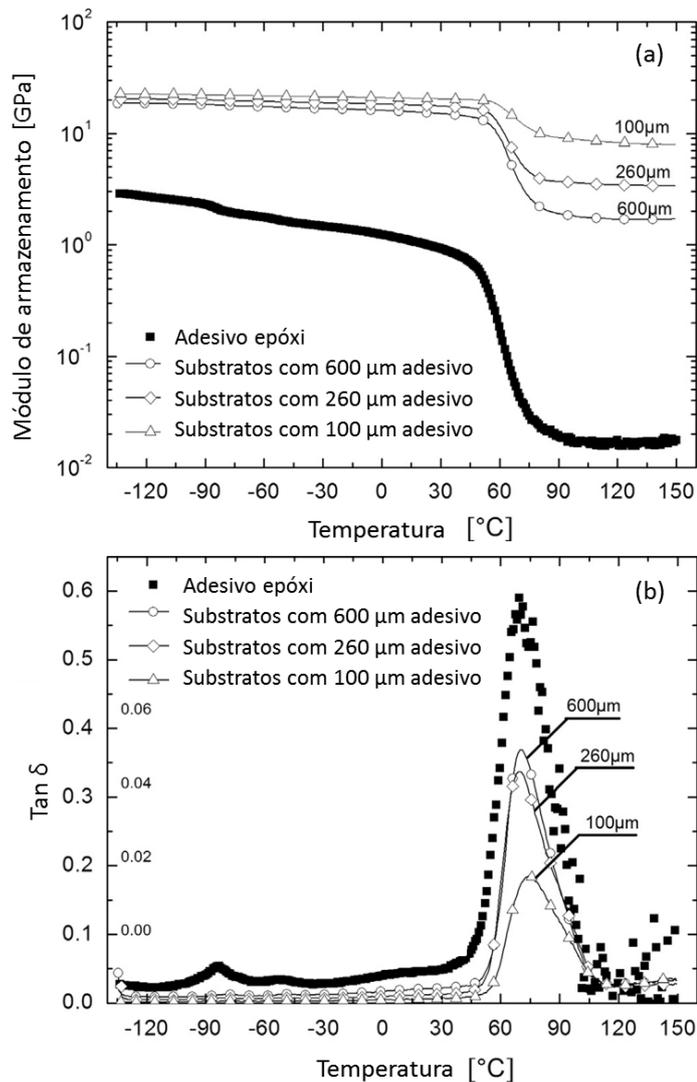


Figura 3.19. Análise reológica do adesivo e substratos colados com diferentes espessuras de adesivos: (a) módulo de armazenamento e (b) $\tan \delta$ (adaptação: Causse *et al.*, 2013).

Para os adesivos de *tack* permanente, PSA, empregados em fitas adesivas já foi desenvolvido um modelo reológico que associa o *tack* e resistência de colagem do adesivo. O ensaio foi realizado em uma varredura da frequência (entre 0,01 rad/s a 100 rad/s) aplicando uma deformação dentro do regime viscoelástico linear. O *tack* é avaliado em baixa frequência (0,1 rad/s) e a resistência de colagem em alta frequência (100 rad/s). Quanto maior o módulo de armazenamento (G') em 100 rad/s (Figura 3.20), maior é a coesão e melhor é a colagem do adesivo. Em baixas frequências, além do *tack*, também pode ser avaliado a molhabilidade do adesivo no substrato, quanto menor o módulo de armazenamento, maior é a molhabilidade (Sun, Li e Liu, 2013; Mazzeo, 2002).

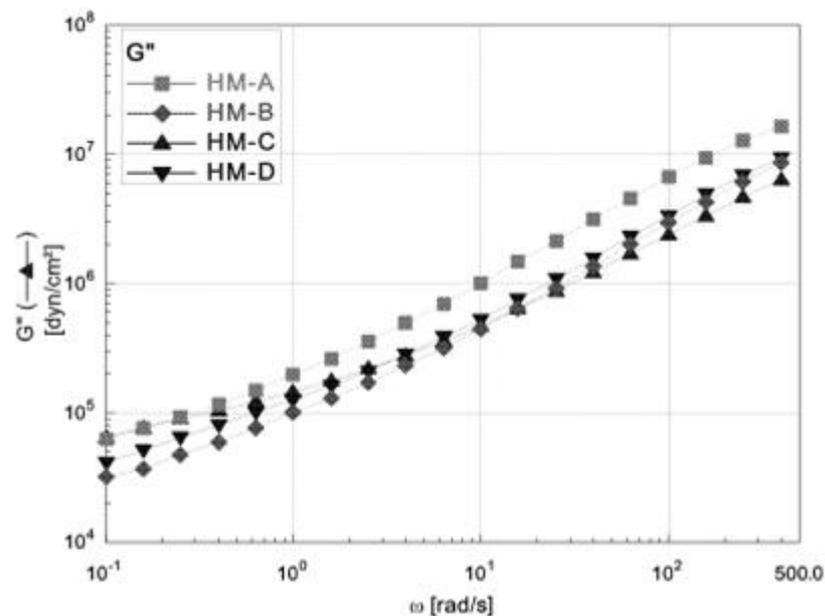


Figura 3.20. Módulo de perda de adesivo de *tack* permanente em função da frequência (fonte: Hu e Puwar, 2013).

3.4. Interação entre adesivo e substrato

Os sistemas de adesão mais estudados são entre metais e vidros com adesivos epóxi devido ao uso destes materiais na área marítima e aeronáutica. Di Bella e colaboradores (2013) estudaram a colagem de substratos de vidro, de polimetacrilato de metila (PMMA), de aço e fibra de vidro reforçado com compósitos plásticos e adesivos de silicone. Neste trabalho foi avaliada a resistência mecânica do adesivo pelo ensaio de tensão *versus* deformação, a resistência de colagem (adesividade) e a forma como ocorre a ruptura da colagem (falhas de adesão e

coesão) como demonstrado na Figura 3.21. Observou-se uma falha adesiva com relação ao substrato aço, ou seja, a adesão do adesivo de silicone no aço não é tão efetiva. Já nos substratos de fibra de vidro e PMMA foi observada uma falha coesiva, isto é, o adesivo mostrou bom desempenho de adesão nestes substratos.

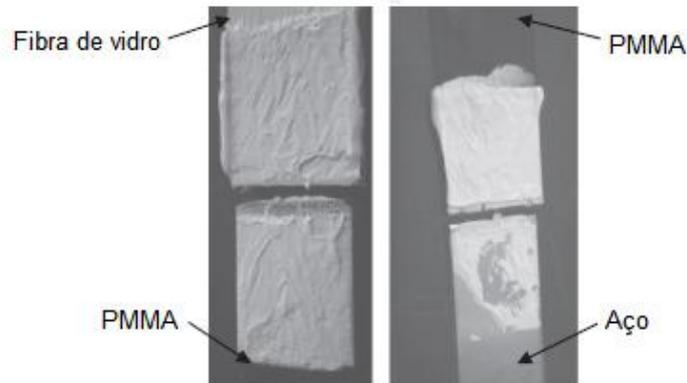


Figura 3.21. Ruptura da colagem.

Chung e Kim (2012) avaliaram o desempenho de colagem de quatro poliamidas como adesivos termofundíveis em seis substratos têxteis de diferentes naturezas (poliéster, poliuretano, Nylon 6,6, meta-aramida e dois de algodão). A poliamida A-1 apresentou a maior resistência a tração (13,0 MPa) e também melhor desempenho de colagem em todos os materiais têxteis avaliados, enquanto que as demais poliamidas obtiveram resultados inferiores de resistência de tração (6 MPa) e desempenho de colagem, conforme pode ser visualizado na Figura 3.22. Este fato está associado à força de coesão da poliamida.

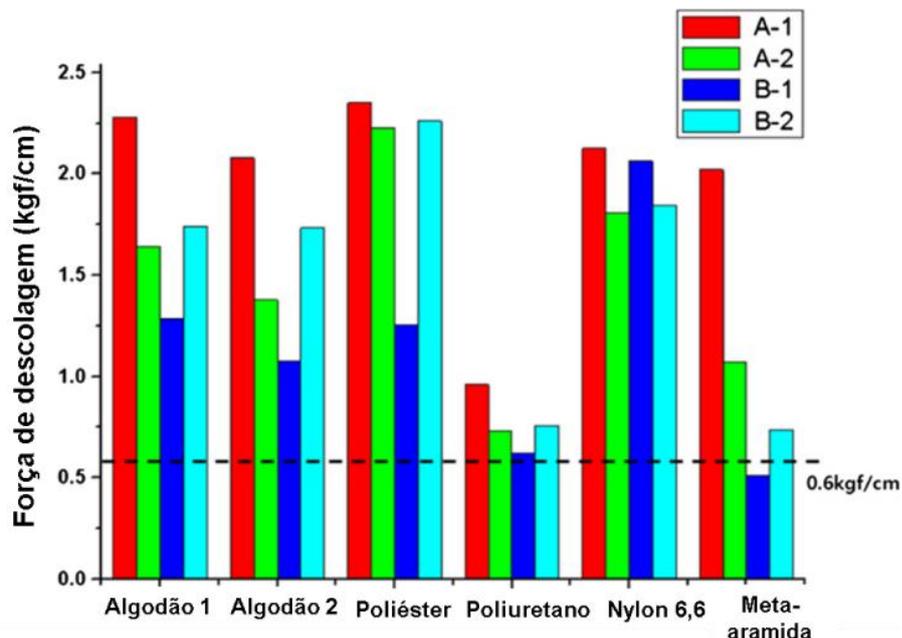


Figura 3.22. Força de descolagem das poliamidas com diferentes têxteis (fonte: Chung e Kim, 2012).

Além disso, Chung e Kim (2012) observaram que quando os materiais eram expostos à umidade ou altas temperaturas a força de descolagem reduzia devido à ruptura de ligações de hidrogênio entre as cadeias da poliamida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta parte serão apresentados os materiais utilizados neste estudo e os métodos utilizados para caracterizar os adesivos, os substratos e para avaliar a interação entre adesivo e substrato.

4.1. Materiais

Os adesivos termofundíveis usados neste estudo foram adesivos comerciais, cujas informações estão apresentadas no Quadro 4.1. Para comparar o desempenho de colagem dos adesivos termofundíveis foi utilizado um adesivo de poliuretano base solvente (15% em sólidos em uma mistura de metiletilcetona e acetona) que apresenta ótimo desempenho de colagem com todos os substratos e é comumente utilizado nas indústrias. Os substratos de couro, laminado sintético, PVC, borracha TR e TPU usados neste estudo foram adquiridos comercialmente e são substratos usados na indústria coureiro calçadista.

Quadro 4.1. Adesivos termofundíveis comerciais.

| | Sigla | Formato | Temperatura aplicação (°C) | Processo de aplicação |
|--|--------------|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Poliamida | PA | Pellets | 190 | Pistola |
| Copolímero de etileno e acetato de vinila | EVA | Bastão | 200 | Pistola |
| HMPSA base de borracha | HMPSA 1 | Sachê | 175 | Rolo |
| HMPSA base de poliolefina | HMPSA 2 | Sachê | 180 | Rolo |
| Poliuretano | PU A | Filme (0,09 mm) | 120 | Prensa quente |
| Poliuretano | PU B | Filme (0,16 mm) | 120 | Prensa quente |
| Poliuretano | PU C | Filme (0,16 mm) | 150 | Prensa quente |
| Poliuretano base solvente | PU S | Solução | 65 | Pincel |

4.2. Métodos

4.2.1. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As bandas de absorção no IV características dos adesivos termofundíveis, dos substratos, assim como os corpos de prova após a ruptura na máquina universal foram caracterizados por FTIR utilizando um espectrômetro Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR, em modo reflectância total no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} na Faculdade de Química da PUCRS.

4.2.2. Caracterização das propriedades térmicas dos adesivos termofundíveis

4.2.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_f) e cristalização (T_c), bem como, as entalpias de fusão (ΔH_f) e cristalização (ΔH_c) dos adesivos foram determinadas usando um equipamento de DSC (modelo Q20, TA Instruments) baseado na norma ASTM D3418-08 no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS. A faixa de temperatura utilizada foi de -90 a 200 °C com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio. Um primeiro aquecimento foi realizado para retirar a história térmica do polímero, os resultados foram obtidos pelo resfriamento e segundo aquecimento.

4.2.2.2. Análise Termodinâmico Mecânica (DMTA)

Para simular a coesão do adesivo durante a descolagem foi realizado a determinação do $\tan \delta$, dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') no DMTA (Q800, TA Instruments), no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS, utilizando o acessório *Tension Film* uma varredura na frequência de 0,01 a 20 Hz sob 0,5% de deformação a 25 °C. As dimensões dos corpo-de-prova foram aproximadamente 5 x 5 x 0,1 mm. Este

método é uma adaptação do ensaio reológico para determinação de *tack x peel* em adesivos PSA como descrito na revisão bibliográfica.

4.2.3. Caracterização do comportamento reológico dos adesivos termofundíveis

O comportamento viscoelástico dos adesivos termofundíveis foi avaliado em um reômetro (modelo Discovery HR-3, TA Instruments) utilizando o acessório de placas paralelas de diâmetro 25 mm, a 1 Hz, na região viscoelástica linear com deformação de 0,1% da temperatura ambiente até 180 °C no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS.

4.2.4. Caracterização do comportamento de adesão dos adesivos termofundíveis

4.2.4.1. Ensaio de Adesão

O ensaio de adesão foi realizado segundo a norma ASTM D1876. Os adesivos termofundíveis foram aplicados sobre os substratos por diferentes processos e temperaturas de aplicação, como apresentado no Quadro 4.1. Os equipamentos utilizados podem ser visualizados nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4. Em seguida os substratos foram unidos e prensados. Após 72 horas, os corpos-de-prova (Figura 4.1) foram abertos em máquina de ensaio universal Emic DL-500 com célula de carga 500 Kgf, velocidade de 100 mm/min em temperatura de 23 ± 3 °C e umidade relativa de $50 \pm 5\%$. Os testes foram realizados em triplicatas e os valores são expressos em N/cm. Este ensaio foi realizado na empresa Killing SA Tintas e Adesivos.

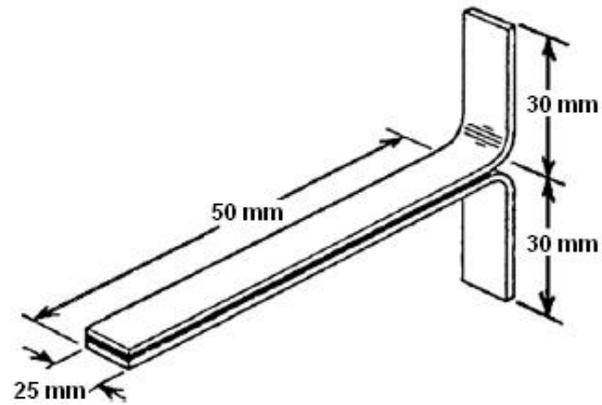


Figura 4.1. Dimensões do corpo-de-prova para o ensaio de adesão.

Fonte: Adaptado de Kadam e Mhaske, 2011.



Figura 4.2. Pistola de aplicação dos adesivos PA e EVA.



Figura 4.3. Máquina de rolo para aplicação dos adesivos HMPSA 1 e HMPSA 2.



Figura 4.4. Prensa quente para colagem dos adesivos PU A, PU B e PU C.

4.2.4.2. Determinação do ângulo de contato

A medida do ângulo de contato dos substratos e dos adesivos foi realizada com dois líquidos de polaridades distintas, água deionizada e diiodometano (99%, Sigma-Aldrich). O equipamento utilizado foi um goniômetro Phoenix 301 da SEO da Faculdade de Química da PUCRS e o ângulo de contato foi determinado logo após o contato da gota com o material a ser analisado. Foram aplicadas 3 gotas de cada líquido e realizada a média dos ângulos, considerando um erro experimental de 2° entre as medidas. Os adesivos foram analisados na forma de filmes.

A partir dos valores dos ângulos de contato da água e do diiodometano foi aplicada a aproximação de Owens-Wendt para determinar as componentes dispersivas e polares dos adesivos e substratos, assim como a energia livre de superfície.

4.2.5. Caracterização da morfologia dos adesivos termofundíveis e dos substratos

4.2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos adesivos, substratos e dos substratos colados foi avaliada usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura com o equipamento FEI Inspect F50 do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS. As amostras foram cobertas com uma camada fina de ouro. O EDS foi realizado com o Apollo X Dectector.

4.2.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos substratos de TR foi avaliada usando o equipamento SDT (modelo Q600, TA Instruments) no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS. A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 800 °C com uma taxa de aquecimento 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

4.2.5.3. Rugosidade

A rugosidade dos substratos foi avaliada com o rugosímetro SJ 201 da Mitutoyo, utilizando 0,25 de *cut-off* no Laboratório de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da PUCRS. A medida foi realizada em cinco pontos dos substratos e os dados foram expressos pela rugosidade média (Ra).

4.2.6. Caracterização dos adesivos de poliuretano

4.2.6.1. Difração de raio-X

Os adesivos de poliuretanos foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X (DRX) para verificar a estrutura do poliuretano. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance, com tubo de cobre e operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30mA, varredura do 2Theta de 5° a 80°, passo

de 0,02° e tempo de contagem de 0,2s, no Laboratório de Sedimentologia e Petrologia do Instituto de Pesquisa e dos Recursos Naturais (IPR)/TECNO PUC.

4.2.6.2. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN-¹H)

A análise de RMN-¹H foi realizada para determinação dos segmentos rígidos e flexíveis dos adesivos de poliuretano. As amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado e analisadas no equipamento da Avance 400 MHz da Bruker da Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

4.2.6.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises de microscopia de força atômica (AFM) foram feitas em um microscópio Dimension Icon PT, Bruker, no modo *quantitative nanomechanical mapping* do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS. As varreduras foram feitas a temperatura ambiente (20 °C) e umidade controlada. Os dados de topografia obtidos com uma sonda de nitreto de silício (*Scanasyst Air*) com frequência de ressonância de 70 kHz e constante de mola igual a 0,4 N/m.

4.2.6.4. Cromatografia por permeação em gel (GPC)

Para determinar a massa molecular dos adesivos de poliuretano foi utilizado um equipamento de GPC da Waters Instruments, equipado com bomba isocrática (eluente THF, fluxo: 1 mL/min), detector de IR (35 °C); set de colunas Styragel (40 °C) da Faculdade de Química da PUCRS.

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam fluxogramas das caracterizações realizadas nos adesivos e substratos.

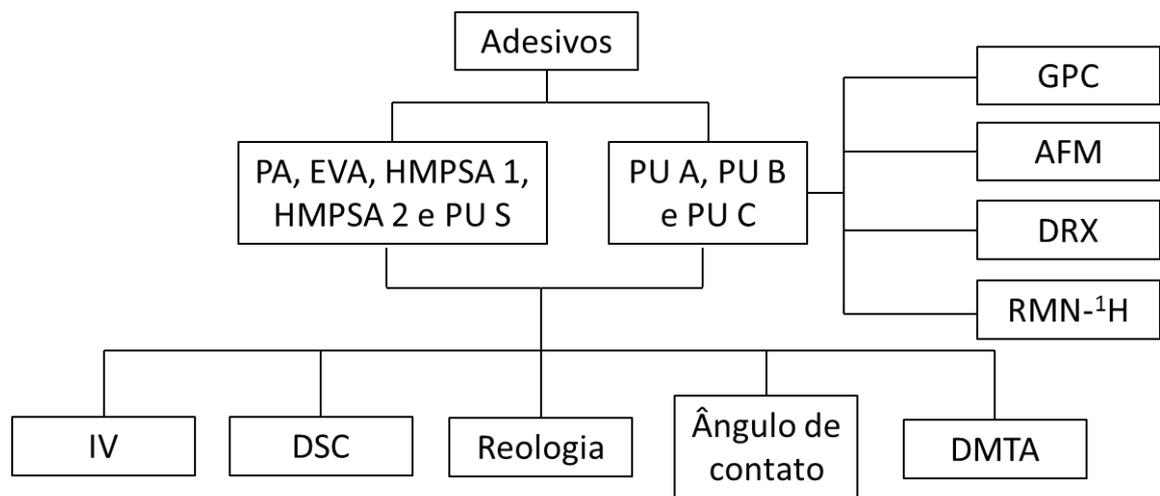


Figura 4.5. Fluxograma da caracterização dos adesivos.

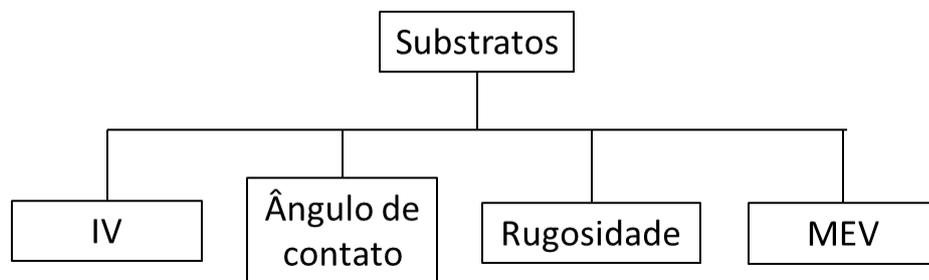


Figura 4.6. Fluxograma da caracterização dos substratos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta parte serão apresentados os resultados de caracterização dos adesivos e substratos, bem como o desempenho de colagem dos adesivos nos diferentes substratos. Em virtude dos adesivos a base de poliuretano proporcionar melhores resultados de colagem, foi realizado um estudo mais aprofundado para estes adesivos.

5.1. Caracterização dos adesivos

A primeira caracterização feita nos adesivos foi usando a técnica de espectroscopia no infravermelho para avaliar a estrutura química básica dos adesivos utilizados neste estudo.

O espectro de infravermelho da poliamida (PA), Figura 5.1, apresenta absorções características do estiramento de C=O (amida I) em 1640 cm^{-1} , vibrações no plano da ligação N-H e ao estiramento C-N estiramento C-N (amida II) e em 1553 cm^{-1} , vibração C-CO (amida IV) em 1239 cm^{-1} , em 723 cm^{-1} têm-se as absorções dos grupamentos metílenos do ácido dimérico e em 3293 cm^{-1} estiramento de N-H de amida associada. As bandas de estiramento em 1741 e 1721 cm^{-1} podem ser provenientes de uma reação de um ácido dicarboxílico com um diol formando segmentos de éster ao longo da cadeia, já que é conhecido o uso de poli(esteramida)s como adesivos termofundíveis. Também pode ter ocorrido um processo de oxidação (Freitas, 2015; Kadam, Vaidya e Mhaske, 2014; Chen *et al.*, 2001).

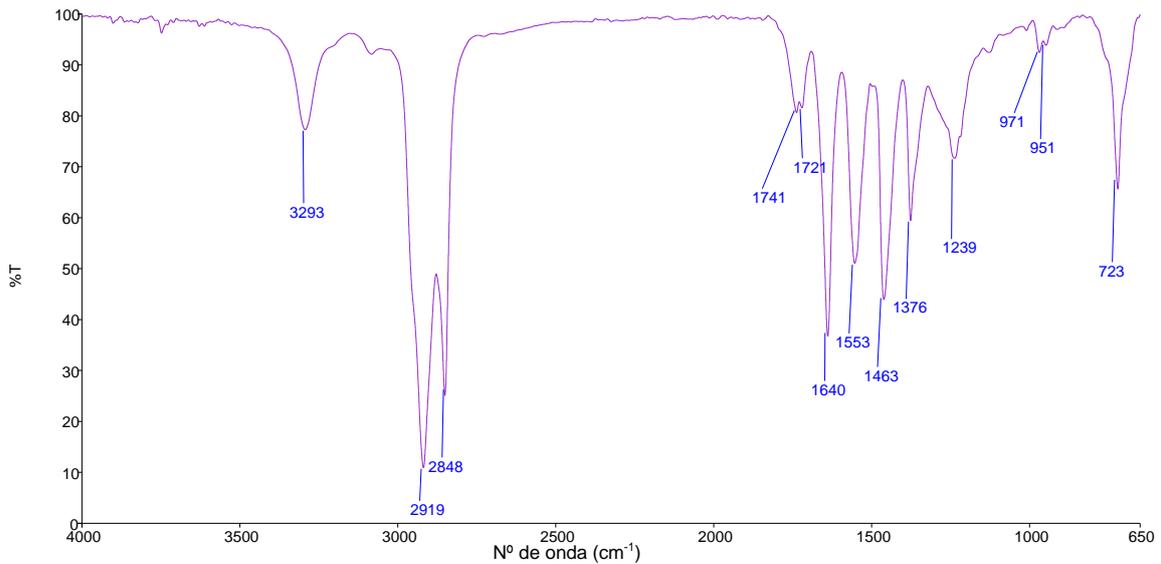


Figura 5.1. Espectro de infravermelho da PA.

O espectro de infravermelho do EVA, Figura 5.2, apresenta absorções características de estiramento de CH_2 assimétrico em 2919 cm^{-1} e estiramento simétrico em 2852 cm^{-1} ; absorções referente ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$ do acetato de vinila em 1737 cm^{-1} ; em 1239 cm^{-1} referente ao estiramento de $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ e em 1018 cm^{-1} referente a estiramento de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979; Barrueso-Martínez et al., 2001).

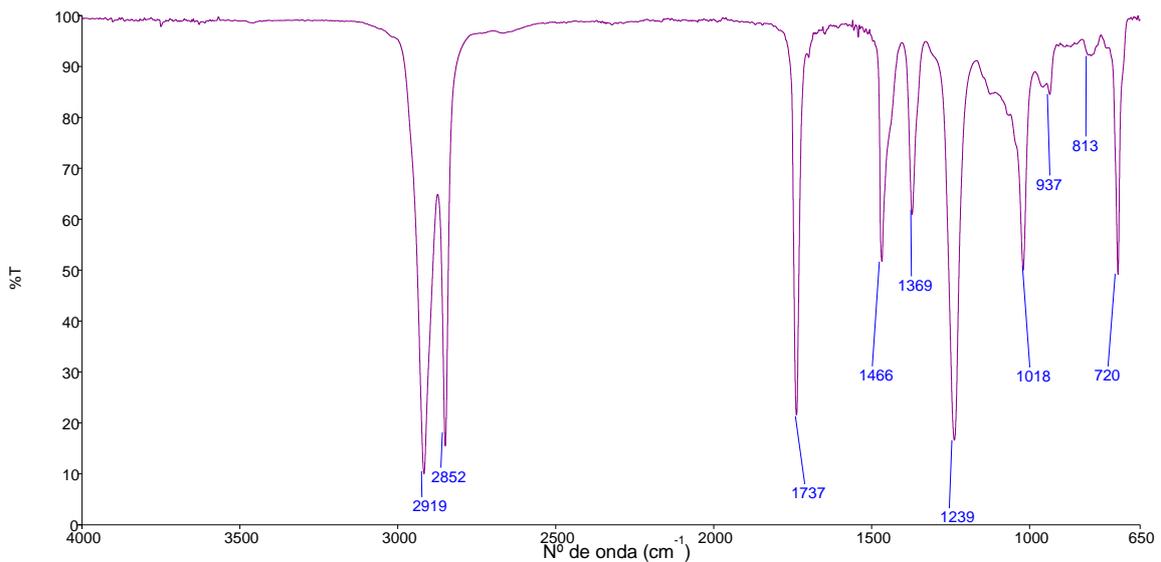


Figura 5.2. Espectro de infravermelho do EVA.

O espectro de infravermelho do HMPSA 1, Figura 5.3, apresenta absorções características de estiramento de CH_2 assimétrico em 2925 cm^{-1} e estiramento simétrico em 2865 cm^{-1} , deformação de C-H em 1449 e 1376 cm^{-1} , anel aromático em 700 cm^{-1} , estiramento de C=C em 971 cm^{-1} e estiramento fora do plano de =CH em 834 cm^{-1} estas bandas são provenientes do copolímero de estireno e isopreno. As absorções em 1449 e 1376 cm^{-1} da deformação de C-H são intensas devido a adição do óleo parafínico e foi utilizada uma resina hidrocarbônica no adesivo, pois a resina hidrocarbônica apresenta as mesmas absorções do óleo e do SIS (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979).

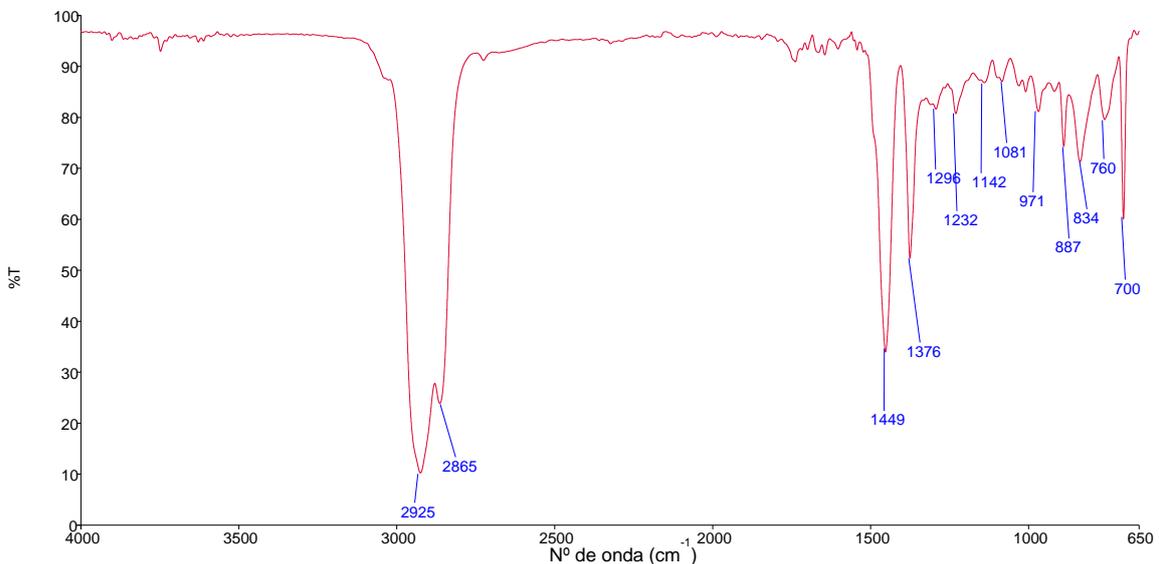


Figura 5.3. Espectro de infravermelho do HMPSA 1.

O espectro de infravermelho do HMPSA 2, Figura 5.4, apresenta absorções características de estiramento de CH_2 assimétrico em 2922 cm^{-1} e estiramento simétrico em 2872 cm^{-1} , estiramento de C=O em 1737 cm^{-1} , deformação angular de CH_2 em 1456 cm^{-1} e deformação angular de CH_3 em 1372 cm^{-1} . Esta amostra contém poliolefina, a banda de éster provém da resina taquificante utilizada e as absorções em 1456 e 1372 cm^{-1} da deformação de C-H são intensas devido a adição do óleo parafínico no adesivo (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979).

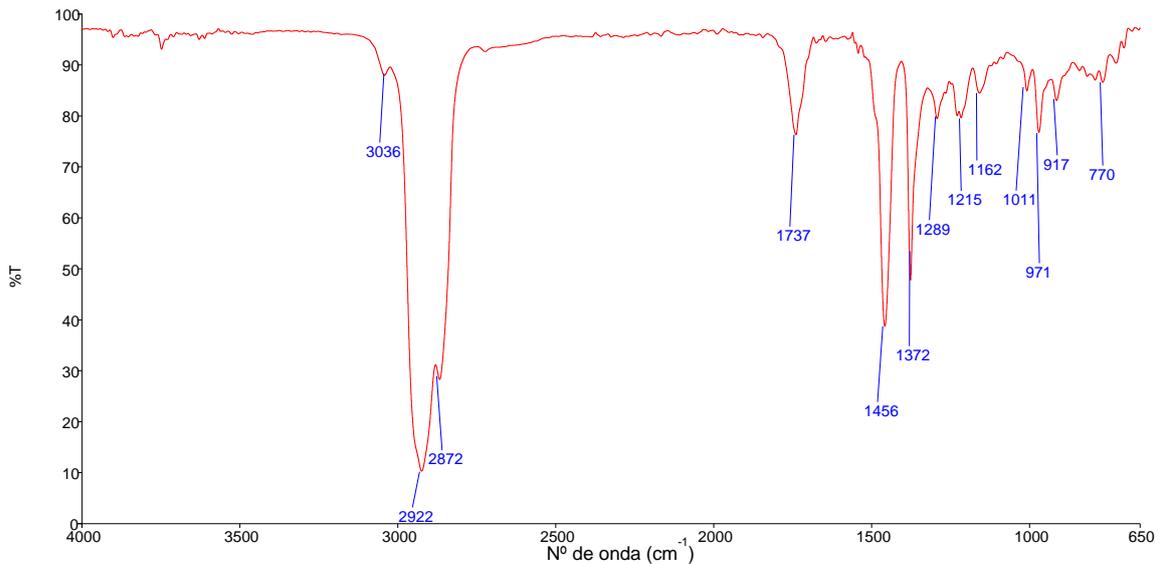


Figura 5.4. Espectro de infravermelho do HMPSA 2.

Também foram avaliados as propriedades térmicas destes adesivos que são muito importantes já que se trata de adesivos termofundíveis.

Analisando as curvas de DSC dos adesivos, observa-se que a PA apresenta dois picos de cristalização, um em 82°C ($\Delta H_c = 4$ J/g) e o outro em 58°C ($\Delta H_c = 18$ J/g) e um pico de fusão que o pico máximo a 95°C e o término da fusão em 107°C. O formato dos picos de cristalização e fusão mais alargados devem-se as diferentes frações de cadeias poliméricas formadas pelo ácido graxo dimerizado com diferentes teores de dímeros, trímeros e monômeros (Freitas, 2015; Hablot *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2002). A cristalização do EVA provém dos segmentos do etileno que conferem um pico de cristalização em 53°C com $\Delta H_c = 29$ J/g e o pico de fusão é em 75°C com $\Delta H_f = 44$ J/g, Figura 5.5.

Os adesivos HMPSA 1 e HMPSA 2 são amorfos como pode ser verificado na análise de DSC (Figura 5.6), porém o HMPSA 2 apresenta um pico de fusão muito pequeno em 142°C com $\Delta H_f = 1$ J/g, este pico de fusão pode ser proveniente de algum aditivo da formulação. A temperatura de transição vítrea do HMPSA 1 é -34°C e do HMPSA 2 é -14°C e estão relacionadas a composição do polímero base utilizada nas formulações, borracha SIS para o HMPSA 1 e poliolefina amorfa para o HMPSA 2.

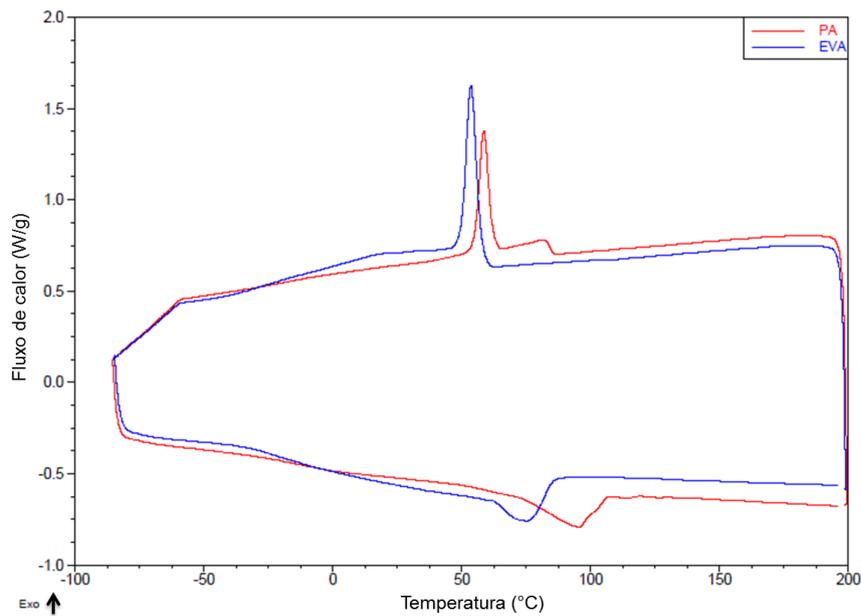


Figura 5.5. Curvas de DSC da PA e EVA.

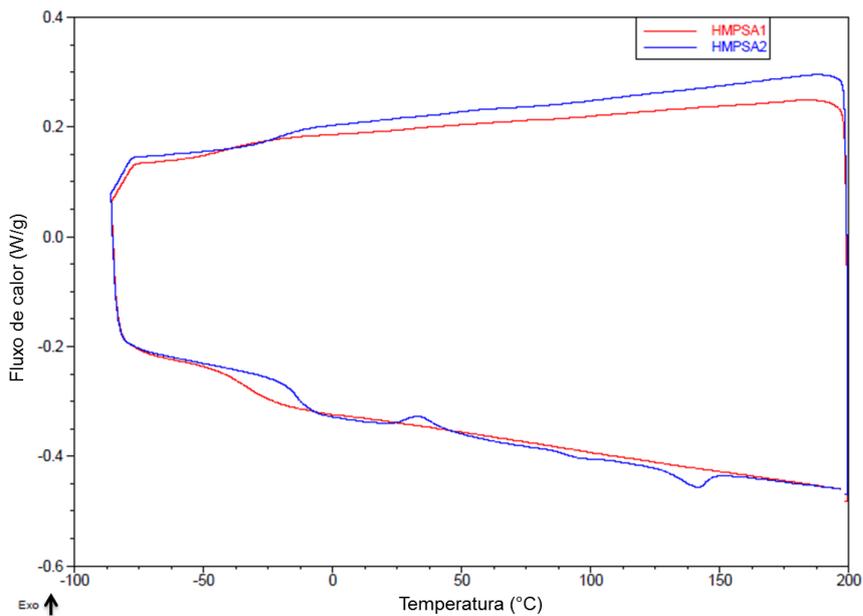


Figura 5.6. Curvas de DSC do HMPA 1 e HMPA 2.

A Figura 5.7 apresenta o comportamento do módulo de armazenamento (G') dos adesivos termofundíveis em função da temperatura. O módulo de armazenamento em temperaturas baixas ou próxima a ambiente está associado à dureza destes materiais e à coesão dos adesivos. Sendo assim, pode-se verificar que os adesivos HMPA 1 e HMPA 2 apresentam menor módulo de armazenamento comparado aos outros adesivos e com o aumento da temperatura o módulo decresce devido ao amolecimento do polímero. A PA é o adesivo que

apresenta maior módulo a 25°C e o módulo começa a decrescer em torno de 75°C que é a temperatura em que se observa o início da fusão no termograma de DSC (Figura 5.5). O EVA apresenta uma pequena queda no módulo de armazenamento em torno de 40°C e um decréscimo mais intenso em torno de 75°C que também está associado ao pico de fusão do DSC. A reologia dos poliuretanos serão discutidas no próximo subitem.

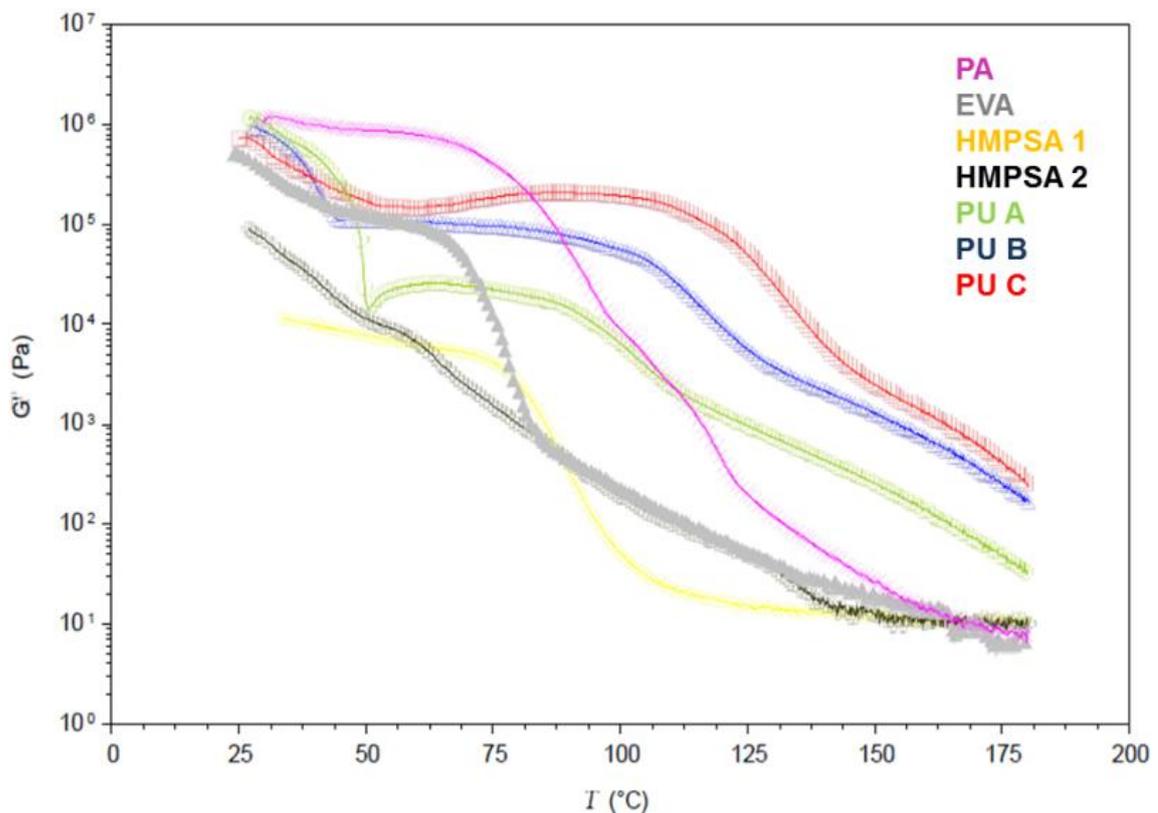


Figura 5.7. Módulo de armazenamento em função da temperatura dos adesivos termofundíveis.

Os ângulos de contato dos adesivos foram determinados, as componentes polar e dispersiva que são usados para calcular o trabalho de adesão (W_a) e coesão (W_c) dos adesivos. A Tabela 5.1 apresenta os valores de ângulos de contato da água e do diiodometano em contato com os adesivos, bem como as componentes dispersivas, polares e totais da tensão superficial calculada pela aproximação de Owens-Wendt (Equação 3.3). Os adesivos termofundíveis EVA, HMPSA 1 e HMPSA 2 apresentam caráter mais apolar (maior valor da componente apolar) comparando com os demais adesivos, com a componente polar próxima a zero. Já os adesivos PA, PU A, PU B, PU C e PU S apresentam a componente polar maior que os outros adesivos, este comportamento pode ser associado às estruturas mais polares como

os grupos amidas da PA (Frihart, 2004) e os grupamentos uretanos dos adesivos PU A, PU B, PU C e PU S (Navarro-Bañón, Pastor-Blas e Martín-Martínez, 2007).

Tabela 5.1. Valores de ângulos de contato e componentes polar e dispersiva dos adesivos.

| | $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°) | $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ (°) | γ (mJ/m ²) | γ^d (mJ/m ²) | γ^p (mJ/m ²) |
|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| PA | 79 ± 1,2 | 45 ± 0,5 | 39,5 ± 0,1 | 34,8 ± 0,2 | 4,7 ± 0,2 |
| EVA | 86 ± 0,7 | 18 ± 0,4 | 48,0 ± 0,1 | 47,2 ± 0,2 | 0,8 ± 0,1 |
| HMPSA 1 | 89 ± 0,9 | 19 ± 0,4 | 47,6 ± 0,1 | 47,2 ± 0,1 | 0,5 ± 0,0 |
| HMPSA 2 | 94 ± 0,8 | 21 ± 0,5 | 47,2 ± 0,1 | 47,1 ± 0,1 | 0,1 ± 0,0 |
| PU A | 77 ± 0,2 | 24 ± 0,7 | 47,8 ± 0,2 | 44,2 ± 0,3 | 3,6 ± 0,1 |
| PU B | 71 ± 0,4 | 21 ± 1,3 | 50,4 ± 0,2 | 44,6 ± 0,5 | 5,8 ± 0,3 |
| PU C | 83 ± 1,3 | 35 ± 1,0 | 42,7 ± 0,5 | 40,2 ± 0,4 | 2,5 ± 0,3 |
| PU S | 61 ± 1,5 | 16 ± 0,1 | 55,2 ± 0,7 | 45,1 ± 0,1 | 10,1 ± 0,8 |

5.1.1. Caracterização dos adesivos de poliuretano

Este trabalho avaliou três diferentes adesivos de poliuretano, cuja a diferença reside basicamente no grau de cristalinidade. A cristalinidade de um adesivo é um dos fatores mais importantes que afetam a propriedade de adesão destes materiais. A fim de avaliar o efeito deste parâmetro, bem como outros (reologia e massa molecular) nas características de adesão dos PUs, os mesmos foram caracterizados com relação a sua estrutura química e razão entre segmentos flexíveis e rígidos através das técnicas de FTIR e RMN-¹H.

Os espectros de infravermelho PU A, PU B e PU C a base de poliuretano, Figura 5.8, apresentam absorções características de estiramento C-O-C em 1175 cm⁻¹ e O=C-O em 1219 cm⁻¹ indicando que os três poliuretanos têm segmentos flexíveis formados por um macrodiol a base poliéster, além da banda característica de C=O de éster e uretano em 1730 cm⁻¹. Também apresentam uma banda de estiramento de C=C de anel aromático em 1597 cm⁻¹, mostrando que os segmentos rígidos são formados por diisocianato aromático. Os três poliuretanos apresentam diferentes intensidades nas bandas de estiramento e deformação da ligação N-H do grupo uretano em 3340 cm⁻¹ e 1532 cm⁻¹, respectivamente. Estas se referem aos diferentes teores de segmentos rígidos contidos na cadeia do poliuretano, sendo

assim, a ordem crescente de segmento rígido entre as amostras é PU A < PU B < PU C.

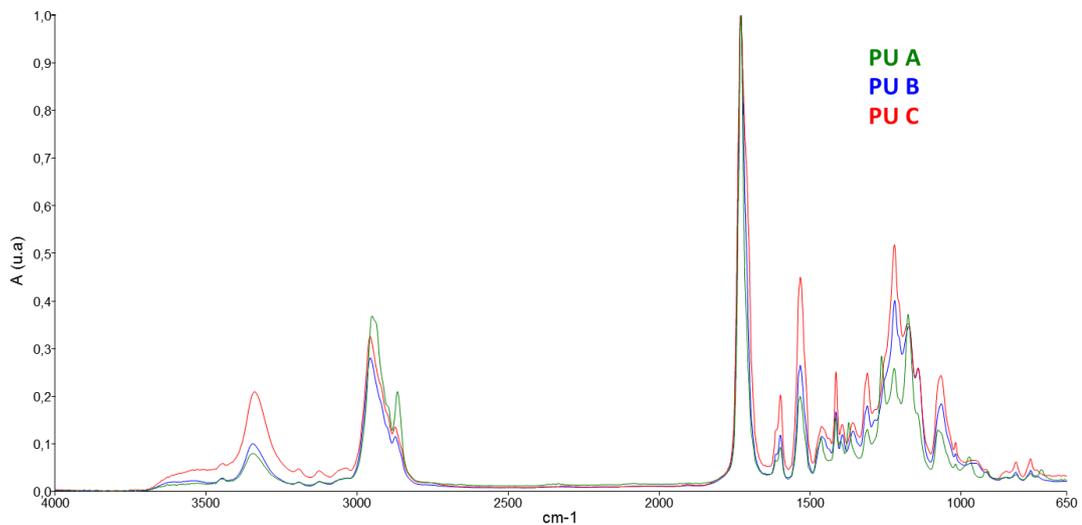


Figura 5.8. Espectros de infravermelho dos PU A, PU B e PU C

O espectro de adesivo PU S, Figura 5.9, apresenta absorções características de C-O-C em 1168 cm^{-1} , O=C-O em 1259 cm^{-1} , C=O de éster e uretano em 1721 cm^{-1} e deformação da ligação N-H do grupo uretano em 3391 cm^{-1} e 1523 cm^{-1} , respectivamente. Estas absorções indicam que o PU S é um poliuretano alifático a base de poliéster, sendo assim é um PU diferente do PU A, PU B e PU C que são poliuretanos aromáticos. Porém o PU S foi escolhido como um adesivo base solvente com boas propriedades adesivas em diversos substratos para comparação com os desempenhos de colagem dos adesivos PUs termofundíveis avaliados.

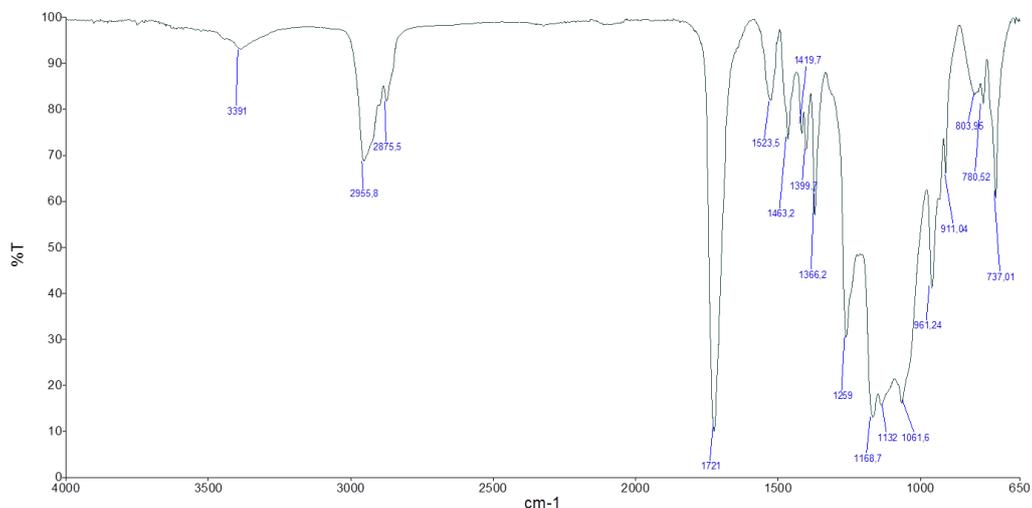


Figura 5.9. Espectro de infravermelho do PU S.

Em complementação a análise de infravermelho foi realizada a análise de RMN-¹H do PU A, PU B e PU C, Figura 5.10. Os espectros de RMN dos três PUs são similares e os sinais observados foram atribuídos da seguinte forma: um multiplete em 1,60 ppm que corresponde aos prótons dos grupamentos de metilenos dos segmentos rígidos e flexíveis sendo que o PU A também apresenta um multiplete em 1,30 ppm referente aos prótons dos grupamentos metilenos do segmento flexível; um triplete em 2,25 ppm que corresponde aos prótons do grupo metileno ligado a carbonila do poliéster; um multiplete em 3,81 ppm que corresponde aos prótons do grupo metileno ligado aos anéis fenil do isocianato MDI; um triplete em 4,0 ppm que corresponde aos prótons dos grupos alquil ligados na posição- α dos segmentos rígidos e flexíveis; um triplete em 4,1 ppm que corresponde aos prótons do grupo metileno ligado aos grupos uretanos e um multiplete em 7,0 ppm que corresponde aos prótons do anel aromático do isocianato. De acordo com Sánchez-Adsuar e Martín-Martínez, a presença (e a forma) de um ou mais sinais na região dos prótons dos grupos metilenos está associado ao tipo de poliéster utilizado na síntese do poliuretano, sendo assim o PU A apresenta dois sinais, em 1,3 e 1,6 ppm, similares aos sinais encontrados para os prótons dos grupamentos de metilenos do poliéster de hexanodiol adipato. Já o PU B e o PU C apresentam só um sinal em 1,6 ppm referente aos prótons dos grupamentos de metilenos do poliéster de butanodiol adipato (Sánchez-Adsuar e Martín-Martínez, 2000; Sánchez-Adsuar, 2000). Em todos os espectros foi possível verificar a presença de um sinal em 1,18 ppm, este sinal é proveniente de uma contaminação do clorofórmio deuterado, pois no RMN-¹H do solvente puro apareceu este mesmo sinal.

A literatura mostra que é possível avaliar a razão entre os segmentos flexíveis e rígidos de um poliuretano a partir dos sinais em 2,25 ppm (segmento flexível) e 3,81 ppm (segmento rígido) (Sánchez-Adsuar e Martín-Martínez, 2000; Sánchez-Adsuar, 2000). A Tabela 5.2 apresenta as alturas e integrais referentes aos sinais em 2,25 ppm e 3,81 ppm, respectivamente. Nas razões entre alturas ($H_{2,25}/H_{3,81}$) e entre integrais ($I_{2,25}/I_{3,81}$) pode-se verificar um decréscimo das mesmas do PU A para o PU B para o PU C. A partir destas razões, tem-se a relação entre os segmentos rígidos e flexíveis, sendo assim, o teor de segmentos rígidos aumenta do PU A < PU B < PU C, corroborando os resultados observados na análise de espectroscopia de infravermelho.

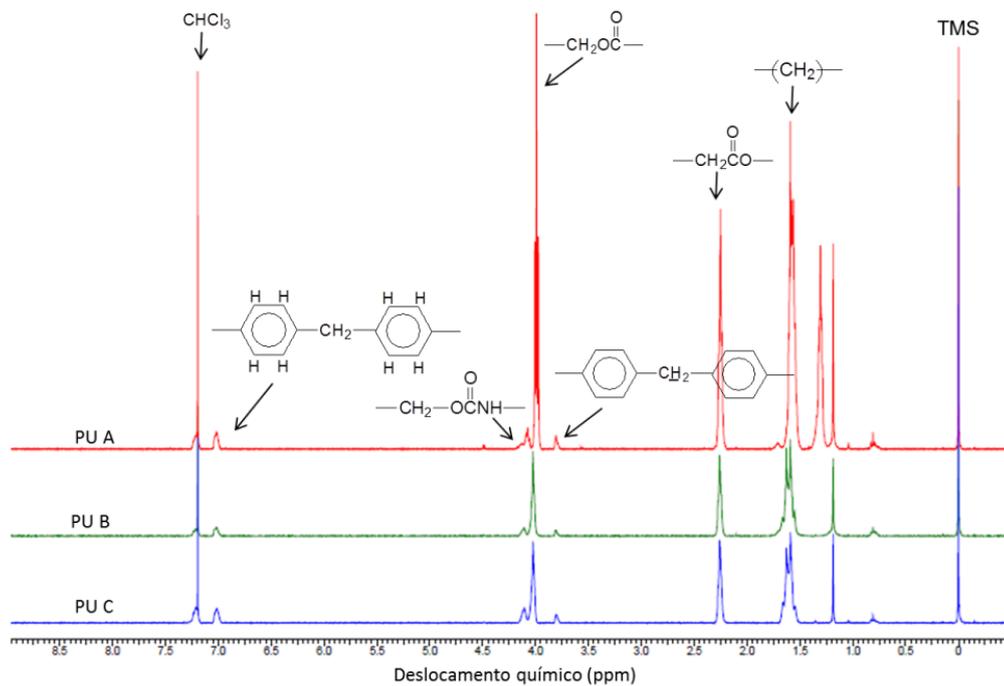


Figura 5.10. Espectros de RMN-H dos PU A, PU B e PU C.

Tabela 5.2. Dados da altura dos sinais 2,25 e 3,81 ppm ($H_{2,25}$ e $H_{3,81}$) e integral ($I_{2,25}$ e $I_{3,81}$).

| | $H_{2,25}$ | $H_{3,81}$ | $H_{2,25}/H_{3,81}$ | $I_{2,25}$ | $I_{3,81}$ | $I_{2,25}/I_{3,81}$ |
|-------------|------------|------------|---------------------|------------|------------|---------------------|
| PU A | 0,5505 | 0,0312 | 17,6 | 0,15 | 0,01 | 15,0 |
| PU B | 0,1851 | 0,0135 | 13,7 | 7,61 | 0,52 | 14,6 |
| PU C | 0,1842 | 0,0197 | 9,4 | 7,88 | 0,77 | 10,2 |

Na análise de difração de raio-X, Figura 5.11, é possível verificar que o PU C apresenta um pico único e alargado em $2\theta = 20^\circ$ devido a estrutura amorfa presente. O PU B apresenta um pico alargado e outro mais estreito em torno de 22° devido ao poliéster utilizado. Já o PU A apresenta dois picos intensos em 21° e 24° que são provenientes da estrutura cristalina do poliéster e um leve alargamento destes picos pela estrutura amorfa. Sendo assim a análise de DRX corrobora com os dados encontrados no RMN onde o PU C apresenta o maior teor de segmentos rígidos (menor razão $H_{2,25}/H_{3,81}$, Tabela 5.2), enquanto que o PU B e PU A apresentaram as maiores razões entre os segmentos flexíveis e rígidos, respectivamente. Além disso, estes dois PUs apresentaram sinais no DRX da existência de estrutura cristalina que podem ser observadas na análise de DSC, descritas a seguir (Sánchez-Adsuar e Martín-Martínez, 2000; Sánchez-Adsuar, 2000; Korley et al., 2006).

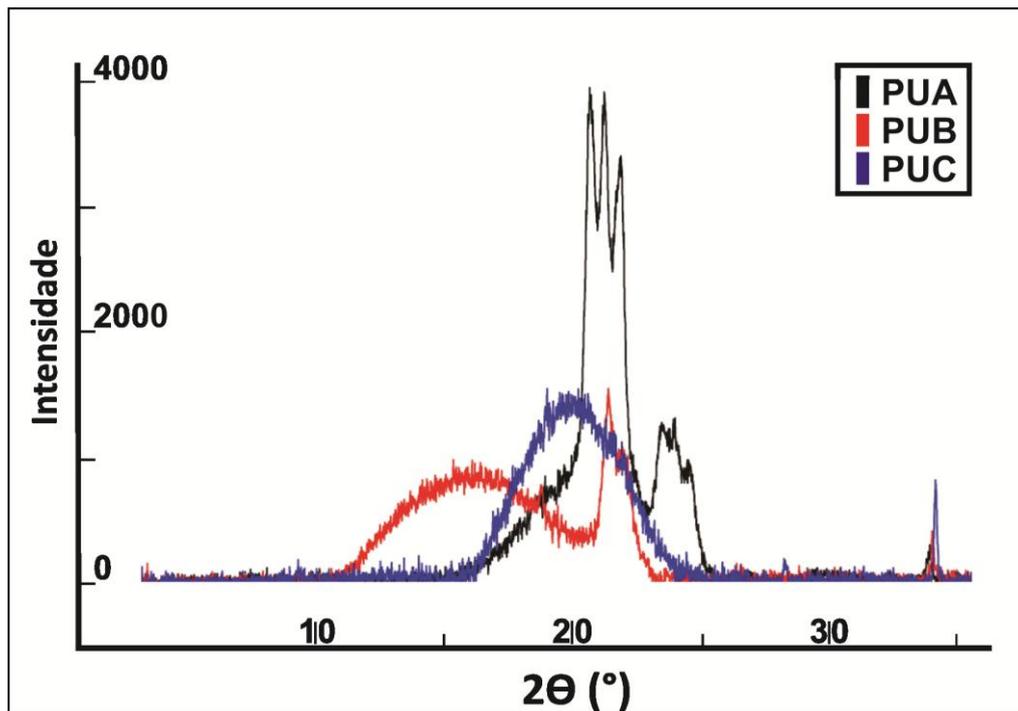


Figura 5.11. Difração de raio-X do PU A, PU B e PU C.

Da mesma forma que foi realizado para os outros adesivos termofundíveis, também se avaliou as propriedades térmicas dos adesivos termofundíveis de poliuretano. O PU A apresenta um pico de fusão intenso em 49°C com $\Delta H_f = 42$ J/g (Figura 5.12), sendo este o polímero de maior cristalinidade ($T_f = 38^\circ\text{C}$ e $\Delta H_f = 3$ J/g para o PU B). O formato do pico de cristalização do PU S é muito semelhante ao PU A e este apresenta um ΔH_c de 35 J/g e T_c de 23°C, enquanto que o PUA tem uma ΔH_c de 44 J/g e T_c de 22°C, sendo assim o PU A é mais cristalino que o PU S. Já o formato do pico de fusão do PU S apresenta duas frações de fusão, sendo o valor do pico de fusão tomado como 52°C e com ΔH_f de 39 J/g. No termograma do PU B, após a região de transição vítrea (-37°C), ocorre uma pequena cristalização seguida por um pico de fusão, evidenciando o caráter semicristalino desse polímero, devido à organização ou empacotamento das cadeias que não é uniforme em função das diferentes sequências de repetição entre segmentos rígidos e flexíveis na cadeia. O PU C, aparece como um polímero amorfo, onde há uma região de transição vítrea bem definida em -24°C e na temperatura de 124°C um pequeno pico alargado de fusão que foi desconsiderado. Os segmentos flexíveis provenientes do polioliol são as estruturas que conferem a cristalinidade ao poliuretano e as diferenças observadas nas entalpias dos PUs são consequência do tipo de polioliol, da razão segmento

flexível/rígido e do arranjo entre as cadeias (Sonnenschein *et al.*, 2005; Hood *et al.*, 2010).

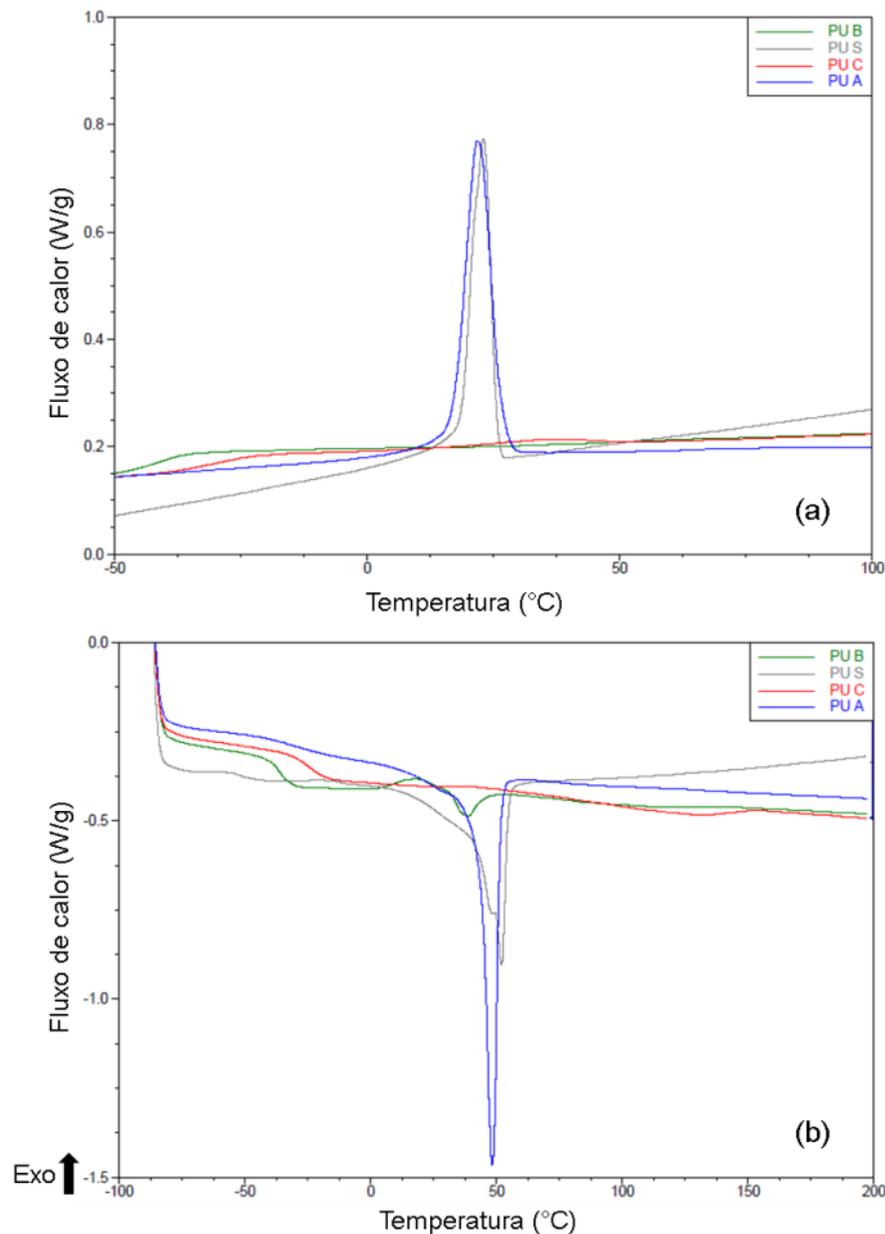


Figura 5.12. Curvas de DSC do PU A, PUB, PU C e PU S: (a) ciclo de resfriamento; (b) segundo ciclo de aquecimento.

Como foi dito na revisão bibliográfica a reologia pode ajudar a explicar a força de adesão que é causada por tensões internas do sistema (Awaja *et al.*, 2009), uma vez que a energia necessária de descolagem está associada a energia de dissipação (soma das componentes de deformação plástica, perda viscoelástica e amortecimento) (Oláh e Vancso, 2005). Sendo assim, foram avaliados os módulos

de armazenamento (G') e os valores de $\tan \delta$ em função da temperatura para os poliuretanos termofundíveis.

Os PU A, PU B e PU C apresentam dois platôs definidos, conforme visto no gráfico de módulo de armazenamento, Figura 5.13. A diferença da intensidade na queda em G' é influenciada pela diferença entre os teores de segmentos rígidos entre as cadeias dos três PUs e também por interações intermoleculares, que no caso de polímeros a base de poliéster são atribuídas as ligações de hidrogênio entre os blocos formadores do polímero, que interferem no grau de empacotamento das cadeias aumentando ou diminuindo a sua mobilidade (Bagdi *et al.*, 2012). Pelo termograma de DSC, foi possível verificar que o PU A apresenta um pico de fusão bem pronunciado em torno de 50°C, nesta faixa de temperatura observa-se uma queda pronunciada no módulo de armazenamento e pode-se associar este evento à fusão dos segmentos flexíveis que conferem cristalinidade a este poliuretano que possui a maior razão entre segmentos flexíveis/rígidos. O PU B também apresentou um pico de fusão na mesma faixa do PU A, porém o módulo de armazenamento não decresce na mesma intensidade que o PU A, sugerindo assim, um teor menor de segmentos flexíveis conforme identificado nas análises de infravermelho e RMN. O PU S apresenta duas quedas em torno de 55°C que são referentes às duas frações de fusão observadas no DSC, porém não observa-se outra queda no módulo de armazenamento em temperaturas superiores, mantendo-se constante.

No gráfico de $\tan \delta$ versus temperatura, (Figura 5.14), foram identificadas as temperaturas onde $\tan \delta$ é igual a 1. Nestas temperaturas os três poliuretanos estão totalmente fundidos e nesse ponto, ambas as respostas elásticas e plásticas referentes ao módulo de armazenamento (G') e perda (G'') são iguais frente a deformação de cisalhamento aplicada sobre a amostra no gradiente de temperatura observado. Desta forma, verifica-se que a temperatura de $\tan \delta = 1$ para o PU A e PU B (77°C para PU A e 101°C para o PU B) são superiores às temperaturas de fusão observadas no DSC, sendo assim, pode-se concluir que nestas temperaturas têm-se a fusão completa dos segmentos rígidos que não são observados no termograma de DSC. Já o PU C que apresenta um caráter predominante amorfo e com $\tan \delta = 1$ em 124°C, indicando que nesta temperatura ocorre a completa fusão dos segmentos rígidos. Este evento também foi observado na análise de DSC

através de um suave pico de fusão em torno de 124°C. A partir destas análises conclui-se que a avaliação dos aspectos reológicos associados ao comportamento térmico dos adesivos termofundíveis é extremamente importante para uma melhor compreensão das formas de aplicação destes adesivos, uma vez que isto influi no processo de adesão dos mesmos.

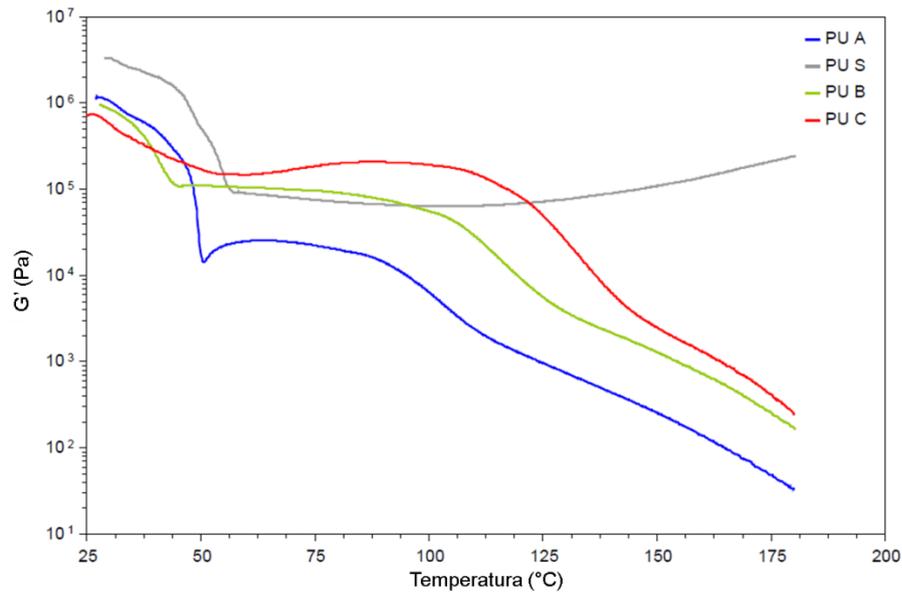


Figura 5.13. Módulo de armazenamento em função da temperatura dos poliuretanos.

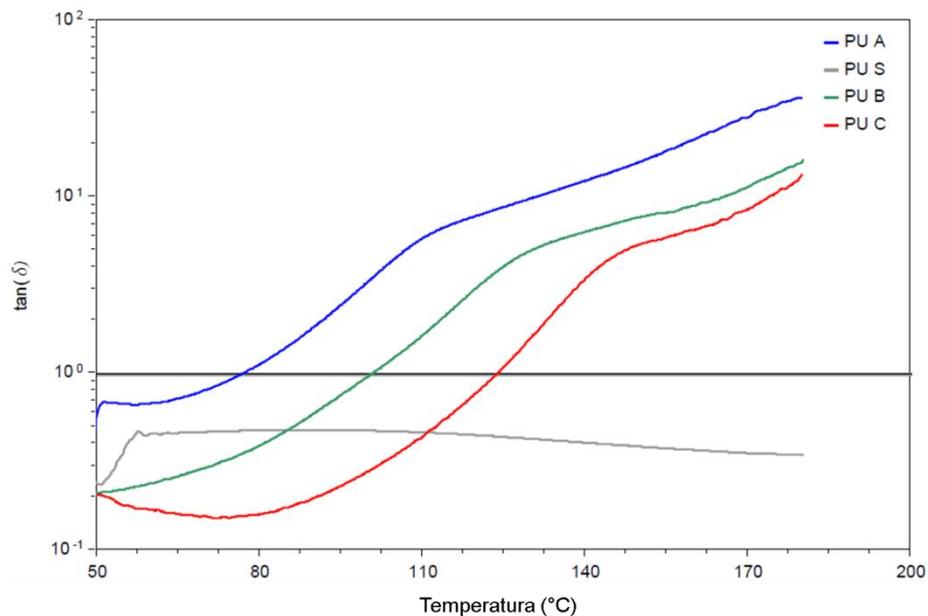


Figura 5.14. $\tan \delta$ em função da temperatura dos poliuretanos.

As massas molares dos poliuretanos podem ser visualizadas na Tabela 5.3 e pode-se verificar que o PU A, PU B e PU C são muito semelhantes entre si. Sendo

assim, a diferença de comportamento e valores dos módulos de armazenamento não é influenciada pela massa molar e sim, pela diferença na razão entre os segmentos rígidos e flexíveis dos polímeros. O PU S apresenta uma massa molar ponderal média superior aos poliuretanos termofundíveis (PU A, PU B e PU C) devido a aplicação como adesivo base solvente, pois o polímero deve proporcionar uma viscosidade razoável para aplicação e, com baixo sólidos (aproximadamente 15 – 20%) esta viscosidade é alcançada pela massa molar mais elevada. Além disso, uma alta massa molar confere melhores propriedades mecânicas e adesivas ao adesivo. A maior massa molar (M_w) do PU S colaborou para o maior módulo de armazenamento em temperaturas elevadas (Figura 5.13), ou seja, a sua viscosidade no estado fundido (em torno de 150°C) é superior aos demais poliuretanos. Além disso, a temperatura ambiente o PU S também apresenta o maior módulo de armazenamento.

Tabela 5.3. Peso molecular dos poliuretanos.

| | PU A | PU B | PU C | PU S |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Mn (g/mol) | 69645 | 81289 | 67305 | 62018 |
| Mw (g/mol) | 112892 | 123531 | 106327 | 209903 |
| Polidispersidade | 1,6 | 1,5 | 1,6 | 3,4 |

Uma vez que as análises de FTIR, RMN e DRX mostraram que há uma diferença na razão entre segmentos flexíveis/rígidos entre os adesivos PU A, PU B e PU C, e como consequência teores de cristalinidade diferentes, resolveu-se avaliar a influência desta diferença na morfologia destes polímeros no estado sólido. As micrografias obtidas pela técnica de microscopia de força atômica (AFM) mostram as diferenças de fases que caracterizam a morfologia dos poliuretanos. Nas micrografias de topografia do PU A e do PU B (Figura 5.15 a e c, respectivamente), assim como nas micrografias de adesão (Figura 5.15 b e d, respectivamente), verificam-se fases bem distintas observadas pelas regiões escuras e claras, isto indica um arranjo dos cristais destes PUs. As micrografias de adesão indicam a adesão da sonda de nitreto de silício com o poliuretano e sendo assim a maior interação de adesão irá ocorrer com os grupamentos mais polares, ou seja, os grupamentos uretanos. Sendo assim pode-se verificar o arranjo dos grupamentos rígidos pelas regiões mais claras que é onde se tem maior adesão da sonda. As regiões mais escuras, de menor adesão, são referentes aos segmentos flexíveis.

Através de uma modelagem computacional, Sami e colaboradores (2014) simularam como seria as interações via ligação de hidrogênio dos grupamentos uretanos e uréias e montaram um esquema de como os segmentos rígidos e flexíveis estariam dispostos (Figura 5.16). O esquema proposto por eles ficou muito semelhante à microscopia de força atômica que realizaram. Na micrografia de topografia do PU C (Figura 5.15 e), não foram verificadas regiões de fases definidas como nas amostras do PU A e PU B, devido a ausência de estrutura cristalina como verificado no DRX e DSC. A micrografia de adesão do PU C ficou com muitos ruídos e por isto não foi apresentada no trabalho.

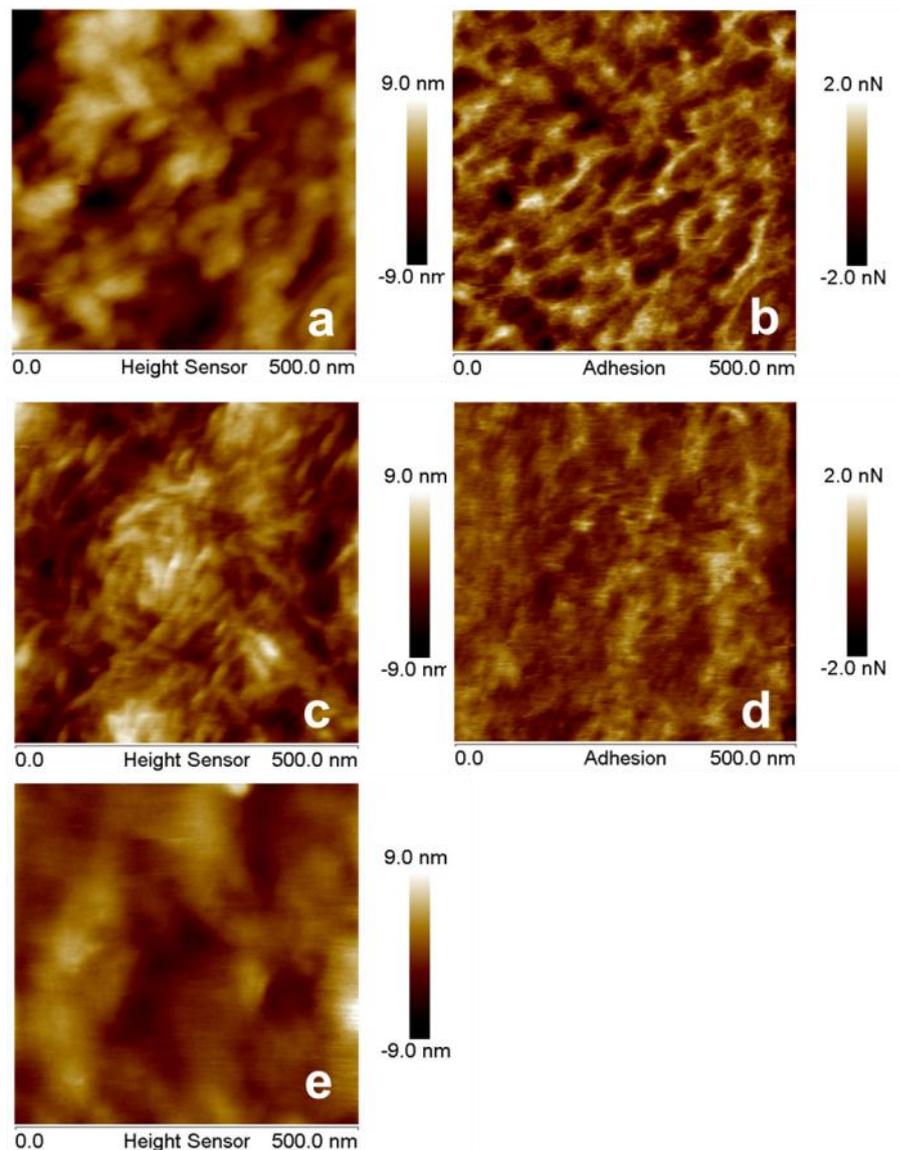


Figura 5.15. Micrografias de AFM. (a) PU A topografia, (b) PU A adesão, (c) PU B topografia, (d) PU B adesão, (e) PU C topografia.

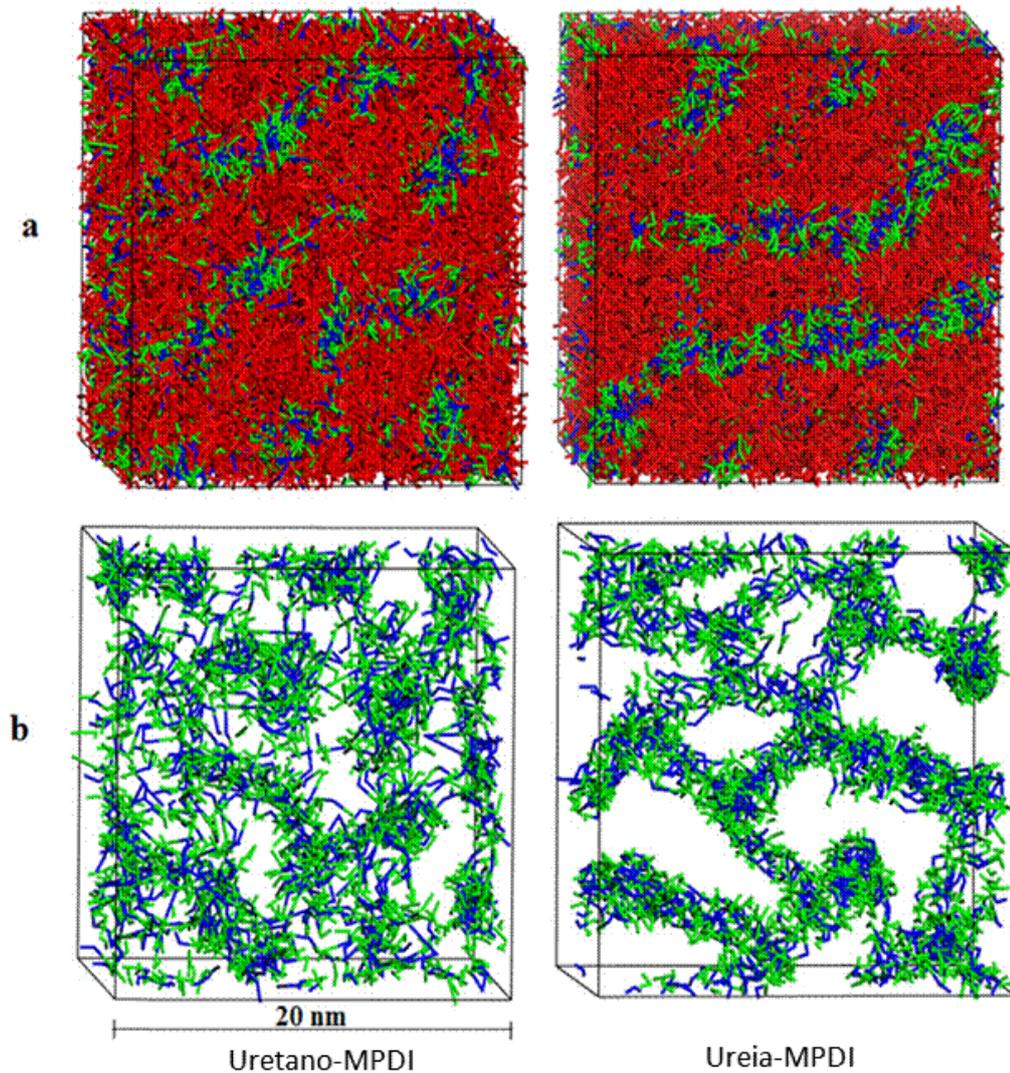


Figura 5.16. Simulação computacional da morfologia das microfases dos poliuretanos com MPDI e poliureia com MPDI. (a) segmentos rígidos e flexíveis (b) segmentos rígidos (vermelho: segmentos flexíveis de PTMO; azul e verde: segmentos rígidos de uretano e ureia). (Adaptado: Sami *et al.*, 2014)

O PU A e o PU B são polímeros semi-cristalinos como verificado pela análise de DSC, e sendo assim, quando submetidos a uma tensão, tendem a alongar e deformar permanentemente. Desta forma, foi analisada a morfologia destes poliuretanos alongados e verificou-se uma organização (orientação) destas estruturas morfológicas no sentido que o material foi tensionado, Figura 5.17. O PU C não apresenta uma deformação permanente logo após tensionada, desta forma não foi analisado na forma tensionada.

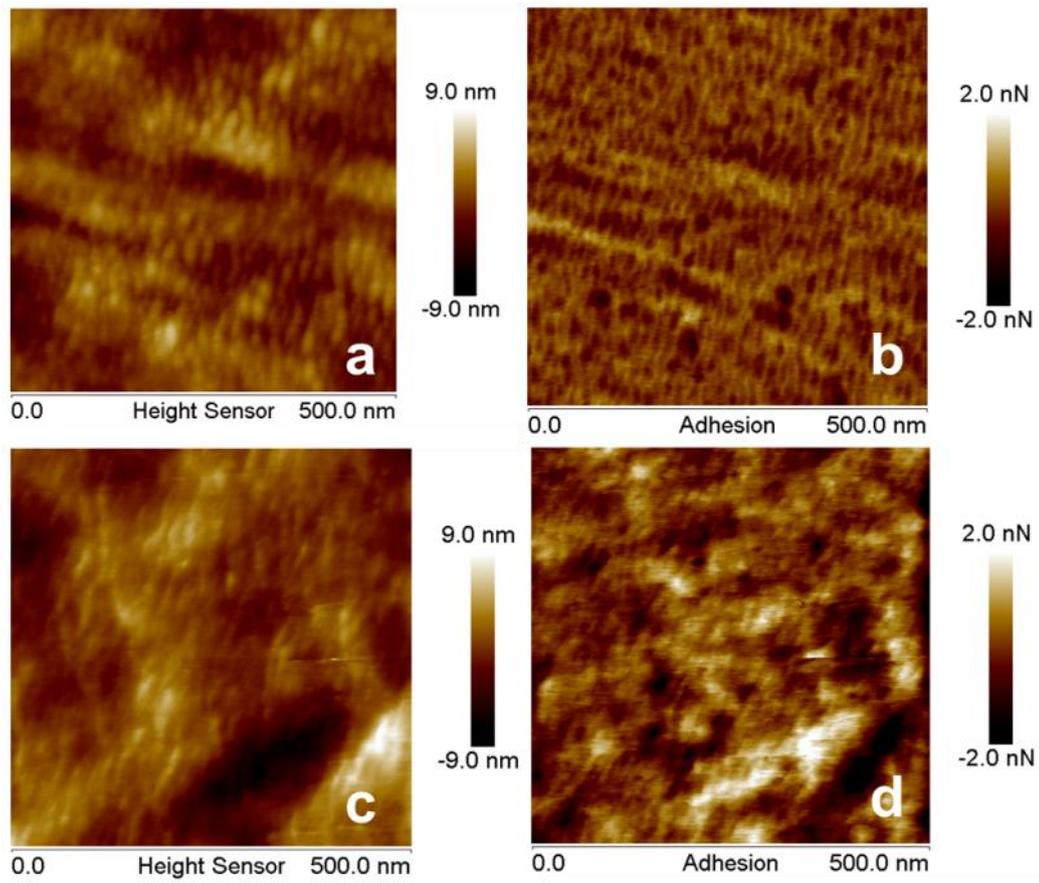


Figura 5.17. Micrografias de AFM: (a) PU A deformado - topografia, (b) PU A deformado - adesão, (c) PU B deformado - topografia, (d) PU B deformado - adesão.

5.2. Caracterização dos substratos

A técnica de FTIR foi usada para avaliar a natureza química dos substratos e possíveis impurezas ou aditivos. No espectro de infravermelho do substrato de PVC, Figura 5.18, observam-se as bandas de estiramento assimétrico de CH_2 em 2925 cm^{-1} e estiramento simétrico em 2852 cm^{-1} , deformação angular simétrica de CH_2 em 1255 cm^{-1} e deformação axial de C-Cl em 693 cm^{-1} . Além das bandas características do PVC, observa-se a presença de bandas características do plastificante dioctilftalato (DOP) em 1597 e 1580 cm^{-1} atribuído à deformação axial de C-C do anel aromático, 1721 cm^{-1} do estiramento de C=O e em 743 cm^{-1} referente ao anel aromático 1,2-dissubstituído do DOP (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979).

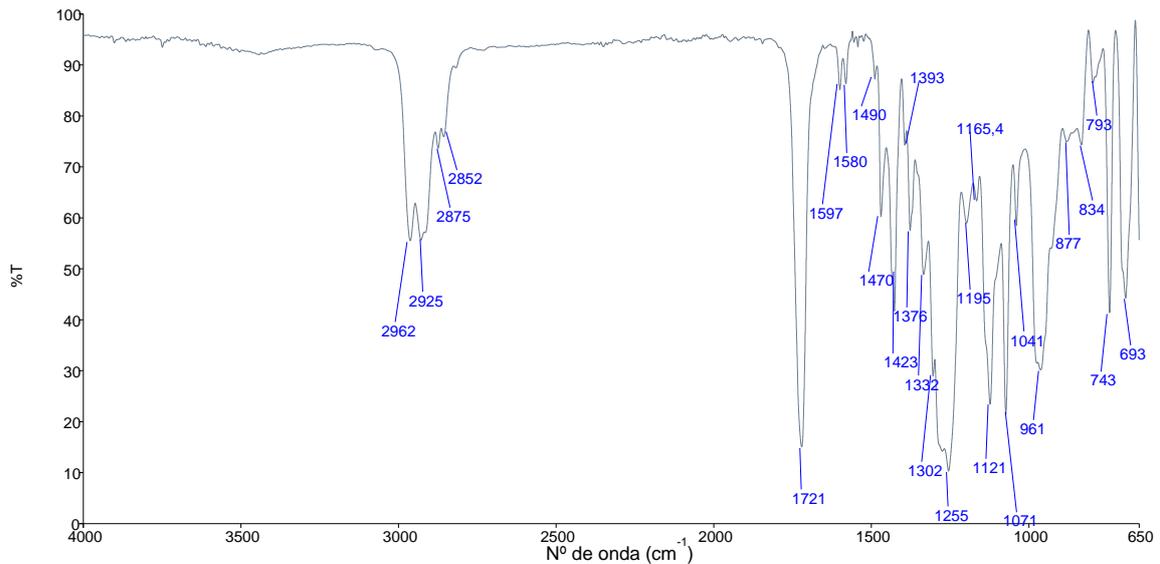


Figura 5.18. Espectro de infravermelho do PVC.

O espectro da superfície do laminado sintético, Figura 5.19, apresenta bandas de estiramento de N-H em 3327 cm^{-1} , estiramento de C=O de uretano em 1727 cm^{-1} e C=O de uréia em 1650 cm^{-1} e deformação de N-H do uretano em 1530 cm^{-1} indicando acabamento de poliuretano com presença de sílica em 1061 cm^{-1} como carga de reforço (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979).

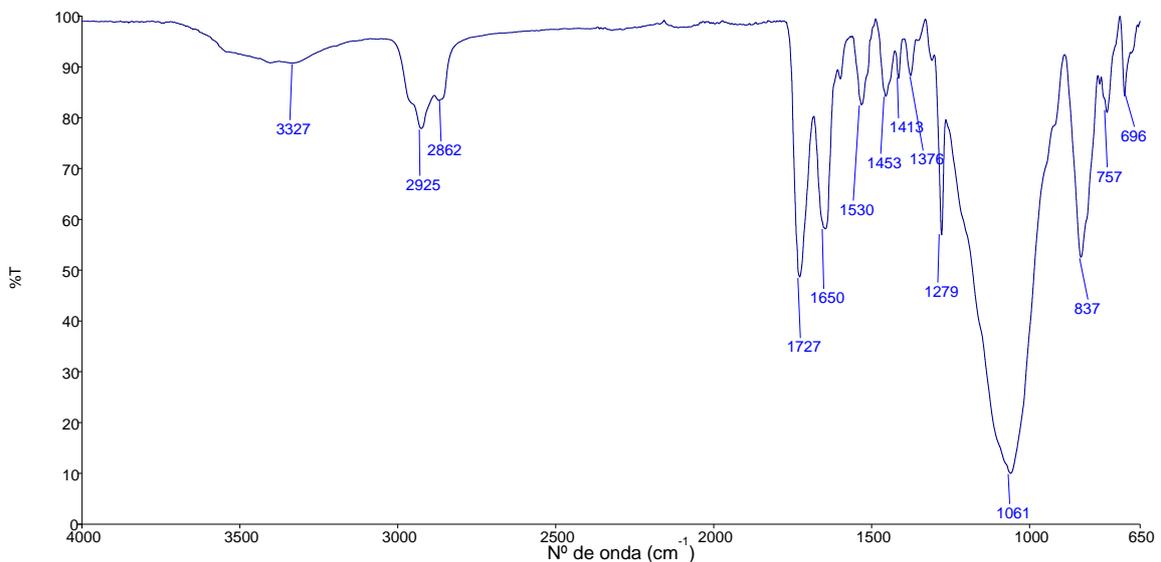


Figura 5.19. Espectro de infravermelho do laminado sintético.

O espectro da superfície do couro, Figura 5.20, apresenta bandas de estiramento de OH de grupamentos ácidos em 3310 cm^{-1} , estiramento de CH_2 assimétrico em 2922 cm^{-1} e estiramento simétrico em 2852 cm^{-1} , estiramento de

C=O de éster em 1741 cm^{-1} e C=O de ácido carboxílico em 1640 cm^{-1} . Estas bandas de absorção são características de ácidos graxos (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979).

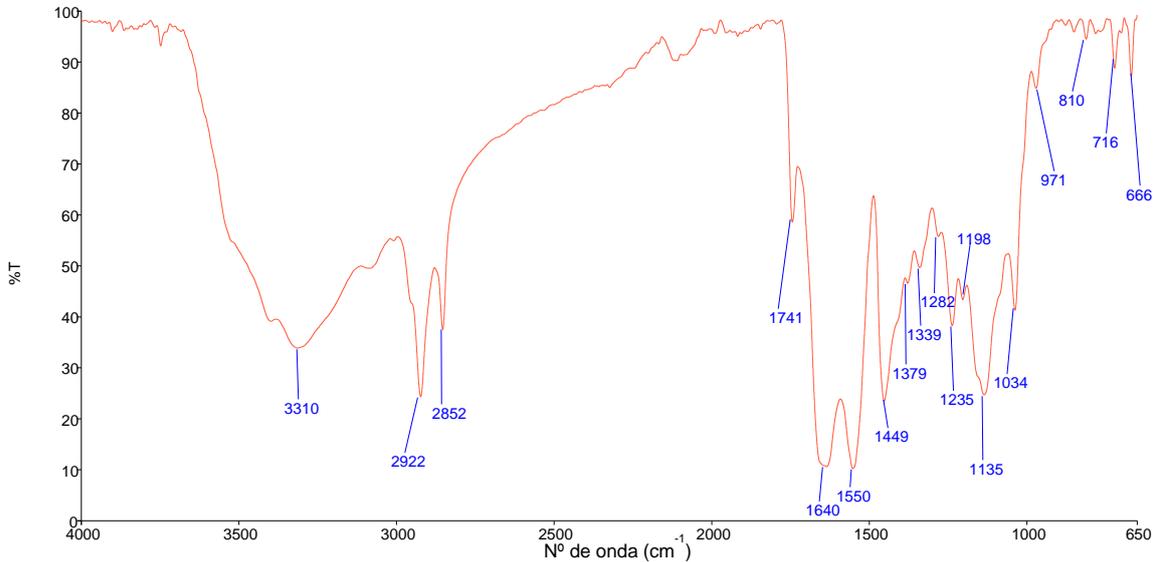


Figura 5.20. Espectro de infravermelho do couro.

O espectro do TPU, Figura 5.21, apresenta absorções características de deformação axial de NH em 3334 cm^{-1} , deformação axial de CH alifático e aromático de $2955\text{--}2875\text{ cm}^{-1}$, deformação axial de C=O de uretano e éster em 1727 e 1700 cm^{-1} , estiramento de C=C de anel aromático em 1597 cm^{-1} , deformação angular simétrica de NH do uretano em 1530 cm^{-1} , deformação axial assimétrica de C-C(=O)-O de éster em 1222 cm^{-1} e deformação axial assimétrica de C-O-C de 1168 a 1075 cm^{-1} (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979).

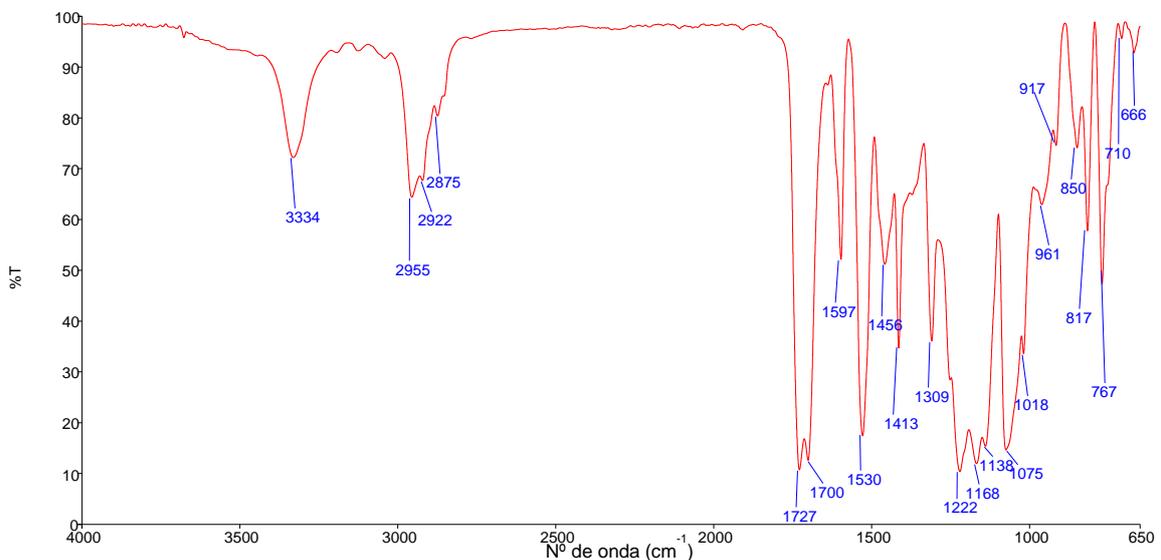


Figura 5.21. Espectro de infravermelho do TPU.

O espectro de infravermelho do TR como recebido (sem tratamento superficial) apresenta bandas características do butadieno: deformação CH_2 em 1448 e 1380 cm^{-1} , estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ (*trans*-1,4-butadieno) em 968 cm^{-1} ; bem como, absorções características do poliestireno: deformação do anel aromático em 696 cm^{-1} e deformação fora do plano do $\text{C}-\text{H}$ vinílico em 909 cm^{-1} ; e de sílica em 1102 cm^{-1} (Romero-Sánchez, Pastor-Blas e Martín-Martinez, 2001).

O substrato de TR foi tratado com uma solução a 1,8% de ácido tricloroisocianúrico em acetato de etila para modificar a polaridade do mesmo. Após o tratamento, Figura 5.22, verifica-se o surgimento de uma banda de estiramento de $\text{C}=\text{O}$ em 1711 cm^{-1} e a redução na intensidade das bandas de sílica, butadieno e estireno (1102 , 968 e 696 cm^{-1} , respectivamente). Este tratamento é realizado para modificar a polaridade do TR para que o adesivo tenha uma adesão efetiva na superfície do mesmo. Yin e colaboradores (2012) apresentaram a reação do ácido tricloroisocianúrico com as ligações duplas do butadieno, Figura 5.23. Esta reação mostra porque aparece a banda de estiramento de $\text{C}=\text{O}$ em 1711 cm^{-1} e redução da banda de estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ (*trans*-1,4-butadieno) em 968 cm^{-1} .

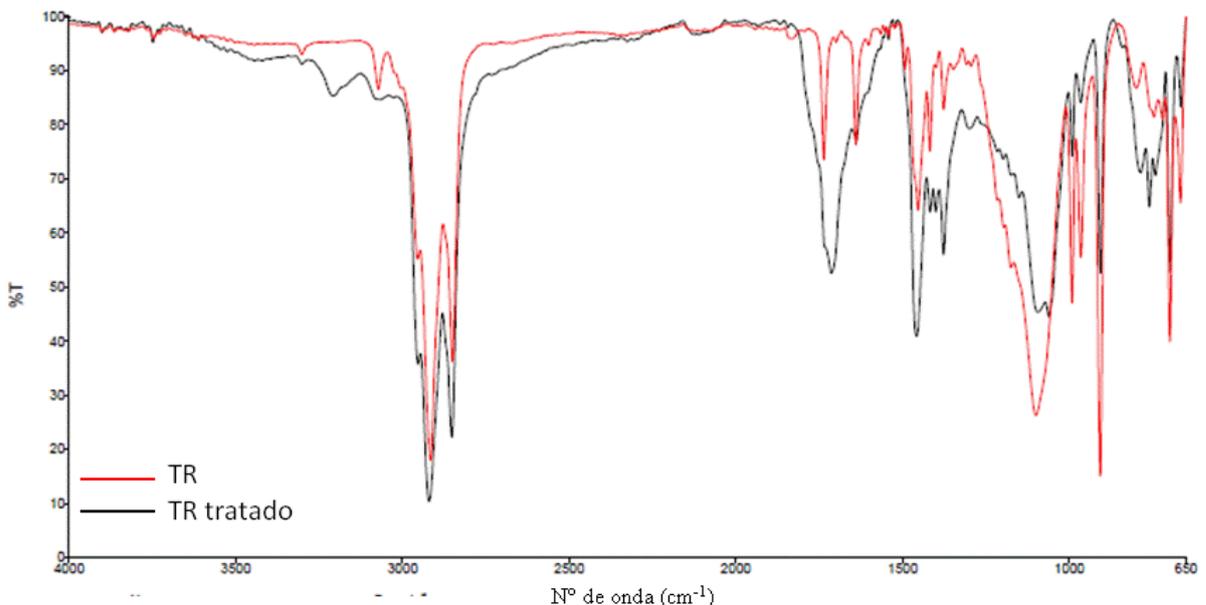


Figura 5.22. Espectro de infravermelho do TR não tratado e TR tratado.

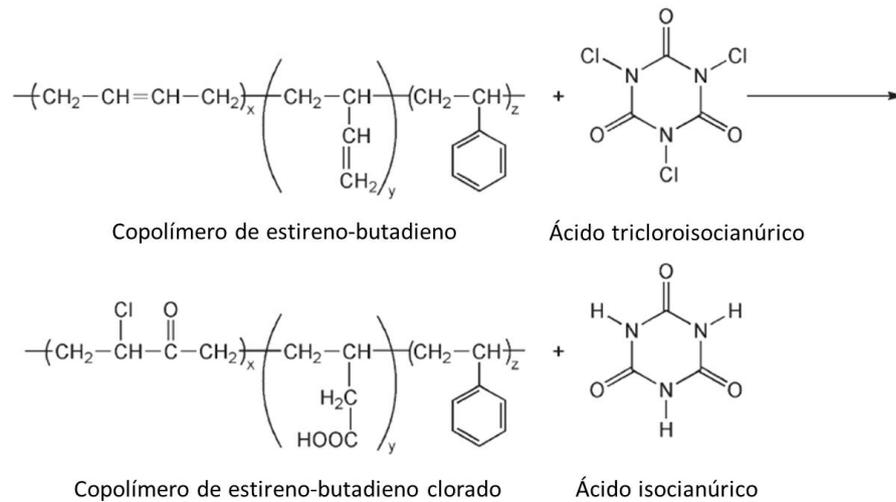


Figura 5.23. Esquema reacional do ácido tricloroisocianúrico com o copolímero de estireno-butadieno. (Adaptação: Yin *et al.*, 2012)

Da mesma forma que para os adesivos, também foram determinados os ângulos de contato, bem como as componentes polar e dispersiva para os substratos. A Tabela 5.4 apresenta os valores de ângulos de contato obtidos com água e do diiodometano em contato com os substratos, bem como, as componentes dispersivas, polares e totais da tensão superficial calculada pela aproximação de Owens-Wendt.

Tabela 5.4. Componentes polar e dispersiva dos substratos.

| | $\Theta_{H_2O} (^{\circ})$ | $\Theta_{CH_2I_2} (^{\circ})$ | γ (mJ/m ²) | γ^d (mJ/m ²) | γ^p (mJ/m ²) |
|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| PVC | 75 ± 0,6 | 16 ± 0,1 | 50,5 ± 0,1 | 46,6 ± 0,1 | 3,9 ± 0,2 |
| Laminado Sintético | 59 ± 1,3 | 34 ± 0,5 | 51,8 ± 0,6 | 38,3 ± 0,3 | 13,4 ± 0,8 |
| TR | 92 ± 0,6 | 31 ± 1,1 | 43,4 ± 0,5 | 42,9 ± 0,5 | 0,4 ± 0,1 |
| TR tratado | 81 ± 0,9 | 36 ± 1,0 | 42,9 ± 0,2 | 39,8 ± 0,6 | 3,0 ± 0,4 |
| Couro | 111 ± 0,8 | 0 | nd | nd | nd |
| TPU | 79 ± 0,4 | 30 ± 1,2 | 45,5 ± 0,3 | 42,1 ± 0,5 | 3,5 ± 0,2 |

nd- não determinado

O substrato de couro absorveu totalmente a gota de diiodometano, desta forma não foi possível determinar as componentes dispersiva, polar e total da tensão superficial para este substrato. Após o tratamento do TR com o ácido tricloroisocianúrico há um aumento na componente polar e um decréscimo na componente dispersiva, resultado esperado uma vez que o tratamento foi feito para aumentar a polaridade da superfície deste substrato.

O efeito do tratamento do ácido tricloroisocianúrico no TR também pode ser observado nas imagens de MEV (Figura 5.24 a e b com 5000x de magnificação e a Figura 5.24 c e d com 10000x de magnificação). Observa-se uma diminuição das irregularidades da superfície do substrato como reportado por García-Martín e colaboradores (2010). Os gráficos de EDS comprovam a presença do cloro na superfície do TR (Figura 5.24 e e f) indicando que o tratamento da superfície foi eficiente.

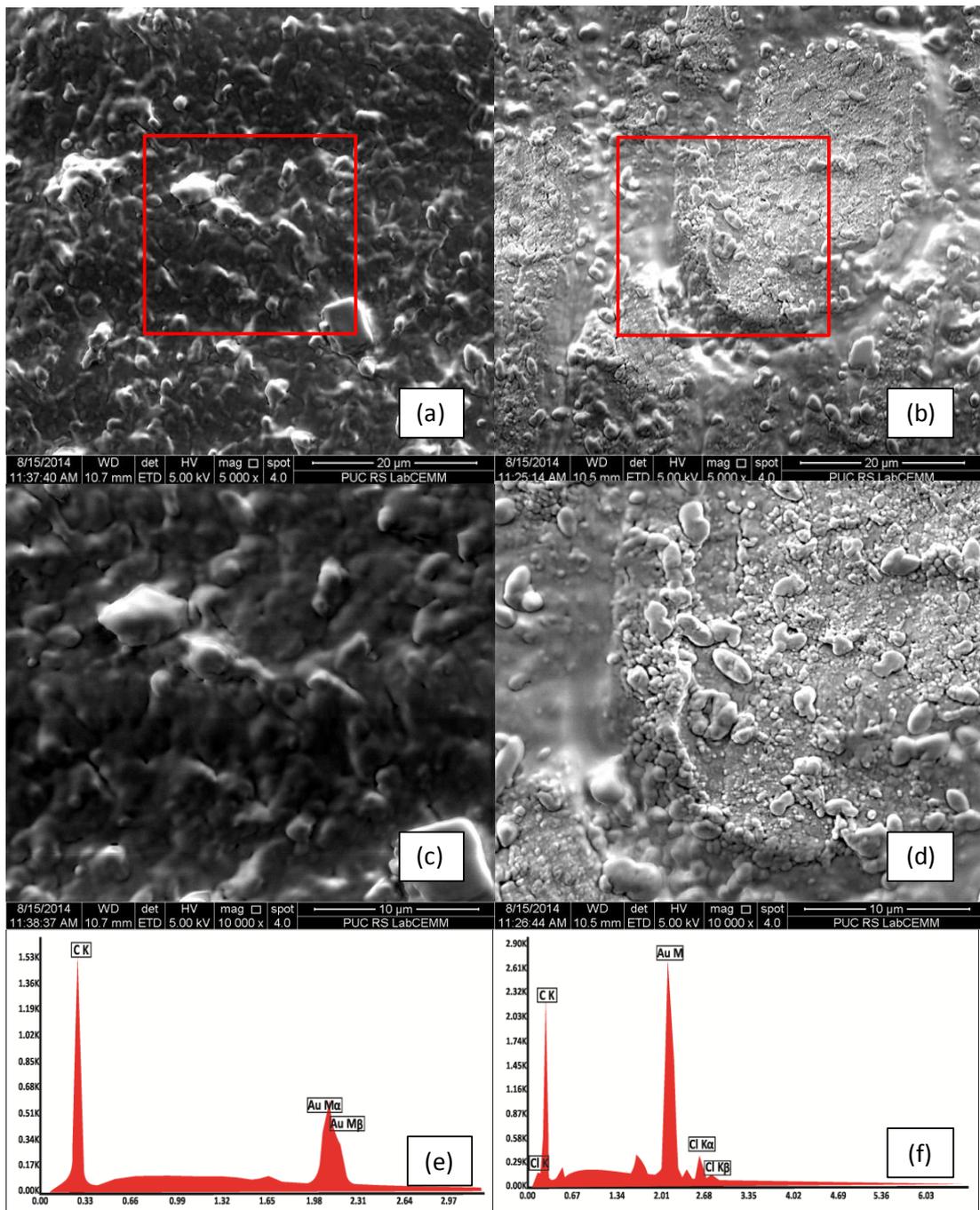


Figura 5.24. Micrografias da superfície do (a) TR em 5000x; (b) TR tratado em 5000x; (c) TR em 10000x; (d) TR tratado em 10000x; (e) EDS do TR; (f) EDS do TR tratado.

A Figura 5.25 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da superfície a partir da seção transversal para visualizar as irregularidades da superfície. O couro apresenta uma estrutura bem fibrilar devido às fibras do mesmo. O laminado sintético contém ondulações provenientes da gravação do acabamento sobre o suporte. O suporte é composto por um tecido e é possível visualizar as tramas dos fios.

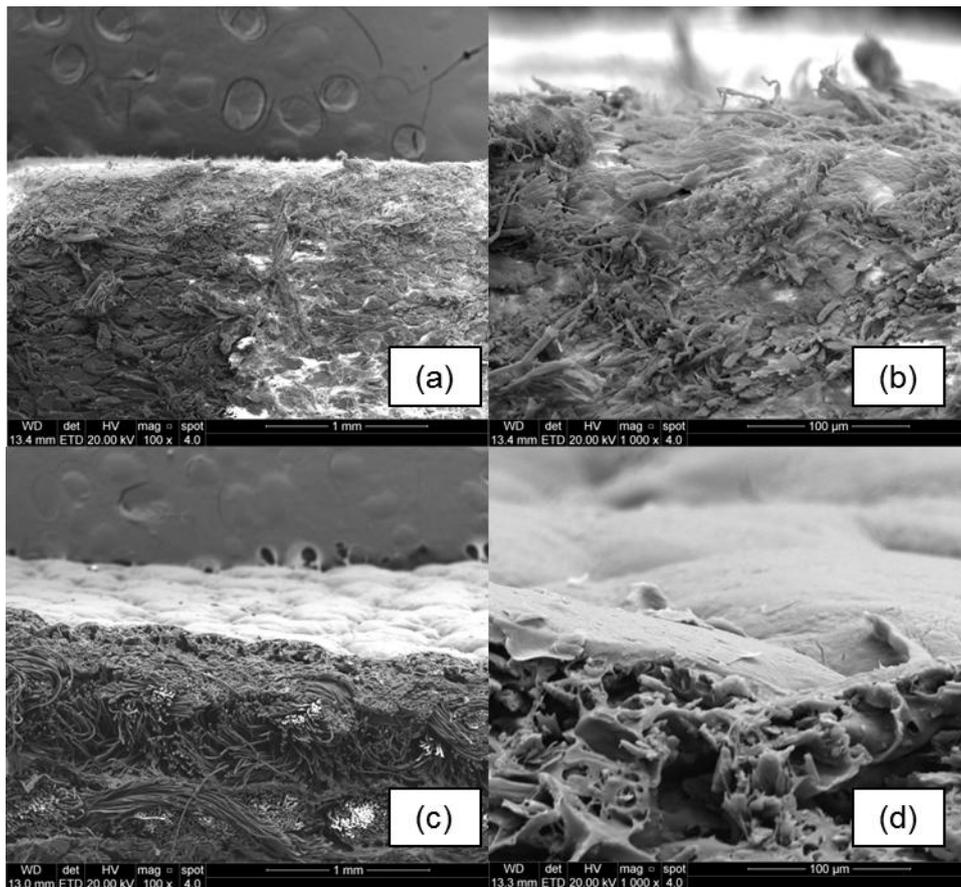


Figura 5.25. Micrografias da superfície da seção transversal do (a) couro em 100x; (b) couro em 1000x; (c) laminado sintético em 100x; (d) laminado sintético em 1000x.

Os substratos de PVC e TPU apresentam uma superfície mais lisa e homogênea, Figura 5.26. O TR tem a superfície mais irregular e nesta imagem de seção transversal não foi possível verificar diferença entre o TR e o TR tratado como na microscopia do topo da superfície. Na Figura 5.24 foi realizada uma ampliação de 10000x, enquanto que na Figura 5.26 foi realizada apenas 1000x, pois com ampliações maiores que 1000x ocorre a perda de foco do microscópio.

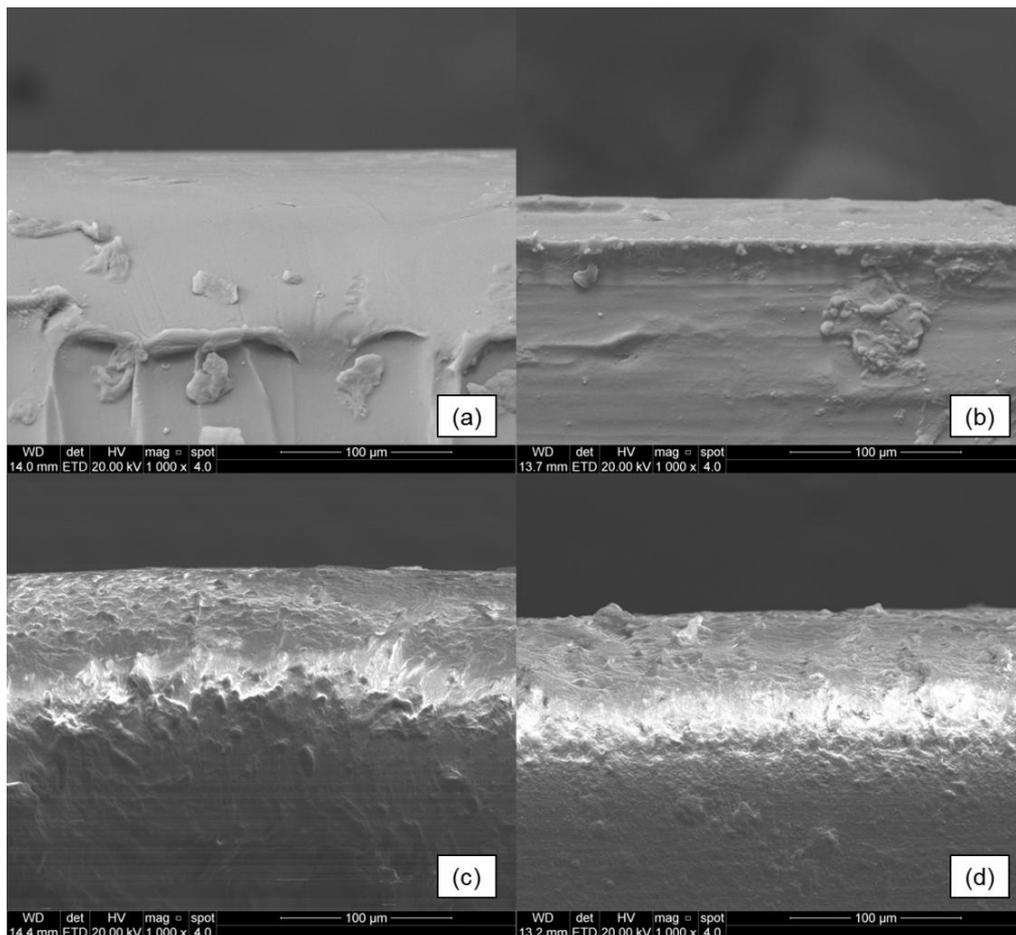


Figura 5.26. Micrografias da superfície da seção transversal do (a) PVC; (b) TPU; (c) TR; (d) TR tratado.

A rugosidade dos substratos foi medida, uma vez que este parâmetro pode contribuir positiva ou negativamente para o processo de adesão. A rugosidade dos substratos laminado sintético e couro são superiores aos demais substratos (Tabela 5.5), sendo que o couro é quase dez vezes mais rugoso que o laminado sintético devido às irregularidades de sua superfície que conferiu um desvio padrão superior. Os substratos de PVC, TR e TPU são materiais injetados e isto deve favorecer a obtenção de uma superfície mais lisa, por isso os valores de rugosidade destes substratos são similares. Comparando o TR e o TR tratado, verifica-se que após o tratamento houve um decréscimo na rugosidade do TR, o mesmo foi verificado na análise de MEV (Figura 5.24) onde se observou uma diminuição da irregularidade da superfície do TR.

Tabela 5.5. Rugosidade média (Ra) dos substratos.

| | Ra (μm) $\cdot 10^2$ |
|---------------------------|-----------------------------------|
| PVC | 3,0 \pm 2,0 |
| Laminado Sintético | 20 \pm 10 |
| TR | 4,0 \pm 2,0 |
| TR tratado | 2,0 \pm 0,0 |
| Couro | 120 \pm 80 |
| TPU | 2,0 \pm 1,0 |

5.3. Avaliação da colagem dos substratos

O trabalho de adesão (Tabela 5.6) entre os adesivos e os substratos foi calculado pela equação 3.6 utilizando os valores das componentes polares e dispersivas dos adesivos e substratos (Tabela 5.1 e 5.4). O substrato de couro absorveu todo o diiodometano e não foi possível calcular a componente polar e dispersiva, consequentemente, não foi possível calcular o trabalho de adesão.

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_A^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_A^p} \right) \quad (3.6)$$

Tabela 5.6. Trabalho de adesão (mJ/m^2) entre os adesivos e substratos.

| | PA | EVA | HMPSA 1 | HMPSA 2 | PU A | PU B | PU C | PU S |
|------------------------|------|------|------------|------------|------|-------|------|-------|
| PVC | 89,1 | 97,3 | 97,9 | 95,0 | 98,3 | 100,7 | 92,8 | 104,2 |
| Sintético preto | 89,2 | 91,5 | 90,1 | 87,3 | 96,2 | 100,3 | 90,1 | 106,4 |
| TR tratado | 82,0 | 89,7 | 89,1 | 87,7 | 91,7 | 92,6 | 85,5 | 95,7 |
| TPU | 84,6 | 92,4 | 91,7 | 90,2 | 93,3 | 95,6 | 88,1 | 98,9 |

A Tabela 5.7 apresenta o trabalho de coesão calculado pela equação 3.7. O adesivo PU B e PU S são os adesivos que apresentam maior trabalho de coesão. Os trabalhos de adesão e coesão serão relacionados com os resultados do ensaio de adesão (Tabela 5.8, 5.9 e 5.11).

$$W_c = 2\gamma_A \quad (3.7)$$

Tabela 5.7. Trabalho de coesão (mJ/m^2) dos adesivos.

| | $W_c (\text{mJ/m}^2)$ |
|----------------|-----------------------|
| PA | 79,2 |
| EVA | 95,9 |
| HMPSA 1 | 95,3 |
| HMPSA 2 | 94,4 |
| PU A | 95,6 |
| PU B | 100,8 |
| PU C | 85,4 |
| PU S | 110,3 |

A Figura 5.27 apresenta uma representação das possíveis falhas que podem ocorrer ao realizar a descolagem dos substratos no ensaio de adesão. A falha adesiva ocorrerá quando a camada do adesivo ficar em apenas um dos substratos. A falha em que se tem adesivo nas duas superfícies dos substratos é chamada de falha coesiva do adesivo. Se a adesão é muito forte e a coesão também, a delaminação ou rompimento do substrato poderá ocorrer (Ebnesajjad e Ebnesajjad, 2014). Estes conceitos irão contribuir para a compreensão da Tabela 5.8, 5.9 e 5.11, e para a discussão dos próximos resultados.

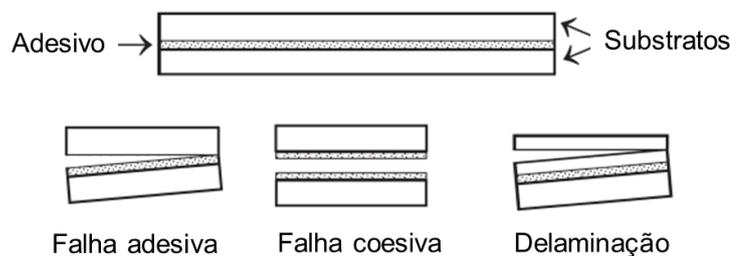


Figura 5.27. Representação das possíveis falhas da descolagem (Fonte: Ebnesajjad e Ebnesajjad, 2014).

Analisando os resultados dos ensaios de adesão dos adesivos nos substratos de PVC x sintético, Tabela 5.8 e comparando com os resultados de trabalho de adesão entre os dois substratos, observa-se adesão no PVC dos adesivos EVA, HMPSA 2 e PU A e este fato está associado ao trabalho de adesão destes adesivos ser maior no substrato de PVC. A PA apresentou valor de trabalho de adesão bem próximo entre o substrato de PVC e o sintético e após a descolagem observou-se uma leve delaminação no PVC e o adesivo ficou aderido no sintético. Como apresentado na revisão bibliográfica, a poliamida interage via ligações de hidrogênio com a cadeia do PVC e isto explica a leve delaminação no PVC, já com os demais adesivos, diferentes naturezas poliméricas, não foi observado este tipo de falha

neste substrato. O HMPSA 1 aderiu melhor no sintético, apesar do trabalho de adesão ser maior no substrato de PVC, isto pode ser explicado pela baixa coesão deste adesivo que será analisada posteriormente por reologia. O PU B, PU C e PU S apresentaram valores de resistência de colagem mais elevados comparados com os demais adesivos e aderiram nos dois substratos. No caso dos adesivos PU B e PU C observou-se o efeito da coesão do filme de adesivo e o PU S (base solvente) delaminou o substrato de sintético, isto significa que a coesão do adesivo é superior a resistência da camada superior do sintético e o solvente também deve ter colaborado na molhabilidade do substrato.

Nas colagens com os substratos de PVC com couro, observaram-se valores de colagem inferiores para a maioria dos adesivos, principalmente para os adesivos PU A, PU B, PU C e PU S comparando com as colagens de PVC com sintético. Considerando que o couro absorveu totalmente o diiodometano durante a análise de ângulo de contato e o ângulo de contato da água foi 111° , provavelmente a componente apolar é muito alta e a componente polar é próxima a zero. Esta característica da superfície do substrato explica a adesão no PVC dos adesivos mais polares PU A, PU B, PU C e PU S após a descolagem e não no couro. Os adesivos PU A e PU S delaminaram superficialmente o couro.

Tabela 5.8. Resultados e aspectos do ensaio de adesão com substrato de PVC (N/cm).

| | PVC x sintético | | PVC x couro | |
|----------------|-----------------|--|-------------|--------------------------------------|
| PA | 1,7 ± 0,1 | Leve delaminação PVC/Aderiu no sintético | 1,3 ± 0,2 | Leve delaminação PVC/Aderiu no couro |
| EVA | 3,8 ± 1,0 | Aderiu no PVC | 3,8 ± 0,1 | Aderiu no PVC |
| HMPSA 1 | 7,3 ± 0,6 | Aderiu no sintético | 2,7 ± 0,5 | Aderiu no couro |
| HMPSA 2 | 6,3 ± 0,5 | Aderiu no PVC | 1,6 ± 0,3 | Aderiu couro |
| PU A | 3,7 ± 0,2 | Aderiu no PVC | 4,8 ± 0,6 | Leve delaminação couro |
| PU B | 23,7 ± 2,9 | Adesão em ambos substratos | 5,1 ± 0,5 | Aderiu no PVC |
| PU C | 17,4 ± 2,9 | Adesão em ambos substratos | 8,0 ± 1,1 | Aderiu no PVC |
| PU S | 15,6 ± 0,5 | Delaminação Sintético | 3,6 ± 0,1 | Aderiu no PVC/Leve delaminação couro |

A partir das microscopias eletrônicas das seções transversais dos substratos colados foi possível verificar que os adesivos HMPSA 1 e HMPSA 2 não aderem muito bem no couro proporcionando espaços vazios na junção dos dois substratos, justificando o baixo valor de resistência de colagem, Figura 5.28 (a) e (c). Já nas colagens com o substrato de laminado sintético observa-se uma adesão uniforme para estes adesivos nos substratos, Figura 5.28 (b) e (d).

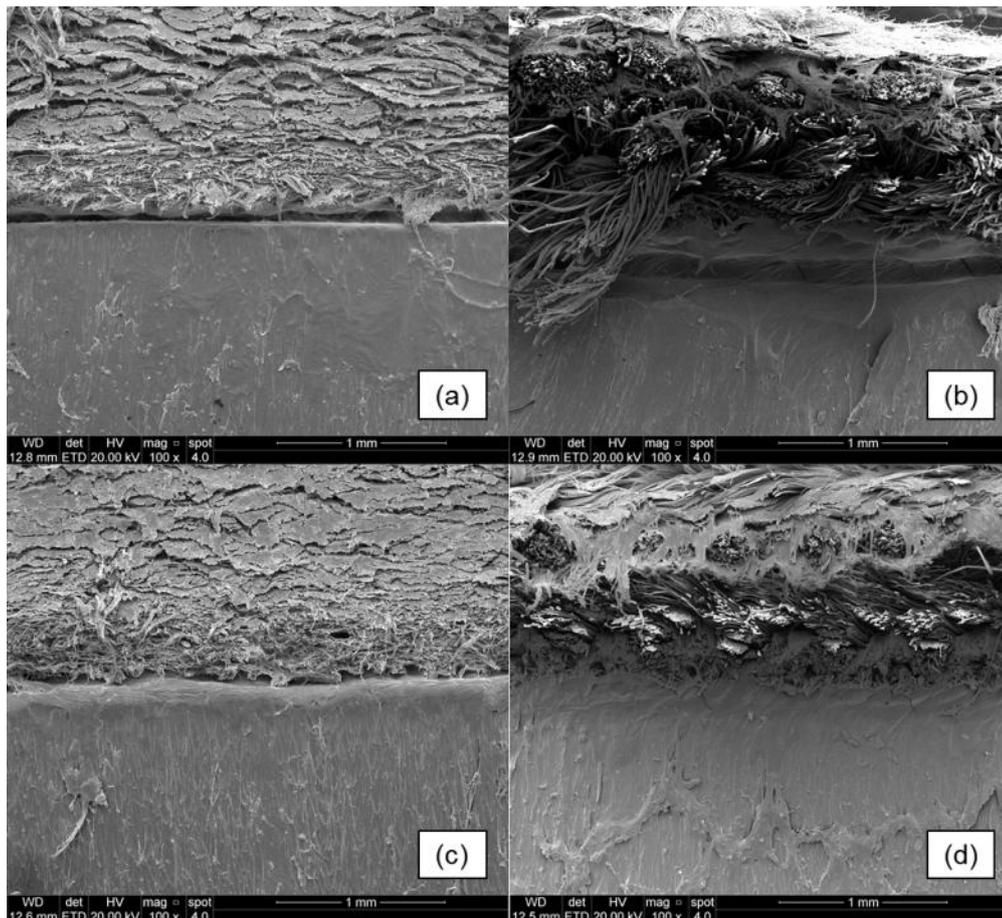


Figura 5.28. Micrografias da superfície da seção transversal da colagem (a) PVC x couro com HMPSA 1; (b) PVC x laminado sintético com HMPSA 1; (c) PVC x couro com HMPSA 2; (d) PVC x laminado sintético com HMPSA 2.

Na Figura 5.29 (e) e (f) observa-se que o PU C não aderiu muito bem nos substratos formando espaços vazios. Para o PU B também verifica-se alguns espaços vazios (Figura 5.29 (c) e (d)), mas estes parecem estar relacionados mais a formação de bolhas durante o processo de colagem por prensa do que por falha de adesão no substrato. Os demais adesivos PU A e PU S parecem estar muito bem aderidos nos substratos (Figura 5.29 (a), (b), (g) e (h)). Em relação a espessura do

filme, fica bem evidente que a espessura dos filmes do PU B e PU C são maiores como descrito no Quadro 4.1.

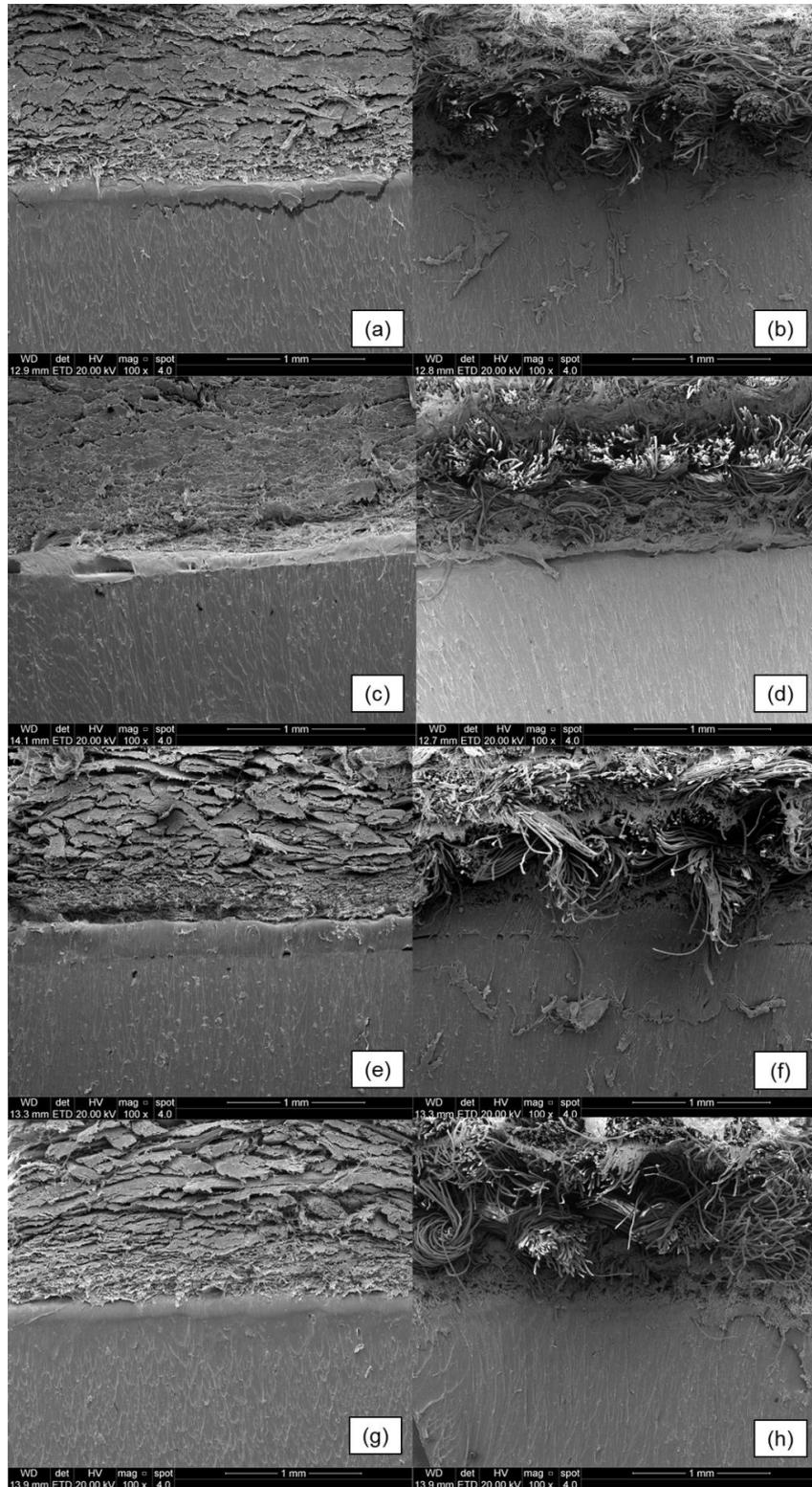


Figura 5.29. Micrografias da superfície da seção transversal da colagem (a) PVC x couro com PU A; (b) PVC x laminado sintético com PU A; (c) PVC x couro com PU B; (d) PVC x laminado sintético com PU B; (e) PVC x couro com PU C; (f) PVC x laminado sintético com PU C; (g) PVC x couro com PU S; (h) PVC x laminado sintético com PU S.

As colagens com os substratos TR com sintético e TR com couro apresentaram valores de resistência de colagem inferiores às colagens com PVC, Tabela 5.9. O trabalho de adesão dos adesivos também foi inferior para o TR e isso justifica os valores baixos de resistência de colagem. Os adesivos PU B e PU S apresentaram valores de colagem superiores aos demais adesivos neste sistema, isto está associado ao trabalho de adesão no TR ser maior destes adesivos (PU B = 92,6 mJ/m²; PU S = 95,6 mJ/m²) comparado com os demais (inferiores a 91,7 mJ/m²). O PU C apresentou uma colagem ruim, descolando facilmente.

Tabela 5.9. Resultados e aspectos do ensaio de adesão com substrato de TR (N/cm).

| | TR x sintético | | TR x couro | |
|-----------------|----------------|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|
| | | | | |
| PA | 1,5 ± 0,3 | Falta de adesão no TR | 1,0 ± 0,0 | Falta de adesão no TR |
| EVA | 2,8 ± 0,9 | Falta de adesão em ambos substratos | 2,1 ± 0,1 | Falta de adesão em ambos substratos |
| HMP SA 1 | 1,2 ± 0,3 | Aderiu no sintético | 0,8 ± 0,0 | Aderiu no couro |
| HMP SA 2 | 0,5 ± 0,0 | Falta de adesão em ambos substratos | 0,6 ± 0,1 | Falta de adesão em ambos substratos |
| PU A | 1,7 ± 0,8 | Aderiu no sintético | 3,3 ± 0,9 | Aderiu no couro |
| PU B | 5,2 ± 3,2 | Aderiu no sintético | 10,6 ± 0,8 | Aderiu no couro |
| PU C | - | Descolou facilmente | - | Descolou facilmente |
| PU S | 24,3 ± 3,5 | Del. Sintético | 7,2 ± 0,3 | Aderiu no TR/Leve delaminação couro |

Com a finalidade de entender a falha de adesão sobre o TR tratado, foi realizado a análise de ângulo de contato do TR após a descolagem dos corpos de prova com o PU B e PU C. Observou-se que a componente polar destes corpos-de-prova de TR decresceu comparando com os valores do TR tratado, Tabela 5.10. Geralmente, os substratos de TR contêm óleo e estearato de zinco que atuam como plastificantes. No caso das colagens do PU B e PU C foi utilizado 120 e 150°C, respectivamente, na temperatura de prensa, sendo assim, pode-se concluir que houve a migração do óleo para a superfície do TR causado pelo aquecimento, dificultando a adesão do adesivo no substrato. Este fato seria explicado pela teoria de camadas fracamente ligadas. Pela análise de TGA (na seção de Anexos) foi

possível verificar que na temperatura de 150°C ocorre a perda de massa de 0,9% e em 200°C (temperatura máxima utilizada para aplicação do EVA) a perda de massa foi de 2,5%.

Tabela 5.10. Componentes polar e dispersiva dos substratos de TR após a colagem com o PU B e PU C.

| | $\Theta_{H_2O} (^{\circ})$ | $\Theta_{CH_2O} (^{\circ})$ | γ (mJ/m ²) | γ^d (mJ/m ²) | γ^p (mJ/m ²) |
|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| TR | 91,9 ± 0,6 | 31 ± 1 | 43,4 ± 0,5 | 42,9 ± 0,5 | 0,4 ± 0,1 |
| TR tratado | 81,3 ± 0,9 | 36 ± 1 | 42,9 ± 0,2 | 39,8 ± 0,6 | 3,0 ± 0,4 |
| TR após colagem a 120°C (PU B) | 94,2 ± 0,4 | 36 ± 1 | 41,7 ± 0,5 | 41,5 ± 0,5 | 0,3 ± 0,0 |
| TR após colagem a 150°C (PU C) | 96,5 ± 0,4 | 32,7 ± 0,2 | 43,1 ± 0,1 | 43,0 ± 0,1 | 0,1 ± 0,0 |

As colagens com os substratos TPU com sintético e TPU com couro apresentaram valores de resistência de colagem baixos para os adesivos PA, HMPSA 1 e HMPSA 2 (Tabela 5.11), sendo que para o EVA não foi possível medir a resistência pois descolou facilmente. Em relação aos adesivos de PU, observaram-se melhores resultados para o PU B e o PU S e estes são os adesivos que apresentaram maior trabalho de adesão no TPU, justificando os melhores resultados.

Tabela 5.11. Resultados e aspectos do ensaio de adesão com substrato de TPU (N/cm).

| | TPU x sintético | | TPU x couro | |
|----------------|------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| PA | 1,4 ± 0,1 | Aderiu no TPU | - | Descolou facilmente |
| EVA | - | Descolou facilmente | - | Descolou facilmente |
| HMPSA 1 | 3,9 ± 0,1 | Aderiu no sintético | 1,5 ± 0,2 | Aderiu no couro |
| HMPSA 2 | 8,3 ± 0,8 | Aderiu no TPU | 2,4 ± 0,4 | Aderiu no couro |
| PU A | 10,1 ± 1,5 | Aderiu no TPU | 14,7 ± 4,9 | Aderiu no TPU |
| PU B | 31,9 ± 2,7 | Adesão em ambos substratos | 17,8 ± 1,0 | Adesão em ambos substratos |
| PU C | 9,0 ± 2,2 | Aderiu no TPU | 14,9 ± 1,0 | Aderiu no TPU |
| PU S | 16,2 ± 1,5 | Delaminação Sintético | 5,1 ± 0,0 | Aderiu no TPU/Leve delaminação couro |

Assim como nas microscopias das colagens com PVC x couro, a mesma falha de adesão foi observada nas colagens de couro x TPU com os adesivos HMPSA 1 e HMPSA 2 (Figura 5.30 (a) e (c)).

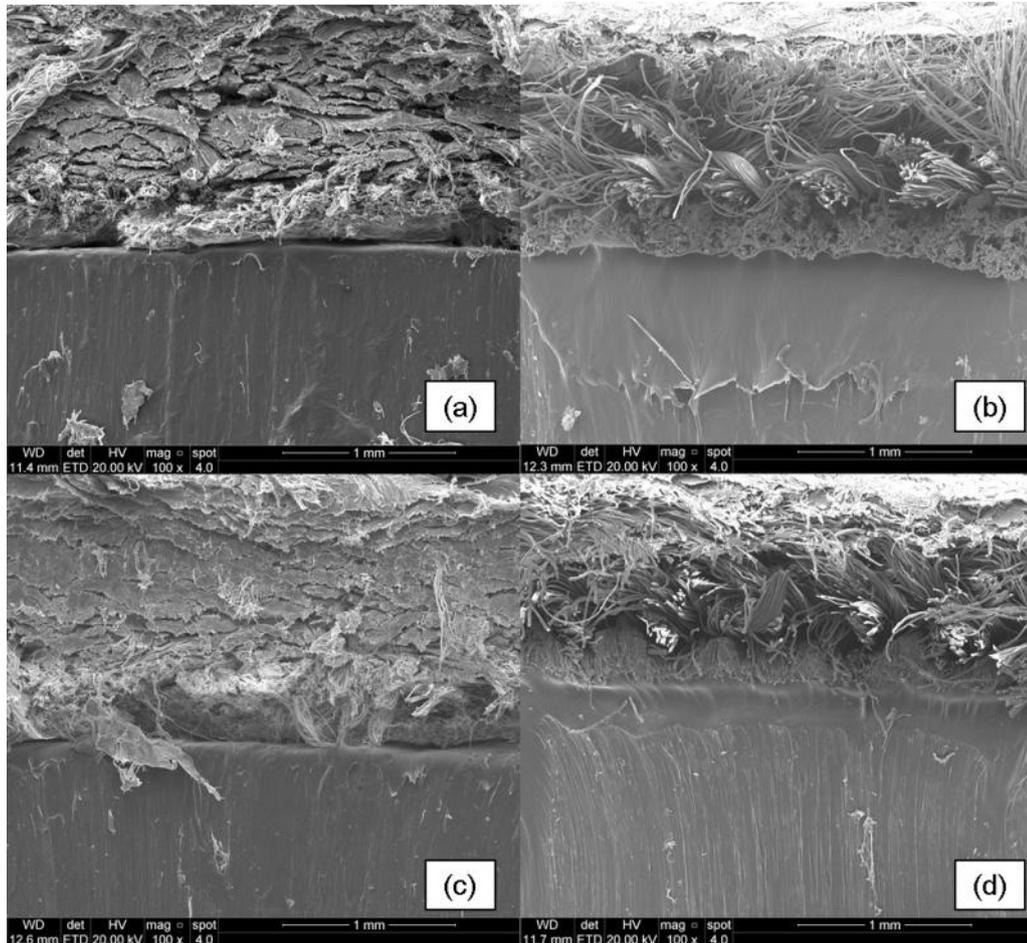


Figura 5.30. Micrografias da superfície da seção transversal da colagem (a) TPU x couro com HMPSA 1; (b) TPU x laminado sintético com HMPSA 1; (c) TPU x couro com HMPSA 2; (d) TPU x laminado sintético com HMPSA 2.

A rugosidade dos substratos foi um fator que pode ter influenciado nos resultados de colagens de couro, sendo o substrato de maior rugosidade e associado com o caráter mais apolar pode ter prejudicado a interação do adesivo com o substrato. O laminado sintético que é o segundo substrato mais rugoso apresentou boa colagem e boa interação nas imagens do MEV com os adesivos de poliuretano.

Comparando os adesivos de poliuretano, verifica-se que o PU B e PU S tiveram melhores resultados na maioria dos substratos, Figura 5.31. Além do trabalho de adesão ser maior para todos os substratos avaliados, outro fator que pode ter sido determinante para os bons resultados é o trabalho de coesão, que também é maior para estes adesivos (PU B = 100,8 mJ/m²; PU S 110,3 mJ/m²), Tabela 5.7.

A Tabela 5.12 apresenta os dados da análise dinâmico mecânica na frequência de 15 Hz que equivale à frequência em que se avaliam o desempenho dos adesivos de *tack* permanente no reômetro. O PU A e PU C apresentam os valores maiores de $\tan \delta$, ou seja, dissipam energia com mais facilidade. Este fato pode estar associado aos resultados inferiores destes adesivos em alguns substratos, Figura 5.31. Já o PU B e o PU S apresentaram valores de $\tan \delta$ menores que o PU A e PU C e isto pode ter contribuído também para o bom desempenho destes adesivos.

Em relação aos diferentes substratos avaliados, verificou-se que os adesivos de poliuretano tiveram resultados superiores para os substratos de TPU, este comportamento esta associado às interações de ligações de hidrogênio entre o adesivo e substrato por serem de mesma natureza química.

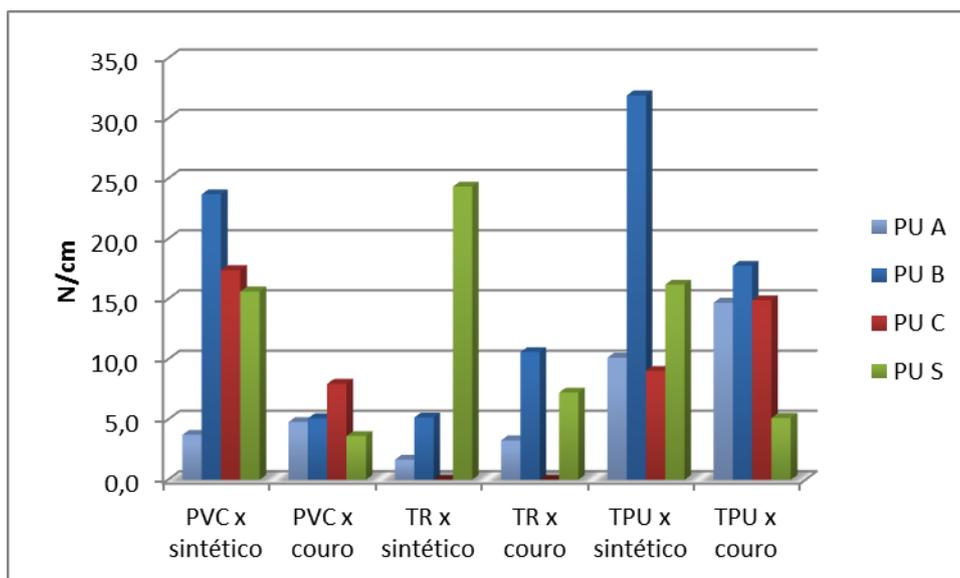


Figura 5.31. Resultados de colagem dos adesivos a base de poliuretano.

Tabela 5.12. Dados da análise dinâmico mecânica em 15 Hz.

| | E' (MPa) | E''(MPa) | Tan δ |
|-------------|----------|----------|--------------|
| PU A | 374 | 51 | 0,14 |
| PU B | 70 | 7 | 0,10 |
| PU C | 19 | 2 | 0,12 |
| PU S | 137 | 11 | 0,09 |

O PU S foi o único adesivo que delaminou o laminado sintético e, este fato pode estar associado ao trabalho de adesão do adesivo no laminado sintético ($106,4 \text{ mJ/m}^2$) e do trabalho de coesão do adesivo ($110,2 \text{ mJ/m}^2$) serem superiores ao trabalho de coesão do laminado sintético ($103,6 \text{ mJ/m}^2$). Embora, o adesivo PU S também apresente o trabalho de adesão e coesão superior em outros substratos, o laminado sintético rompe mais facilmente, pois a película do acabamento está aderida no suporte do laminado sintético e assim a sua adesão é superior ao adesivo do que no suporte.

A teoria termodinâmica ou teoria de adsorção é a teoria que foi aplicada neste estudo através do uso do trabalho de adesão e, em alguns casos, verificou-se que para maiores valores de trabalho de adesão entre o adesivo e substrato, obtiveram-se melhores resultados no ensaio de adesão. Pelos ensaios no DMTA, verificou-se que os adesivos que apresentam dissipação de energia menor conferem maior coesão ao adesivo, pois para o PU B e PU S o adesivo proporcionou valores maiores no ensaio de adesão.

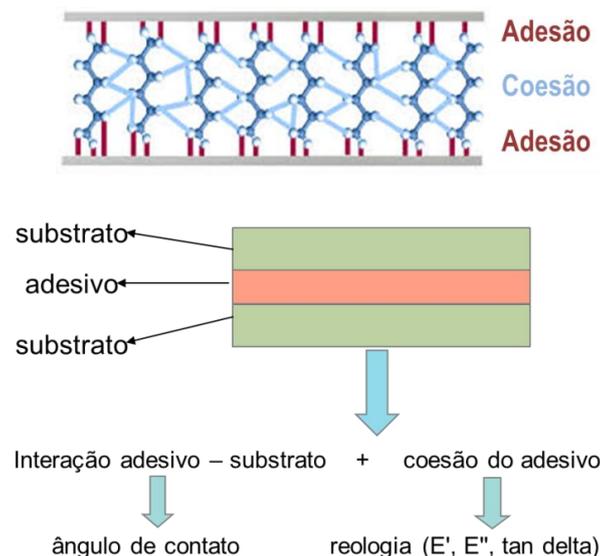


Figura 5.32. Representação da interação entre os adesivos e substratos.

Um resumo dessas interações entre adesivo e substrato é apresentado na Figura 5.32, onde é demonstrada a interação entre o substrato com a camada mais próxima do adesivo. Esta interação pode ser explicada pelas interações intermoleculares que podem ser avaliada pela técnica de ângulo de contato, e assim calculado o trabalho de adesão adesivo-substrato. Além disto, o adesivo apresenta interações entre suas cadeias que conferem a coesão do mesmo, este comportamento pode ser avaliado pela reologia. Portanto, a avaliação das propriedades de adesão e coesão é de extrema importância para o bom desempenho de colagem.

6. CONCLUSÕES

A partir das caracterizações dos adesivos e substratos e dos ensaios de adesão, pode-se concluir que:

Quanto aos adesivos:

- É possível identificar diferenças nas morfologias dos adesivos de poliuretano pela análise de AFM e associar o teor de segmentos rígidos e flexíveis observados no espectro de infravermelho com a análise reológica e de DSC. Pela análise de RMN foi possível comparar a diferença dos teores de segmentos rígidos entre os poliuretanos e a análise de DRX complementou a análise de DSC quanto a sua cristalização;

- A queda no módulo de armazenamento, no ensaio reológico, esta relacionada com os picos de fusão dos adesivos termofundíveis que apresentam cristalinidade. No caso dos poliuretanos, verificou-se uma segunda queda no módulo de armazenamento e está foi associada à fusão dos segmentos rígidos que não é visualizada no DSC;

- Os adesivos de poliamida e poliuretano apresentam a componente polar maior que os demais adesivos, devido aos grupamentos de amida e uretano, respectivamente;

Quanto à propriedade de adesão:

- Em alguns casos nas colagens com os substratos de PVC e sintético, maiores valores de trabalho de adesão conferiram melhor desempenho de colagem.

No substrato de couro, os adesivos não aderiram de forma satisfatória, isto está associado ao caráter mais apolar, não sendo possível calcular o trabalho de adesão;

- A rugosidade superficial dos substratos e espessura dos adesivos entre os substratos podem ser fatores importantes no desempenho de colagem, porém neste trabalho estes fatores não influenciaram significativamente;

- O uso dos adesivos termofundíveis no substrato de TR prejudica o desempenho do adesivo, pois quando o adesivo é aplicado a quente tende a migrar o óleo contido na formulação do TR. Este comportamento está relacionado com a teoria de camadas fracamente ligadas;

- De forma geral, os adesivos de poliuretano apresentaram melhor desempenho de colagem que os demais adesivos. Entre os adesivos de poliuretano verificou-se que os poliuretanos que apresentam maior trabalho de coesão e de adesão com o substrato e que dissipam menos energia tendem a obter melhor desempenho de colagem.

Este trabalho mostrou que as técnicas de reologia e ângulo de contato podem ser utilizadas para avaliação do desempenho de colagem de adesivos em diferentes substratos, bem como, auxiliar no entendimento dos principais fatores que influenciam na propriedade de adesão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, K. W. "At forty cometh understanding" A review of some basics of adhesion over the past four decades. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.23, p. 87-93, 2003.

ANEJA, A.; Wilkes, G. L. A systematic series of 'model' PTMO based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy. **Polymer**, v. 44, p.7221-7228, 2003.

AWAJA, F.; Gilbert, M.; Kelly, G.; Fox, B.; Pigram, P. J. Adhesion of polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 948-968, 2009.

BADGI, K.; Molnár, K.; Kállay, M.; Schön, P.; Vancsó, J. G.; Pukánszky, B. Quantitative estimation of the strength of specific interactions in polyurethane elastomers, and their effect on structure and properties. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 1854-1865, 2012.

BALDAN, A. Adhesion phenomena in bonded joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 38, p. 95-116, 2012.

BARRUESO-MARTÍNEZ, M. L.; Ferrándiz-Gómez T. P.; Cepeda-Jiménez, C. .; Sepulcre-Guilabert J.; Martín-Martínez, J. M. Influence of the vinyl acetate and the tackifier nature on the rheological, thermal, and adhesion properties of EVA adhesives. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 15, p. 243-263.

BELLA, G.; Galtieri, G.; Pollicino, E.; Borsellino, C. Mechanical characterization of adhesive joints with dissimilar substrates for marine applications. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 41, p. 33-40, 2013.

BRITES, M. J.; Guerreiro, A.; Gigante, B.; Curto, M.J. Quantitative determination of dehydroabietic acid methyl ester in disproportionated rosin. **Journal of Chromatography**, v. 641, p. 199-202, 1993.

BROCKMANN, W.; Hennemann, O.D.; Kollek, H.; Matz, C. Adhesion in bonded aluminium joints for aircraft construction. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 6, p. 115-142, 1986.

CARRÉ, A. Polar interactions at liquid/polymer interfaces. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 21, p.961-981, 2007.

CAUSSE, N.; Cortes, L. Q.; Dantras, E.; Tonon, C.; Chevalier, M.; Combes, H.; Guique, P.; Lacabanne, C. New bonded assembly configuration for dynamic mechanical analysis of adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 46, p. 1-6, 2013.

CHABERT, F.; Tournilhac, F.; Sajot, N.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Supramolecular polymer for enhancement of adhesion and processability of hot melt polyamides. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 30, p. 696-705, 2010.

CHEN, G. Developments in the field of rosin chemistry and its implications in coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 20, p. 139-167, 1992.

CHEN, X.; Zhong, H.; Jia, L.; Ling, J.; Tang, R.; Qiao, J.; Zhang, Z. Polyesteramides used for hot melt adhesives: synthesis and effect of inherent viscosity on properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 2001, p. 2696-2701, 2001.

CHEN, X.; Zhong, H.; Jia, L.; Ning, J.; Tang, R.; Qiao, J.; Zhang, Z. Polyamides derived from piperazine and used for hot-melt adhesives: synthesis and properties. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 22, p. 75-79, 2002.

CHUNG, S.; Kim, H. Interfacial reliability between hot-melt polyamides resin and textile for wearable electronics application. **Microelectronics Reliability**, v. 52, p. 1501-1510, 2012.

COMYN, J. Contact angles and adhesive bonding. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 12, p.145-149, 1992.

CUI, Y.; Chen, D.; Wang, X.; Tang, X. Crystalline structure in isocyanate reactive hot melt adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.22, p. 317-322, 2002.

DAHMANE, H. Development of environmentally friendly warm-melt adhesives for the packaging industry. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 16, p. 43-45, 1996.

DI BELLA, G.; Galtieri, G.; Pollicino, E.; Borsellino, C. Mechanical characterization of adhesive joints with dissimilar substrates for marine applications. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.41, p. 33-40, 2013.

EASTMAN. Tackifier Center – Resources for formulation. Disponível em: <http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Hydrocarbon_Resins/Pages/C5,_Aliphatic_Resins.aspx> . Acesso em: 07 de janeiro de 2016.

EBNESAJJAD, S.; Ebnesajjad, C. F. Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding. 2^a ed. Waltham, Estados Unidos, 2014, 329p.

ECHA, European Chemicals Agency, List of restrictions. Disponível em: <<http://echa.europa.eu/addressing-chemicals-of-concern/restrictions/list-of-restrictions>> . Acesso em: 4 de janeiro de 2015.

FRIHART, C. R. Specific adhesion model for bonding hot-melt polyamides to vinyl. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 24, p. 415-422, 2004.

FREITAS, R. F. R.; Klein, C.; Pereira, M. P.; Duczinski, R. B.; Einloft, S.; Seferin, M.; Ligabue, R. Lower purity dimer acid based polyamides used as hot melt adhesives: synthesis and properties. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 29, p. 1860-1872, 2015.

GARCÍA-MARTÍN, C.; Andreu-Gómez, V.; Martín-Martínez, J. M. Surface modification of vulcanized styrene-butadiene rubber with trichloroisocyanuric acid solutions of different active chlorine contents. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 30, p. 550-558, 2010.

GHASEM, N. M.; Heiderian, J.; Daud, W. W. Effect of reaction temperature on conversion and thermal properties of polyamide hot-melt adhesives. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 2, p. 599-608, 2007.

HABLOT, E.; Tisserand, A.; Bouquey, M.; Avérous, L. Accelerated artificial ageing of new dimmer fatty acid-based polyamides. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1097-1103, 2011.

HEIDARIAN, J.; Ghasem, N.M.; Wan Daud, W. M. A. Optimum temperature profile for noncatalytic reaction to produce polyamide hot melt adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 1817-1822, 2006.

HEJDA, F.; Solar, P.; Kousal, J. Surface free energy determination by contact angle measurements – A comparison of various approaches. **WDS'10 Proceedings of Contributed Papers**, p.25-30, 2010.

HOOD, M. A.; Wang, B.; Sands, J. M.; Scala, J. J.; Beyer, F. L. Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments. **Polymer**, v. 51, p. 2191-2198, 2010.

HU, Y.; Puwar, K. Use of rheology in hot melt PSA formulation. Disponível em: <<http://www.pstc.org/files/public/Hu.pdf>>. Acesso em: 22 de abril de 2013.

KADAM, P.G.; Mhaske, S.T. Synthesis and properties of polyamide derived from piperazine and lower purity dimmer acid as hot melt adhesive. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 31, p. 735-742, 2011.

KADAM, P.; Vaidya, P.; Mhaske, S. Synthesis and characterization of polyesteramide based hot melt adhesive obtained with dimer acid, castor oil and ethylenediamine. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 50, p. 151-156, 2014.

KALISH, J. P.; Ramalingam, S.; Wamuo, O.; Vyavahare, O.; Wu, Y.; Hsu, S. L.; Paul C. W.; Eodice, A. Role of *n*-alkane-based additives in hot melt adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 55, p. 82-88, 2014.

KALISH, J. P.; Ramalingam, S.; Bao, H.; Hall, D.; Wamuo, O.; Hsu, S. L.; Paul C. W.; Eodice, A.; Low, Y. An analysis of the role of wax in hot melt adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 60, p. 63-68, 2015.

KHAIRULLIN, I. K. Adhesive-melts – the most dynamically developing area in world production and consumption of adhesives. **Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Maaterials**, v. 6, p. 77-81, 2013.

KIM, J.; Kim, H.; Lim, J.; Cho, K.; Min, K. Thermal properties and adhesion strength of amorphous poly(α -olefins)/styrene-ethylene-butylene copolymer/ terpene hot-melt adhesive. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 3312-3319, 2012.

KIM, W.; Yun, I.; Lee, J.; Jung, H. Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymer-metal interfaces using micro-patterned surface topography. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 30, p. 408-417, 2010.

KORLEY, L. T. J.; Pate, B. D.; Thomas, E. L.; Hammond, P. T. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes. **Polymer**, v. 47, p. 3073-3082, 2006.

MAITI, S. Rosin: a renewable resource for polymers and polymer chemicals. **Progress in Polymer Science**, v. 14, p. 297-338, 1989.

MARCHILDON, K. Polyamides – Still strong after seventy years. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 5, p. 22-54, 2011.

MAZZEO, F.A. Characterization of pressure sensitive adhesives by rheology. Informação técnica da TA Instruments – RH082, p. 1-8, 2002.

MINN, J. Determination of oxidative stability of rosin products by high-pressure differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 91, p. 87-94, 1985.

MOON, J. H.; Shul, Y. G.; Hong, S. Y.; Choi, Y. S.; Kim, H. T. A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: II Silane coupling agent effect. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 25, p. 534-542, 2005.

MOYANO, M. A.; Martín-Martínez, J. M. Comparative properties of EBA and EVA based hot melts containing tackifiers of different nature. In: 10th **European Conference on Adhesion**: 2014, Alicante, p. 55-58.

MOYANO, M. A.; París, R.; Martín-Martínez, J. M. Changes in compatibility, tack and viscoelastic properties of ethylene n-butyl acrylate (EBA) copolymer-pentaerythritol rosin ester blend by adding microcrystalline wax, Fischer-Tropsch wax and mixture of waxes. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 65, p. 47-53, 2016.

NAVARRO-BAÑÓN, M. V.; Pastor-Blas, M. M.; Martín-Martínez, J. M. Elimination of the reactivation process in the adhesion of chlorinated SBS rubber with polychloroprene adhesives. **Express Polymer Letters**, v. 1, p. 236-244, 2007.

OLÁH, A.; Vancso, J. Characterization of adhesion at solid surfaces: Development of an adhesion-testing device. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2803-2823, 2005.

PARK, Y.; Kim, H. Hot-melt adhesive properties of EVA/aromatic hydrocarbon resin blend. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 23, p. 383-392, 2003.

PARK, Y.; Joo, H.; Kim, H.; Lee, Y. Adhesion and rheological properties of EVA-based hot-melt adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 26, p. 571-576, 2006.

PARK, Y.; Joo, H.; Do, H.; Kim, H. Viscoelastic and adhesion properties of EVA/tackfier/wax ternary blend systems as hot-melt adhesives. **Journal of Adhesion Science Technology**, v. 20, p.1561-1571, 2006.

PAUL, C. W. **Adhesion Science and Engineering**, Capítulo 15 - Hot melt Adhesives. 1ª Ed. Elsevier, 2002. 1192p.

PENGELLY, I.; Groves, J.; Northage, C. An Investigation into the Composition of Products Evolved During Heating of Hot Melt Adhesives. **The Annals of Occupational Hygiene**, v. 42, n. 1, p. 37-44, 1998.

PETCHAROEN, K.; Sirivat, A. Electrostrictive properties of thermoplastic polyurethane elastomer: Effects of urethane type and soft-hard segment composition. **Current Applied Physics**, v. 13, p. 1119-1127, 2013.

PETRIE, E. M. Theories of adhesion. **Special chem.**, 2006.

ROMERO-SÁNCHEZ, M. D.; Pastor-Blas, M. M.; Martin-Martinez, J. M. Adhesion improvement of SBR rubber by treatment with trichloroisocyanuric acid solutions in different esters. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 21, p. 325-337, 2001.

SAMI, S.; Yildirim, E.; Yurtsever, M.; Yurtsever E.; Yilgor, E.; Iskender, Y.; Wilkes, G. L. Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: Computational and experimental study. **Polymer**, v. 55, p. 4563-4576, 2014.

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 20, p. 291-298, 2000.

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S.; Martín-Martínez, J. M. Structure, composition, and adhesion properties of thermoplastic polyurethane adhesives. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 14, n. 8, p. 1035-1055, 2000.

SASAKI, M.; Fujita, K.; Adachi, M.; Fujii, S.; Nakamura, Y.; Urahama, Y. The effect of tackifier on phase structure and peel adhesion of a triblock copolymer pressure-sensitive adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 28, p. 372-381, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 3ª ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979, 299p.

SHIH, H.; Hamed, G. R. Peel adhesion and viscoelasticity of poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based hot melt adhesives. I The effect of tackifier compatibility. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 3, p. 323-331, jan. 1997.

SHIH, H.; Hamed, G. R. Peel adhesion and viscoelasticity of poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based hot melt adhesives. II The influence of wax. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 333-342, 1997.

SOARES, J. B. P.; McKenna, T. F. L. Polyolefin Reaction Engineering. 1ª ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012, 352p.

SONNENSCHNEIN, M. F.; Lysenko, Z.; Brune, D. A.; Wendt, B. L.; Schrock, A. K. Enhancing polyurethane properties via soft segment crystallization. **Polymer**, v. 46, p. 10158-10166, 2005.

SPECIAL CHEM, Hot Melt Adhesives Channel. Disponível em: <<http://www.specialchem4adhesives.com/channels/hot-melt.aspx>> . Acesso em: 14 de fevereiro de 2012.

SUN, S.; Li, M.; Liu, A. A review on mechanical properties of pressure sensitive adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 41, p. 98-106, 2013.

TAN, Y.; Guo, M. Using surface free energy method to study the cohesion and adhesion of asphalt mastic. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 254-260, 2013.

TOLLS, J.; Gómez, D.; Guhl, W.; Funk, T.; Seger, E.; Wind, T. Estimating emissions from adhesives and sealants uses and manufacturing for environmental risk assessments. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 12, p. 185-194, 2015.

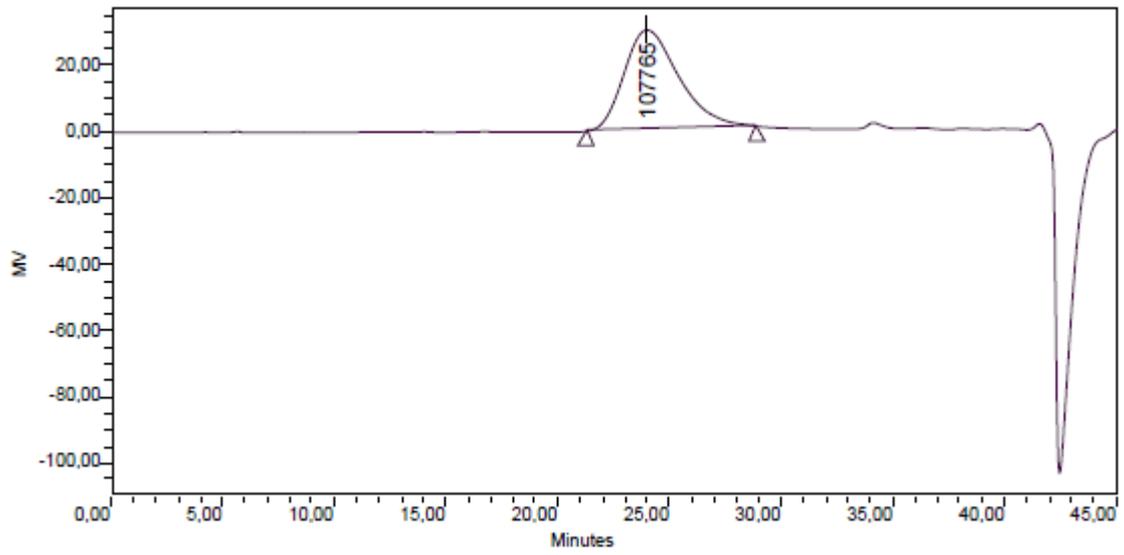
WAKE, W. C. Theories of adhesion and uses of adhesives: a review. **Polymer**, v. 19, p. 291-308, 1978.

YIN, L.; Zhou, H.; Quan, Y.; Fang, J.; Chen, Q. Prompt modification of styrene-butadiene rubber surface with trichloroisocyanuric acid by increasing chlorination temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 661-668, 2012.

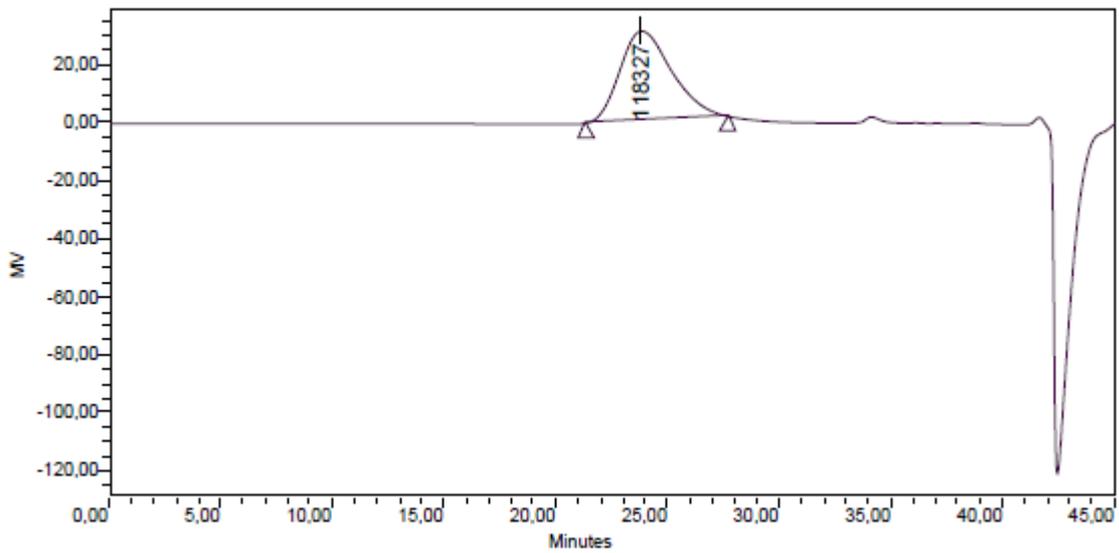
ZENKIEWICZ, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 24, p.137-145, 2007.

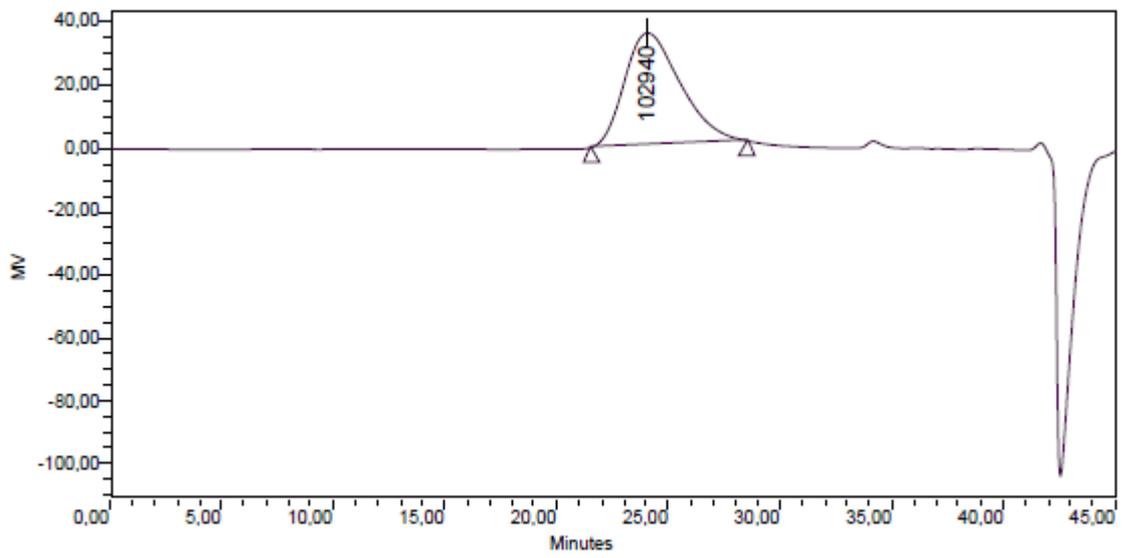
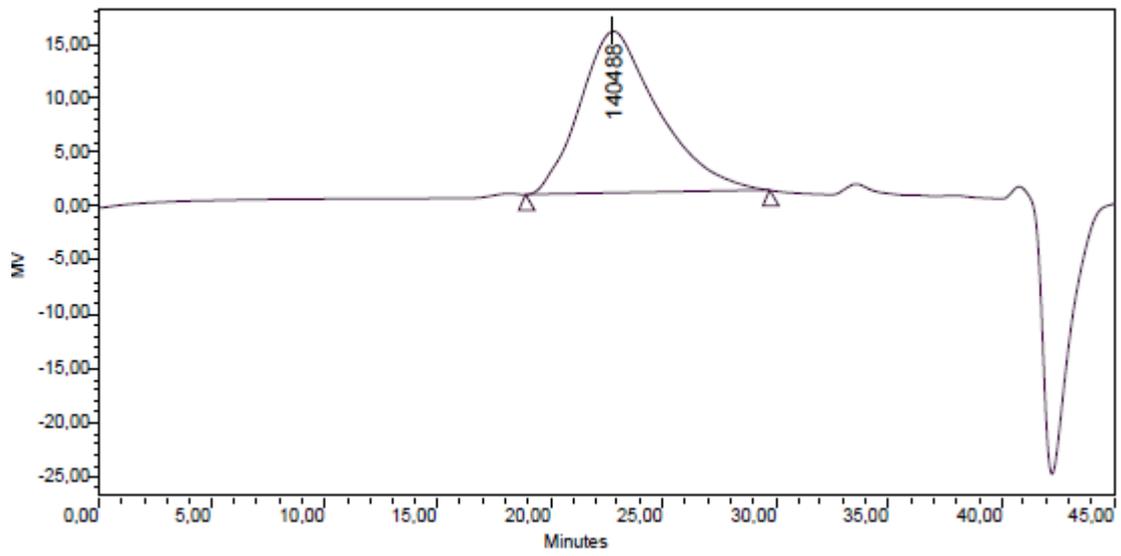
ANEXOS

GPC - PU A



GPC - PU B



GPC - PU C**GPC - PU S**

TGA - substrato TR

