

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**UTILIZAÇÃO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS NO SEGMENTO DE
ADESIVOS SENSÍVEIS À PRESSÃO (PSA)**

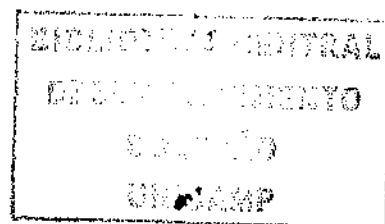
Autor: Marcelo Antonio Quaiatti

Orientador: PROF. DR. João Sinézio de Carvalho Campos

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

Campinas – São Paulo

Dezembro 2005



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	71001000P
	to 22u
V	EX
TOMBO, BCI	69204
PROC.	16.123.06
C	☐
D	☒
PREÇO	11.00
DATA	06.7.06

BIBID - 382782

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Q23u Quaiatti, Marcelo Antonio
Utilização de elastômeros termoplásticos no segmento de adesivos sensíveis à pressão (PSA) / Marcelo Antonio Quaiatti. --Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Borracha. 2. Termoplásticos. 3. adesivos. I. Campos, João Sinézio de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Utilization of thermoplastic rubber in the pressure sensitive adhesive area

Palavras-chave em Inglês: Synthetic rubber, Thermoplastics, Adhesives.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química.

Banca examinadora: Lucia Helena Inocentinni Mei e Pedro Carlos de Oliveira

Data da defesa: 01/12/2005

Dissertação de Mestrado defendida por Marcelo Antonio Quaiatti e aprovada em
01 de Dezembro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



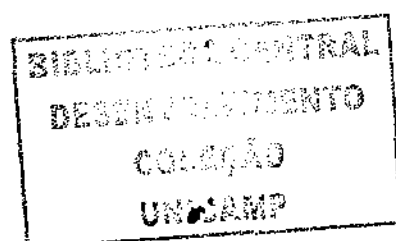
Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (Orientador)

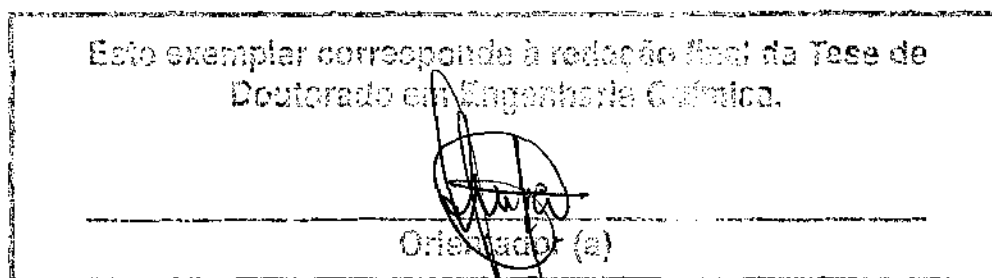


Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira (Titular)



Prof. Dra. Lucia Helena I. Mei (Titular)





Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos
DTP / FEQ / UNICAMP
Matricula nº 26.769-4

Dedico este trabalho a todos que me incentivaram a realizá-lo, e em especial aos meus pais.

Agradecimentos

Aos meus pais e familiares, pelo incentivo e apoio para eu pudesse chegar até esta importante etapa da minha vida,

Ao Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela orientação e todo o apoio prestado durante a realização deste trabalho,

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp pela oportunidade e por toda a estrutura oferecida durante as diversas etapas que constituíram este trabalho,

À toda a diretoria da empresa KRATON Polymers do Brasil pelo apoio e incentivo à realização deste trabalho,

Aos meus amigos da KRATON, e em especial aos amigos do Laboratório de Desenvolvimento pela ajuda indispensável.

“E por não saber que era impossível, ele foi e fez”.

Jean Cocteau

RESUMO

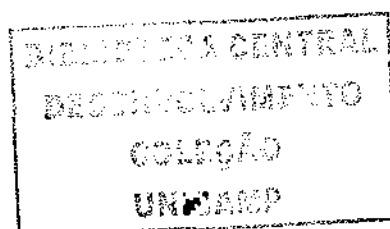
Os elastômeros termoplásticos do tipo SBC são copolímeros em bloco de estireno que possuem uma alta tecnologia e que possibilitam um vasto campo de aplicações. Trata-se na verdade da união das vantagens da borracha natural e do plástico, e justamente pelas inúmeras vantagens que ele apresenta, sua atuação no mercado tem se tornado crescente, justificando grandes investimentos realizados para desenvolvimentos de mercado, dentre os quais podemos destacar o mercado de adesivos que engloba aplicações bastante diversificadas, como por exemplo fitas adesivas, adesivos para indústrias de móveis, adesivos para fraldas descartáveis e higiênicos, etiquetas, etc.

Neste trabalho apresenta-se a utilização destes elastômeros em formulações adesivas destinadas à aplicações em adesivos sensíveis à pressão (PSA) e tem por objetivo auxiliar as pesquisas e desenvolvimentos voltados para este segmento, uma vez que os resultados abordados neste trabalho podem auxiliar no direcionamento correto de formulações adesivas juntamente com os respectivos processos produtivos, bem como eleger o tipo correto de matéria prima ou componente a ser utilizado, dependendo do tipo de aplicação final.

ABSTRACT

The SBC thermoplastic elastomers are styrene block copolymers and combine the advantages of Natural Rubber and Plastics. Not only have a high technology, but also allow a large variety of applications and due to the mentioned advantages, its market share has been growing and justifying strong investment to be developed, and adhesives can be highlighted as it conglomerates diversified applications, as for instance adhesives tapes, adhesives to furniture industries, diapers, labels, etc.

This study shows the thermoplastic elastomers in adhesives formulations with the main focus on pressure sensitive adhesives (PSA), and can help future research and developments over this segment, as the results can help to achieve the right choice of the formulations and the respective manufacturing process, and also elect the correct type of raw material to be considered, always based on the final application.



SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	9
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 – Borracha Termoplástica.....	12
2.1.1. Estrutura Química da Borracha Termoplástica.....	13
2.1.2. Monômeros.....	15
2.1.3. Processo de fabricação de elastômeros termoplásticos	18
2.1.4. Definição de Polimerização	19
2.2 – Adesivos	20
2.3 – Resinas:.....	22
2.3.1. Resinas de Breu e seus derivados (Satas, 1989):.....	23
2.3.2. Resinas hidrocarbônicas taquificantes (Satas, 1989):.....	24
2.3.3. Resina aromática hidrocarbônica (Satas, 1989):.....	25
2.3.4. Resina alifática hidrocarbônica (Satas, 1989):	26
2.3.5. Resina modificada (Satas, 1989):.....	27
2.3.6. Resina Terpênica (Satas, 1989):.....	27
2.4 – Plastificantes (Satas, 1989):.....	28
2.5 – Cargas (Satas, 1989):.....	29
2.6 – Antioxidantes (Satas, 1989):.....	29
2.7 – Formas de processamento e tipos de adesivo	30
2.7.1. Processo em solução	30
2.7.2. Processo “Hot Melt” (KRATON, 2004).....	32
2.7.3. Adesivo com “tack” permanente (KRATON, 2004).....	33
2.7.4. Adesivo de contato (KRATON, 2004).....	34
2.8 – Propriedades do adesivo	34
2.9 – Desenvolvimento de uma formulação adesiva (KRATON, 2004).....	35
2.10 – Aplicações no Mercado	37
2.11 – Testes Físicos.....	41
2.11.1. “180° Peel Adhesion” (Hofmann, 1989).....	41
2.11.2. “Loop Tack” (Hofmann, 1989).....	42
2.11.3. “Rolling Ball Tack” (Hofmann, 1989).....	44
2.11.4. “SAFT - shear adhesive failure temperature” (Hofmann, 1989).....	45
2.11.5. “Holding Power” (Hofmann, 1989)	46
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL	48
3.1 – Introdução:.....	48
3.2 – Materiais:	48
3.3 – Metodologia:	49
3.3.1. Preparação dos ensaios:.....	52
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1 – Discussão:	56
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	62
CAPÍTULO 6 – TRABALHOS FUTUROS.....	64
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

ASTM	American Society for testing and materials
FTN	
PHR	<i>"Parts per hundred of rubber"</i> - Partes por cem de
borracha	
PSA	<i>"Pressure sensitive adhesive"</i> - Adesivos sensíveis à
pressão, com <i>"tack"</i> permanente	
<i>"Tack"</i>	Pega do adesivo
<i>"Hot Melt"</i>	Adesivo processado a quente, sem a adição de
solvente	
Domínios	Junção dos blocos finais (extremos) da borracha
termoplástica	
cm	centímetros
Kg	Kilogramas
mg	miligramas
mm	milímetros
°C	graus Celsius
Tg	temperatura de transição vítrea
N	Newton
min	minuto
temp	temperatura
h	hora
kton	mil toneladas
SBC	<i>"Styrene Block Copolymer"</i> - Copolímeros em bloco de
Estireno	
SIS	<i>"Styrene-Isoprene-Styrene"</i> - estireno-Isopreno-Estireno
SBS	<i>"Styrene-Butadiene-Styrene"</i> - estireno-Butadieno-
Estireno	

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Antes de iniciarmos um estudo mais detalhado sobre o segmento de adesivos, seus componentes, propriedades e aplicações, vamos conhecer um pouco a história do adesivo, como ele começou, onde se iniciou e sua trajetória até os dias de hoje.

O início da indústria de adesivos deu-se em aplicações médicas (Taylor, 1999). Eram utilizados emplastros e massas adesivas que faziam o papel das atuais fitas adesivas e esparadrapos. Essas massas adesivas não eram sensíveis à pressão e não está bem claro em que período essas massas iniciaram sua evolução para se tornarem o que são hoje. No meio do século 19, a borracha natural foi adicionada à fórmula adesiva que previamente continha resinas e cera de abelha (Taylor, 1999). A invenção da borracha adesiva sensível à pressão é atribuída ao Dr. Henry Day. Tal adesivo consistia de borracha da Índia, álcool da terpentina, extrato de terpentina da pimenta de caiena, peróxido de chumbo, látex de pinho e outros ingredientes, e uma patente americana foi emitida em 1845. Desenvolvimentos europeus seguiram com uma patente alemã emitida em 1882 a um farmacêutico chamado P. Biersdorf que realizou um emplastro a base de borracha natural, e estabeleceu um comércio contínuo com produtos adesivos sensíveis à pressão (Satas, 1989). Uma produção em larga escala de fitas cirúrgicas cobertas com adesivo sensível à pressão iniciou-se em 1874 quando Robert Wood Johnson e George Seaburg se uniram e abriram uma fábrica em New Jersey. Em 1886 Johnson separadamente fundou a companhia Johnson e Johnson, que ainda hoje é uma das maiores fabricantes de fitas hospitalares (Satas, 1989).

Somente na década de 20, começaram a surgir outras aplicações industriais como fitas isolantes e fitas “*masking tape*” (Taylor, 1999). Richard G. Drews da Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M) desenvolveu a fita “*masking tape*” com dorso de papel ondulado para indústria automobilística. Drews iniciou o laboratório de fitas da 3M em 1926, e nesse mesmo período desenvolveu fitas de celofane transparente para fechamento de pacotes, com inúmeras aplicações em escritórios e empresas. O desenvolvimento de etiquetas

cobertas com adesivos sensíveis à pressão aconteceu depois, com trabalhos feitos em diferentes indústrias, onde as atenções eram voltadas não só para a composição do adesivo, mas também para os equipamentos de impressão e corte (Taylor, 1999). R. Stanton Avery de Los Angeles começou a impressão de etiquetas e iniciou as vendas por meio de mala direta no final dos anos 30. Expandiu-se internacionalmente para o mercado europeu, devido ao grande aumento nas vendas nos Estados Unidos.

Atualmente existem muitas indústrias atuando na área de adesivos e consequentemente inúmeros desenvolvimentos, que além de criar novos produtos (KRATON, 2004), estão também voltados para melhorar e aperfeiçoar cada vez mais os produtos já existentes no mercado, preocupando-se sempre com sua qualidade.

Justamente em função deste crescimento no segmento de adesivos e pela busca constante de produtos com qualidade, além da necessidade em algumas aplicações de produtos diferenciados e com propriedades distintas, na década de 60 iniciou-se o estudo em copolímeros em bloco de estireno, que na verdade consistia em criar uma borracha sintética a base de estireno com propriedades tais que fossem capazes de englobar as já oferecidas pela borracha natural, além de outras capazes de atender a uma parcela do mercado, carente até então de um produto diferenciado e que resultassem em um tipo de adesivo com melhores propriedades. Em 1962 a empresa Shell Química iniciou a produção de elastômeros termoplásticos a base de SBS (estireno-butadieno-estireno), aprimorando com o passar dos tempos a sua gama de produtos, chegando à produção de outras linhas, como por exemplo SIS (estireno-isopreno-estireno).

A borracha termoplástica possibilita alta tecnologia com um vasto campo de aplicação (KRATON, 2004). Trata-se da união das vantagens da borracha natural e do plástico (vide figura 1), e justamente pelas inúmeras vantagens que ela apresenta, sua atuação no mercado tem se tornado crescente, justificando grandes investimentos realizados para desenvolvimento de mercado.

Com muito sucesso tem-se utilizado a borracha termoplástica no segmento de adesivos, englobando inúmeras aplicações de mercado, como por exemplo fitas adesivas para diversas finalidades, adesivos para indústrias de móveis e adesivos para fraldas descartáveis e higiênicos.

Este trabalho tem por objetivo auxiliar o desenvolvimento de formulações e por consequência o desenvolvimento dos clientes de adesivos relacionados com as diversas aplicações já mencionadas, uma vez que os resultados abordados neste trabalho podem auxiliá-los no direcionamento correto de suas formulações junto aos respectivos processos produtivos, bem como eleger o tipo correto de matéria prima a ser utilizada, dependendo do tipo de aplicação.



Figura 1: Vantagens da borracha termoplástica (KRATON, 2004)

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Borracha Termoplástica

A borracha termoplástica (ou elastômero termoplástico) associa as vantagens da borracha convencional (borracha natural) com as facilidades e vantagens do plástico (KRATON, 2004). Como exemplo dessas vantagens podemos citar a facilidade de processamento, é um produto reciclável e possui características elásticas.

Trata-se de um copolímero tribloco, constituído de um bloco intermediário elástico (Poliisopreno ou Polibutadieno) demonstrado abaixo pela sequênciaBBBBB e um bloco termoplástico (Poliestireno) em cada extremidade representado pela sequênciaAAAAA, conforme figura 2. Além disso, podemos observar na figura 3 a representação dos monômeros Estireno, Isopreno e Butadieno:

AAAAAABBBBBBBBBBBBBBBBAAAAAA

Figura 2: Representação da molécula da borracha termoplástica (KRATON, 2004)

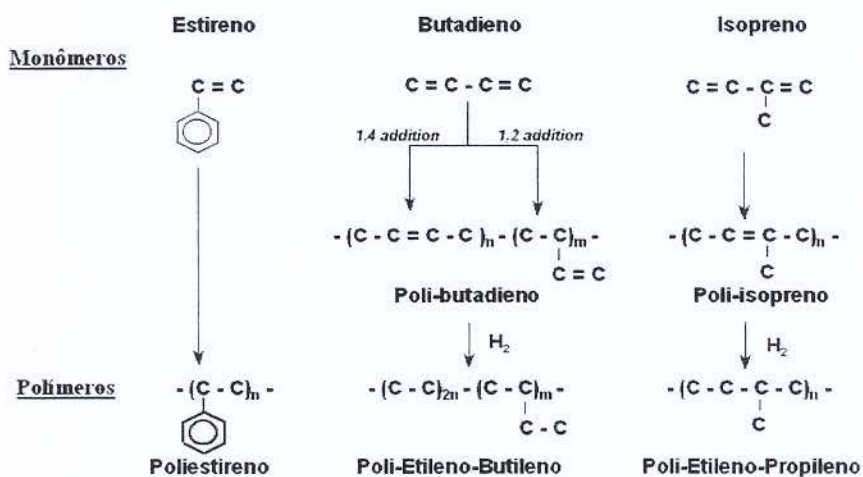


Figura 3: Representação dos monômeros e seus respectivos polímeros (Satas, 1989)

2.1.1. Estrutura Química da Borracha Termoplástica

A borracha termoplástica mais simples consiste de um bloco intermediário elástico e dois blocos termoplásticos em cada extremidade.

Existem duas classes básicas da borracha termoplástica de copolímero de bloco AAAAABBBBBBAAAAA. A primeira classe consiste de um bloco de polímero na qual a fase intermediária da molécula é uma borracha insaturada. Os dois tipos de copolímeros nesta classe são poliestireno - polibutadieno - poliestireno (SBS) e poliestireno - poliisopreno - poliestireno (SIS). A segunda classe consiste de um bloco de polímero na qual a fase elástica é uma borracha saturada, sendo poliestireno - (polietileno - polibutileno) - poliestireno (S-EB-S) e poliestireno - (polietileno - polipropileno) - poliestireno (S-EP-S).

A fase mais importante da borracha termoplástica é a fase intermediária, que possui uma temperatura de transição vítrea bem abaixo da temperatura ambiente. Por outro lado, temos os blocos finais (extremos) que possuem uma temperatura de transição vítrea bem acima da temperatura ambiente. Vários desses blocos finais se unem, se agrupam dentro da estrutura da borracha termoplástica, formando os domínios. Uma necessidade adicional é que esses domínios devem ser termodinamicamente incompatíveis com a fase elástica (KRATON, 2004). Baseado nessas características, o polímero consistirá de duas fases, uma fase de borracha contínua (fase elástica) e uma fase plástica basicamente descontínua (domínios), que podemos observar na figura 4.

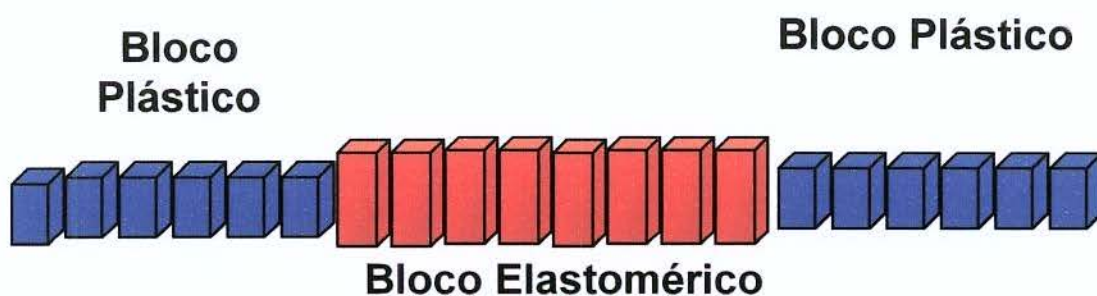


Figura 4: Representação simplificada de uma molécula de borracha termoplástica (Satas, 1989).

Os domínios atuam como reforço e união entre os finais de muitas correntes de borracha, amarrando-as e formando um grande emaranhado. Isto permite que a borracha termoplástica se comporte como uma borracha vulcanizada convencional. Estes domínios fisicamente unidos podem ser separados e facilmente revertidos ao seu estado inicial, isto é, dissolvido e seguido de evaporação ou através de aquecimento, seguido de um resfriamento.

O comportamento da borracha termoplástica é altamente dependente da morfologia ou geometria dos domínios finais do bloco e de como eles estão dispersos na matriz da borracha. Nas borrachas termoplásticas utilizadas para adesivos sensíveis à pressão, a fase final do bloco está presente em uma proporção pequena e está dispersa em uma matriz contínua da borracha, conforme pode ser observada na figura 5.

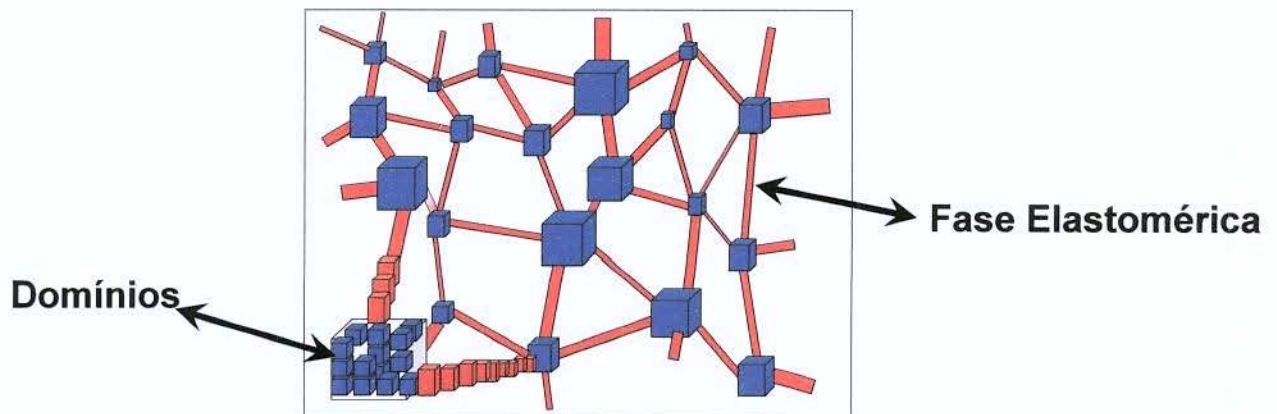


Figura 5: Representação das duas fases da borracha termoplástica (Satas, 1989).

Dependendo da concentração da fase final do bloco e das condições do processo utilizado, a morfologia ou geometria dispersas na fase, podem ser esféricas, em forma de cilindros ou em formato de placas.

Os domínios e a fase elastomérica, estão localizados em uma fase limite, onde a espessura do domínio é limitada pela distância onde um domínio alcança, se estendendo até o domínio do lado oposto. Para os polímeros termoplásticos comerciais, a espessura do domínio tem sido calculada e medida em poucas unidades de angstrom (Satas, 1989).

Já que os domínios são os pontos de partida ou de terminação de centenas de cadeias elastoméricas, é evidente que eles desempenham um papel importante e comparável ao das ligações cruzadas de enxofre nas borrachas estireno - butadieno convencionais (Leege, 1987). Adicionalmente, têm uma função secundária importante, fazendo o papel de uma carga altamente reforçante. Isso é ilustrado pela comparação das propriedades de resistência mecânica da borracha termoplástica com aquelas do polibutadieno vulcanizado, conforme tabela abaixo.

Tabela 1. Propriedade de resistência à tensão da borracha termoplástica (SBS) e do Polibutadieno.

	Resistência à tensão (MPa)
Polibutadieno não vulcanizado	0,3 - 0,5
Polibutadieno + enxofre (vulcanizado)	3 - 5
Polibutadieno + enxofre + negro de fumo (vulcanizado)	15 - 20
Borracha termoplástica	30 - 35

Fonte: Shell, 1998.

Enquanto a formação dos domínios dos segmentos de poliestireno leva à alta resistência, a fase contínua de polibutadieno ou poliisopreno garante um comportamento verdadeiramente elástico (Shell, 1998).

2.1.2. Monômeros

Os monômeros são moléculas de baixo peso molecular capazes de reagir com moléculas iguais ou diferentes para formar polímeros. Em alguns casos, têm

praticamente a mesma composição centesimal que os polímeros; em outros, sua composição centesimal é diferente (Blass, 1988).

Para que uma molécula de baixo peso molecular possa ser usada como monômero, deve possuir duas características essenciais:

- Sua estrutura química deve apresentar funcionalidade pelo menos igual a dois.
- Apresentar grupos funcionais responsáveis pelo possível alongamento da cadeia.

Caso a funcionalidade do monômero seja igual a dois, obtem-se um polímero linear. Se a funcionalidade for superior a dois, o polímero apresentará uma estrutura ramificada (Blass, 1988).

Além dessas características indispensáveis, é desejável que os monômeros possuam um elevado grau de pureza e seja de fácil obtenção, estocagem e transporte.

No que se refere às fontes de monômeros, são provenientes de produtos animais ou vegetais, da Biomassa, do carvão, do gás natural ou do petróleo. A viabilidade dessas fontes dependem dos custos e tecnologias empregadas na produção desses compostos orgânicos.

Hoje, a maioria das indústrias que produzem monômeros têm como fontes de matéria-prima o petróleo e o gás natural. A grande utilização do petróleo e do gás natural se deve, principalmente, ao seu baixo custo de produção e à facilidade de transporte. Os compostos provenientes do petróleo são separados através de Destilação fracionada, de acordo com os seus diferentes pontos de ebulição, como é mostrado na figura 6.

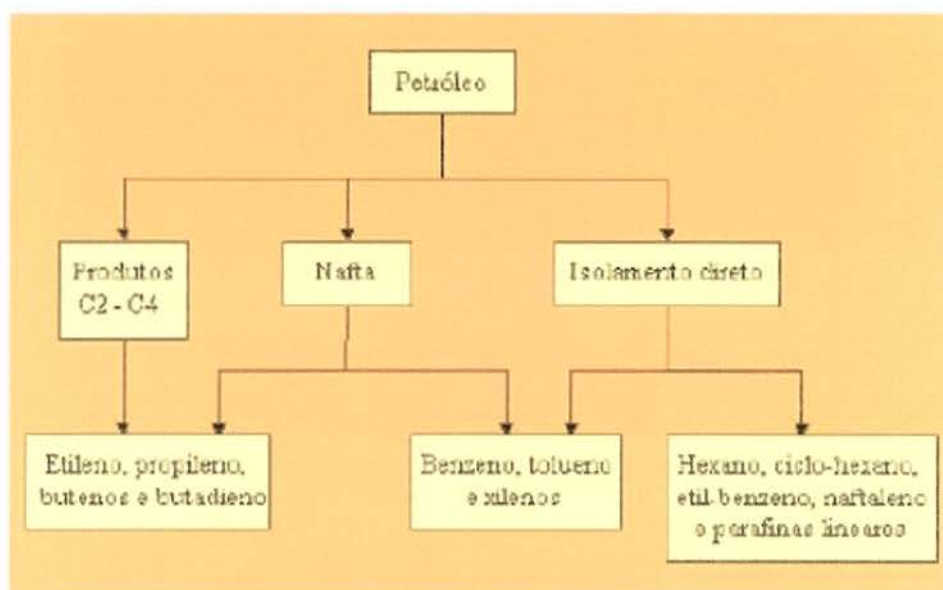


Figura 6: Produtos obtidos através da destilação fracionada do petróleo (Ferreira, 1996)

A seguir encontram-se os monômeros utilizados para a fabricação das borrachas termoplásticas do tipo SIS e SBS, conforme descrito anteriormente no item 2.1.1.

Estireno: Trata-se de um hidrocarboneto aromático não saturado, líquido e incolor à temperatura ambiente. Pode ser obtido através do Etileno ou Benzeno (materiais provenientes do craqueamento da nafta). O Monômero de Estireno é utilizado como matéria prima para múltiplas aplicações, sendo as mais importantes: Poliestireno, Borracha Sintética, Resinas Poliester, Copolímeros e derivados.

Butadieno: trata-se de um dieno simples (1,3-butadieno) bastante utilizado nas indústrias para a produção de borracha sintética. Industrialmente é obtido através da destilação fracionada do petróleo, conforme demonstrado na figura 6.

Isopreno: Trata-se de um composto químico formado por 2-metil-1,3-butadieno, sendo que à temperatura ambiente o mesmo encontra-se na forma líquida e altamente inflamável. Industrialmente também é obtido através do craqueamento

da nafta, sendo que a maioria da sua produção é destinada à produção de cis-1,4-poliisopreno, uma versão sintética da borracha natural.

2.1.3. Processo de fabricação de elastômeros termoplásticos do tipo SBC

Inicia-se a fabricação dos elastômeros termoplásticos pela adição dos monômeros Estireno e Isopreno para os produtos do tipo SIS e Estireno e Butadieno para os produtos SBS em um reator, onde ocorre todo o processo de polimerização em meio solvente. Nesta etapa são controladas todas as características moleculares dos produtos em questão. Em seguida, a mistura é coagulada em meio aquoso e passa por um processo de extrusão, seguido por secagem em estufa e por último passa ao processo de ensaque e respectivas embalagens.

A figura 7 a seguir ilustra de forma resumida este processo.

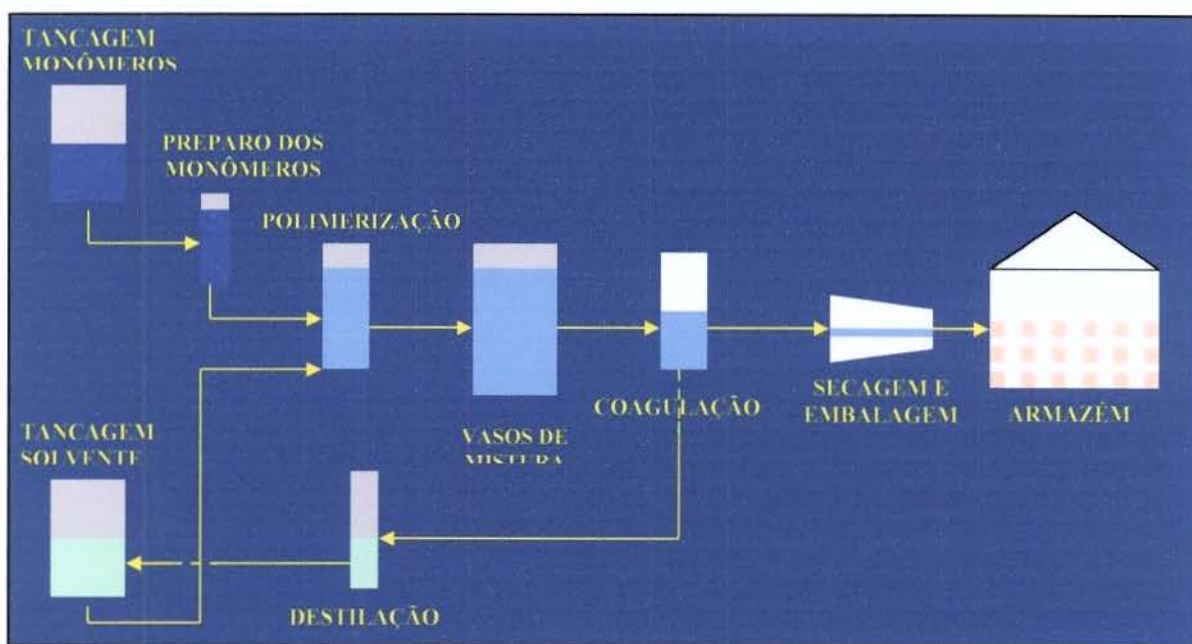


Figura 7: Processo de fabricação de elastômeros do tipo SBC (KRATON).

2.1.4. Definição de Polimerização

Reações de polimerização são aquelas em que produtos simples (monômeros) reagem entre si, combinando suas moléculas e formando moléculas maiores, caracterizadas pela repetição de uma unidade básica (“mero”). Por essa razão, os produtos desse tipo de reação são também conhecidos como polímeros. O número de vezes que se repete a unidade básica na molécula do polímero representa o grau de polimerização. Via de regra, maiores graus de polimerização asseguram melhores propriedades físicas do produto e, por isso, o objetivo da produção de polímeros para materiais plásticos será, em geral, o de obter os chamados altos polímeros.

Entretanto, ao contrário do que ocorre com os produtos químicos comuns, os polímeros se constituem, na verdade, de uma mistura de moléculas com pesos moleculares variados, estatisticamente distribuídos em torno de um valor médio. Assim sendo, também o grau de polimerização é um valor médio, que dá uma indicação do comprimento médio das moléculas presentes na resina.

Polímeros em cujas moléculas comparece apenas um tipo de unidade básica (mero) são conhecidos como homopolímeros. Já quando comparecem dois ou mais meros distintos na molécula, fala-se em copolímeros, sendo a operação de obtenção dos mesmos conhecida como copolimerização. A copolimerização é frequentemente praticada com o objetivo de alterar propriedades de um polímero, quer seja para melhorar seu desempenho em condições de serviço, quer para facilitar seu processamento.

As reações de polimerização podem ser de dois tipos: Aditivas e Condensadas.

Muitos polímeros são formados por reações de polimerização aditiva (ou simplesmente de adição), em que um monômero não saturado, sob condições definidas de temperatura e pressão, e em presença de um catalisador adequado, polimeriza pela ruptura de alguma ligação dupla, gerando os meros que se intercadeiam, sem liberar qualquer produto secundário. Todo o material que intervém na reação é convertido em polímero.

Outros polímeros são produzidos numa reação condensada (ou de condensação), em que dois reagentes geram o polímero, liberando algum produto

secundário, também sob condições definidas de temperatura e pressão, e em presença de um catalisador adequado.

2.2 – Adesivos

O adesivo é uma substância capaz de unir materiais por adesão superficial e coesão interna, sendo que tecnicamente as superfícies a serem unidas são chamadas de substratos.

O fenômeno de adesão entre dois corpos (ou substratos) requer conhecimentos sobre a natureza química de seus constituintes, a reologia do meio, a geometria de contato e as propriedades físico-químicas das superfícies. Trata-se de um tópico bastante complexo e freqüentemente causa diferentes interpretações deste mesmo fenômeno por autores de diversas áreas distintas, e o próprio termo adesão pode assumir significados distintos (Galembeck, 2001). Os materiais denominados adesivos são aqueles que promovem a adesão entre dois substratos, e pela ação de forças intermoleculares, ou seja, os adesivos funcionam como elo que se ancoram em cada um destes substratos. Nos adesivos a base de polímeros do tipo SBC as principais interações que ocorrem são as forças de Van der Waals. Podemos relacionar a adesão com o “*tack*” do adesivo, ou seja, com a fase elastomérica do polímero e a coesão relacionamos com o teor de poliestireno do polímero (domínios) que conferem a resistência ao adesivo. Essa relação pode ser observada na figura 8.

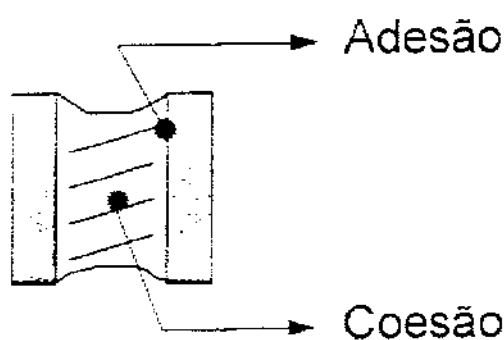


Figura 8: Representação de adesão e coesão de um adesivo (LEGGE, 1987).

Os produtos do tipo SIS possuem um melhor poder de taquificação em relação aos produtos do tipo SBS em função da natureza química do seu componente principal, o Isopreno. Na verdade, além de possuir também uma estrutura linear, possui um carbono a mais na unidade monomérica (conforme figura 9). Este carbono acaba proporcionando uma melhor conformação e molhabilidade do produto quando processado com o tipo correto de resina (tópico que estudaremos mais adiante) e aplicação ao substrato. Uma boa adesão requer um contato muito próximo dos substratos a serem unidos, e o Isopreno promoverá justamente esta conformação mais adequada entre os mesmos. O Butadieno por sua vez não possui este carbono, o que acaba por dificultar que o mesmo promova e favoreça este aspecto adesivo.

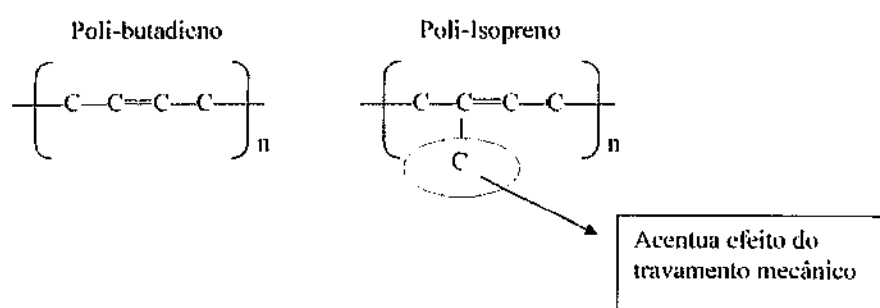


Figura 9: Representação gráfica do Poli-butadieno e Poli-isopreno (KRATON, 2004).

Os adesivos podem ser classificados de acordo com sua forma física ou de acordo com sua constituição/composição química. Podemos citar como forma física dois tipos básicos: adesivo em solução e adesivo “*hot melt*”. Por variar sua constituição / composição química, podemos encontrar dois tipos: adesivo com “*tack*” permanente (sensíveis à pressão) e adesivo de contato. Os adesivos possuem inúmeras vantagens, das quais podemos citar:

- União de filmes extremamente finos e pequenas partículas,
- União de diferentes materiais,

- Distribuição uniforme e homogênea sobre a área de aplicação,
- Isolamento elétrico e térmico,
- Inibição de corrosão.

Pode-se ainda citar algumas desvantagens do adesivo:

- Não pode ser removido e reutilizado,
- O substrato a ser aplicado requer uma limpeza adequada,
- Necessidade de equipamentos especiais para aplicação,
- Podem sofrer ataques por solvente, calor ou cisalhamento.

Para se obter um adesivo é necessária a mistura de alguns materiais, sendo a proporção e a espécie desses materiais os fatores que definirão as características finais do adesivo.

Os componentes de um adesivo são os seguintes:

- Borracha;
- Resinas;
- Plastificantes;
- Cargas;
- Antioxidantes;
- Solventes (para adesivos em meio solvente, ou seja, adesivos em solução).

2.3 – Resinas:

A borracha termoplástica é compatível com diversos tipos de resinas. A maneira como a resina interage com os polímeros depende do seu parâmetro de solubilidade, que é função de sua natureza. A interação resultante é muito semelhante à que existe entre solventes e a borracha termoplástica. Resinas de natureza aromática (em geral com parâmetros de solubilidade mais elevados) tendem a se associar mais intimamente com os domínios de poliestireno,

enquanto que resinas de natureza alifática, terpênicas, derivadas de breu e hidrogenadas (em geral com baixos valores de parâmetros de solubilidade) tendem a se associar mais intimamente com a fase elastomérica, uma vez que possuem geralmente massas moleculares e ponto de amolecimento relativamente baixos (Satas, 1989). Tais associações preferenciais de uma resina com uma fase ou outra têm efeitos marcantes na performance dos produtos finais (Tancrede, 1996), sendo que uma resina que dissolve-se somente na fase formada pelos blocos terminais de poliestireno produzirá um material sem “tack”, duro. Outra resina, similar nas suas características e que dissolve-se somente na fase elastomérica, produzirá um composto extremamente pegajoso, mole e flexível.

A figura 10 demonstra o efeito de diferentes tipos de resinas juntamente com a borracha termoplástica.

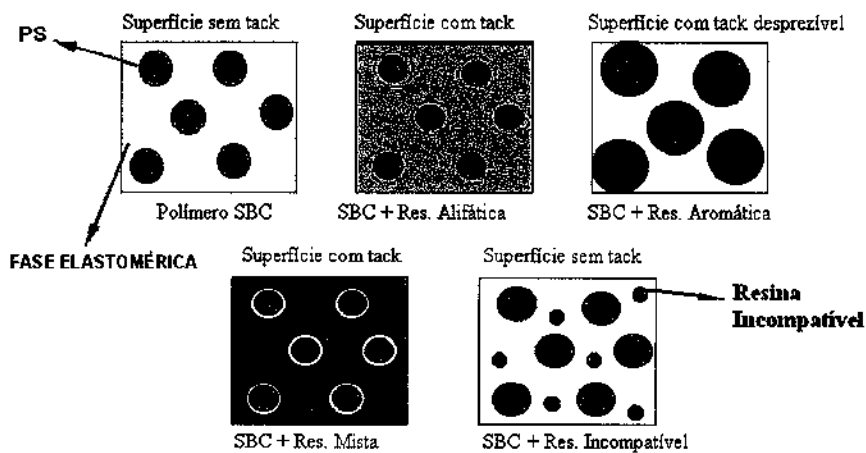


Figura 10: Efeito das resinas com as distintas fases da borracha termoplástica (KRATON, 2004).

2.3.1. Resinas de Breu e seus derivados (Satas, 1989):

O breu é uma resina obtida através dos pinheiros. Existem três métodos principais para obtenção do breu. O primeiro é chamado goma de breu, que consiste em fazer um corte direto na árvore viva, onde retira-se o “óleo-resina”, que juntamente com ácido sulfúrico é destilado e tem-se a goma de breu. Outro método é a obtenção através de tocos de pinheiros velhos, que são lavados,

picados e passam também por um processo de destilação, a fim de que se retire a resina da madeira. O terceiro tipo consiste em utilizar um produto secundário da indústria de papel chamado “*tall oil*”, que é originado após aquecimento de lascas de madeira sob pressão e em meio alcalino médio, onde a polpa é separada e a parte líquida é concentrada e acidificada, resultando assim no “*tall oil*” rude, formado basicamente de ácidos gordurosos e ácidos de breu, que são destilados e separados.

O breu de qualquer uma dessas três fontes é uma mistura de ácidos orgânicos chamados ácidos de breu. Alguns componentes secundários são formados por esteres de breu, anidridos, materiais não saponificados e ácidos gordurosos.

Quando utilizadas em formulações adesivas, as resinas derivadas de breu garantem uma propriedade taquificante para o adesivo, ou seja, associam-se à fase elastomérica da borracha termoplástica e tornam o adesivo pegajoso, com “*tack*”.

2.3.2. Resinas hidrocarbônicas taquificantes (Satas, 1989):

As resinas hidrocarbônicas taquificantes são polímeros de baixo peso molecular derivados de monômeros obtidos do petróleo, carvão e madeira. Diferentes dos derivados de breu, a performance das resinas hidrocarbônicas são determinadas pela composição monomérica, método de polimerização e peso molecular do produto final.

Quimicamente, a cadeia da resina hidrocarbônica pode ser classificada como contendo monômeros primários alifáticos, aromáticos e dienos, sendo também chamados de C9, C5 e (C5)₂, respectivamente, correspondendo a um número médio de átomos de carbono por moléculas de monômero. A polimerização destas cadeias é realizada com auxílio de um ácido de Lewis como catalisador ou pelo processo radical livre, usando calor e pressão. Essas cadeias, métodos de polimerização e indicações gerais das resinas produzidas são mostradas na figura 11.

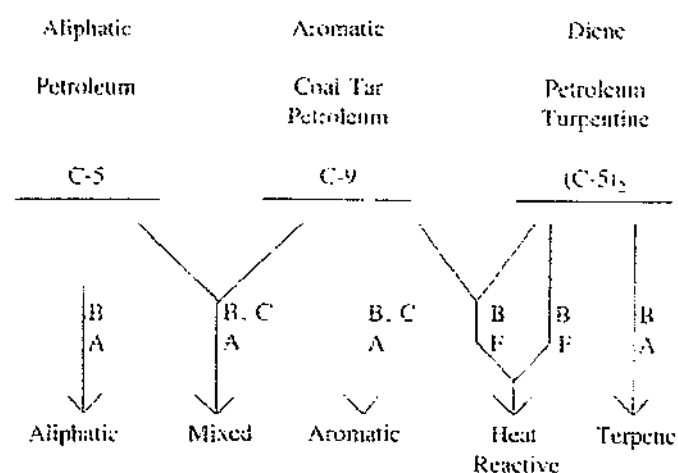


Figura 11: Resinas hidrocarbônicas (SATAS, 1989)

Devido à variedade de fluxo de alimentação disponível e às várias técnicas de polimerização que são usadas, uma grande variedade de resinas hidrocarbônicas estão disponíveis com uma ampla extensão de propriedades. Além disso, é esta diversidade que fez com que a resina se tornasse útil em muitas aplicações taquificantes, especialmente àquelas envolvendo adesivos sensíveis à pressão. A seguir, veremos os principais tipos de resinas hidrocarbônicas, suas propriedades e seu comportamento em formulações contendo a borracha termoplástica.

2.3.3. Resina aromática hidrocarbônica (Satas, 1989):

O grupo de resinas aromáticas consiste basicamente de resinas de petróleo e resinas de alcatrão. Estas resinas são produzidas pela polimerização de soluções catiônicas de cadeias aromáticas brutas, contendo indene como principal monômero polimerizável juntamente com uma pequena porcentagem de estireno, metil indeno e metil estireno. Coumarone ou dicitlopentadieno podem também estar presentes, dependendo da origem da matéria prima. As resinas aromáticas podem ser obtidas em vários pontos de amolecimento (de aprox. 10°C

até mais de 150°C) e em cores variando de palha a âmbar escuro. O número de iodo, que é geralmente tirado como uma medida de reatividade ou insaturação é relativamente baixo, na faixa de 30 a 60. A densidade encontra-se normalmente na faixa de 1,05 a 1,15. Finalmente, o número médio do peso molecular geralmente varia com o ponto de amolecimento e varia na faixa de 290 a 1150.

As resinas aromáticas têm uma ampla utilidade, devido a sua excelente compatibilidade com a maioria dos elastômeros sintéticos.

Nas formulações adesivas, a resina aromática associa-se com o bloco final de estireno, reforçando os domínios, tornando o adesivo duro, sem *"tack"*.

2.3.4. Resina alifática hidrocarbônica (Satas, 1989):

As resinas alifáticas são produzidas através da fração C5 do petróleo. Os monômeros principais são cis e trans-piperleno. Também encontradas nessa cadeia uma quantidade variável de isopreno, 2-metilbuteno-2 e em alguns casos, dicitopentadieno. Estas cadeias são polimerizadas usando cloreto de alumínio e o ponto de amolecimento é controlado pela alteração nas condições de reação ou pela adição de óleos plastificantes. As resinas alifáticas são geralmente disponíveis com ponto de amolecimento na faixa de 80°C a 115°C. Sua densidade gira em torno de 0,93 a 0,98 e o seu peso molecular vai de 1000 a 1500, que é bem alto quando comparado com outros tipos de resinas de ponto de amolecimento equivalentes. O bom nível de qualidade desse tipo de resina é relativamente recente. Elas possuem excelente estabilidade à temperatura e possui cores bem claras, bem como compatibilidade com ceras parafínicas, polietilenos, polipropilenos e borrachas de um modo geral, funcionando como ótimo taquificante.

Essas propriedades se combinam e as tornam úteis na formulação de uma ampla variedade de adesivos *"hot melt"* e em solução. Elas podem ser usadas como taquificantes de cores claras e plastificantes na composição de vários tipos de elastômeros. Em formulações adesivas, esse tipo de resina se associa com a

fase elastomérica do polímero, dando um caráter pegajoso ou taquificante ao adesivo, ou seja, com “*tack*”.

2.3.5. Resina modificada (Satas, 1989):

As resinas C5 / C9 mistas são resinas híbridas produzidas pela combinação das cadeias C5 e C9 em proporções variadas e polimerizadas com Cloreto de Alumínio ou Fluoreto de Bromo. Essas resinas são produzidas geralmente em um ou dois níveis de ponto de amolecimento, e as propriedades obtidas são geralmente intermediárias, provenientes da aromática direta ou da resina alifática. Essas resinas são resultados de pesquisas realizadas por vários fabricantes, que minuciosamente estudaram a compatibilidade e as características taquificantes de suas resinas C5 para a obtenção de produtos com performance elevada para “*hot melt*” e adesivos sensíveis à pressão.

Nas formulações adesivas, o seu comportamento vai depender muito da proporção em que elas se encontram, mas em linhas gerais elas vão se associar com as duas fases da borracha. Dependendo da proporção, terão características e comportamentos similares a uma resina aromática ou resina alifática, ou seja, adesivo duro sem “*tack*” ou adesivo pegajoso com “*tack*”.

2.3.6. Resina Terpênica (Satas, 1989):

As resinas terpênicas podem ser classificadas como dienos ou resinas, onde o monômero usado em sua produção podem ser considerados como sendo isopreno. As resinas terpênicas são produzidas através de soluções catiônicas que são polimerizadas da matéria prima obtida da terpentina e outros recursos naturais, incluindo cascas cítricas. Essas resinas normalmente possuem coloração clara e podem ser obtidas em pontos de amolecimento que variam de 10°C a 140°C. A densidade vai de 0,97 a 1,00 e seu peso molecular varia de 300

2.5 – Cargas (Satas, 1989):

Cargas inorgânicas tais como carbonato de cálcio, caolim, talco, sílica e negro de fumo podem ser usadas com a borracha termoplástica, assim como cargas orgânicas como madeira, farinha ou amido. Carbonatos de cálcio, argilas e talcos são mais comumente usados. A figura 12 mostra o efeito da adição de cargas. Em geral, as menores partículas de cargas são como gigantes quando comparadas com os domínios de poliestireno e se distribuem aleatoriamente através da rede, sem nenhuma compatibilidade específica. Baixos níveis de carga tem pouco efeito nas propriedades e portanto podem ser usados para reduzir o custo de uma formulação. Grandes quantidades, contudo, irão aumentar a rigidez, a dureza e a resistência à deformação. Cargas com partículas de tamanho muito reduzido, tais como argila bentonita ou sílica fina, podem ser usadas para aumentar a viscosidade de soluções ou para transmitir propriedades tixotrópicas tanto em solução como no estado fundido.

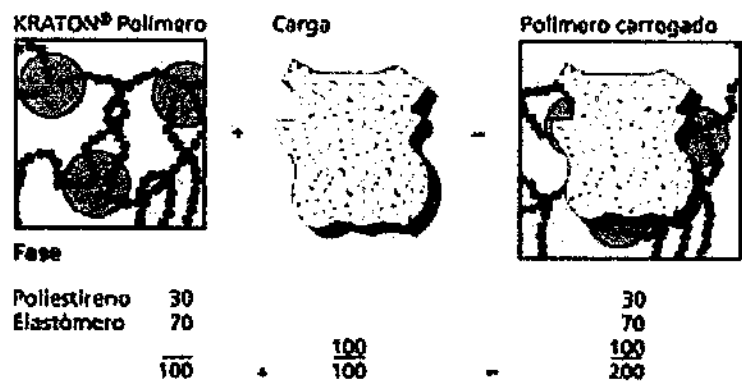


Figura 12: Efeito da carga em termos do volume das fases (Kraton, 2004).

2.6 – Antioxidantes (Satas, 1989):

Os antioxidantes têm a função de combater a degradação do polímero. Podemos ter os seguintes tipos de degradação: térmica, mecânica, química e fotodegradativa. Os polímeros são protegidos durante sua manufatura, transporte

e armazenamento. Podemos classificar os antioxidantes em primário e secundário. Os primários têm a função de proteger o produto durante seu processamento e os secundários têm a função de protegê-lo durante o seu armazenamento. Este conceito também é aplicado quando um adesivo está sendo processado.

2.7 – Formas de processamento e tipos de adesivo

Para entendermos melhor as propriedades do adesivo, inicialmente estudaremos suas formas de processamento e os dois tipos básicos de adesivo, já citados anteriormente.

2.7.1. Processo em solução

Como o próprio nome já diz, adesivo em solução significa a presença de solvente no adesivo.

A borracha termoplástica é solúvel em uma larga variedade de solventes e a escolha de solventes adequados para a borracha termoplástica pode ser realizada através do uso de parâmetros de solubilidade (medida da interação entre as moléculas da substância). Como regra geral materiais que apresentam o mesmo (ou similar) parâmetro de solubilidade são miscíveis entre si e formam misturas homogêneas, ao passo que quando os parâmetros de solubilidade são diferentes os materiais tendem a formar separação de fases porque eles são parcialmente ou completamente insolúveis entre si. No caso das borrachas termoplásticas a solubilidade ocorrerá naqueles solventes com valores dos parâmetros de solubilidade próximos ao da própria borracha, onde o solvente deve dissolver tanto a fase elastomérica, quanto os domínios de poliestireno. Desta forma, ele deve ter um parâmetro de solubilidade tão próximo do poliestireno (9,1) quanto ao da borracha, seja o polibutadieno (8,4), seja o

poliisopreno (8,1). Uma lista parcial dos solventes é dada na tabela 2 com seus respectivos parâmetros de solubilidade.

Tabela 2. Solventes utilizados para processo em solução com respectivo parâmetro de solubilidade.

Tabela de alguns solventes para a borracha termoplástica		
Poder de solvência	Solvente	Parâmetro de solubilidade a 23°C
Baixo	n-pentano	7,0
	n-hexano	7,3
	di-isopropil-éter	7,3
	n-heptano	7,4
	n-octano	7,6
Bom	di-etil-éter	7,4
	Ciclohexano	8,2
	metil-isobutil-cetona	8,4
	tetracloroeto de carbono	8,6
	m-ep-xilenos	8,8
	Tolueno	8,9
	o-xileno	9,0
	acetato de etila	9,1
	Benzeno	9,2
	metil-etil-cetona	9,3
	Clorofórmio	9,3
	1,1,2,2-tetracloroetano	9,7
	dissulfeto de carbono	10,0
	Bromobenzeno	10,0
	Acetona	10,0
Baixo	Acrilonitrila	10,5
	álcool isopropílico	11,5

Fonte: KRATON, 2004.

Como se pode notar, em linhas gerais os solventes mais adequados se situam no intervalo de 7,4 a 10,0.

O processo de fabricação dos adesivos em solução é relativamente simples, pois consiste na pesagem de todas as matérias primas, mistura e adição do solvente, onde após um determinado tempo de agitação, tem-se o adesivo pronto.

Os adesivos em solução são os mais fáceis de serem aplicados, pois não necessitam de equipamentos caros ou avançados. Muitos investimentos são realizados com o objetivo de recuperação dos solventes, pois um dos grandes inconvenientes desse processo em solução é justamente o solvente, que acaba sendo muito prejudicial para quem está em contato direto com o equipamento e principalmente nocivo ao meio ambiente. Apesar desses investimentos, nota-se uma queda na fabricação de adesivos a base de solventes e os investimentos estão se voltando mais para a linha de adesivos que não contenham solventes, como por exemplo os adesivos “*hot melt*”, que iremos tratar a seguir.

2.7.2. Processo “*Hot Melt*” (KRATON, 2004)

Uma propriedade das borrachas termoplásticas que é muito significativa para a indústria de adesivos é sua termoplasticidade. Isto resulta das atrações físicas, do tipo “Van der Waals”, nos domínios que, quando aquecidos a temperaturas acima de 100°C (temperatura de transição vítrea do poliestireno), perdem sua força e a borracha termoplástica começa a fluir sob cisalhamento.

A borracha termoplástica pode ser tratada como um líquido viscoso à temperaturas no intervalo de 150-200°C, mas como recuperam sua coesão e demais propriedades ao serem resfriados, eles são ideais para sistemas “*hot melt*”. Nesse sistema, a característica mais importante a se considerar é a viscosidade. A borracha termoplástica exibe comportamento não-newtoniano no estado fundido, isto é, sua viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Viscosidades baixas são preferíveis em “*hot melt*”, onde se deve escolher polímeros que atendam tais necessidades. A escolha do polímero é também influenciada pelas propriedades do produto final. Enquanto um “SBS” confere maior força coesiva, um “SIS” resulta em um pega (“*tack*”) mais agressivo, que é especialmente valioso em formulações de adesivos sensíveis à pressão.

Quanto à estabilidade, o processamento de compostos “*hot melt*” a elevadas temperaturas requer maior resistência à degradação do que no caso de

adesivos em solução. Neste caso, deve-se incorporar maiores proporções de antioxidantes / estabilizantes, para tornar o sistema mais resistente à degradação.

O processo de fabricação do adesivo *“hot melt”* requer um pouco mais de cuidado e equipamentos mais apropriados, pois da mesma forma que o adesivo em solução, pesam-se as matérias primas e a mistura é feita em um local onde se possa aquecer e processar a uma temperatura na faixa de 150 a 160°C e se possível em um ambiente fechado, com a adição do gás nitrogênio, que ajuda a evitar a degradação do polímero. O processamento normalmente é feito em misturadores tipo sigma (Z-blade) e planetários para processos em bateladas e em extrusoras para processos contínuos de produção. A aplicação desse tipo de adesivo também requer equipamentos específicos e consequentemente investimentos para que se possa trabalhar com o *“hot melt”*. Apesar disso, nota-se uma tendência acentuada para esse processo, onde um dos principais fatores é a eliminação do solvente, além de se atingir rapidamente as propriedades finais do adesivo, necessitando apenas de resfriamento para que o processo seja finalizado.

2.7.3. Adesivo com *“tack”* permanente (KRATON, 2004)

Também chamados de adesivos sensíveis à pressão, o adesivo com *“tack”* permanente significa um adesivo com pega, onde em sua constituição é utilizada uma borracha do tipo SIS e uma resina taquificante (como por exemplo uma resina alifática) que irá se associar com a fase elastomérica do polímero, conferindo assim essa característica pegajosa ao adesivo, com *“tack”*. Dependendo da formulação e do tipo de aplicação do adesivo, a adição de óleo à formulação é necessária, pois o óleo deixa o adesivo mais macio e aumenta o *“tack”*. A adição de pequenas partes de resina reforçante (aromática) também podem ser satisfatórias, onde podemos obter um adesivo com *“tack”* e também com uma boa coesão. Porém deve-se tomar cuidado com essa proporção, pois uma quantidade muito grande de resina reforçante pode prejudicar o *“tack”* e o adesivo perde sua característica principal. O mesmo cuidado deve-se tomar com

a adição de carga a esse tipo de adesivo, podendo prejudicar o “*tack*” dependendo da quantidade.

2.7.4. Adesivo de contato (KRATON, 2004)

O adesivo de contato consiste em aplicar o adesivo nas duas partes a serem coladas e após alguns segundos de tempo aberto (tempo necessário para evaporação do solvente) junta-se essas duas partes, caracterizando assim o adesivo de contato. O princípio desse adesivo é a junção dos domínios das duas partes, onde com essa união os domínios interagem entre si, resultando em uma alta coesão e em um adesivo bastante reforçado. Em sua constituição utiliza-se uma borracha do tipo SBS e uma resina reforçante (como por exemplo uma resina aromática) que irá se associar com os domínios do polímero, reforçando-os. Dependendo da formulação, pode-se adicionar uma pequena parte de resina taquificante ou até mesmo uma pequena parte de óleo, porém depende muito do tipo de aplicação desse adesivo, pois o óleo para essa finalidade acaba prejudicando um pouco a força coesiva do adesivo. A adição de carga (carbonato de cálcio por exemplo) para esse tipo de adesivo é bastante favorável, pois ajuda a reforçar o mesmo.

2.8 – Propriedades do adesivo

A compreensão da natureza da borracha termoplástica, bem como o conhecimento da compatibilidade dos ingredientes, é fundamental ao formulador para se atingir as propriedades desejadas, além do que auxilia na interpretação das observações feitas durante os testes com o adesivo.

As principais propriedades de um adesivo são as seguintes:

- Adesão (“*Tack*”)
- Coesão
- Resistência à Temperatura

A adesão (ou “*tack*”) de um adesivo sensível à pressão é geralmente favorecido adicionando-se resinas e plastificantes que se associem com o bloco intermediário.

A coesão do adesivo está relacionada com os domínios da borracha, ou seja, reforçando esta fase da borracha com resinas aromáticas ou modificadas aromaticamente favorecem melhores resultados no aspecto coesivo.

A resistência à temperatura de um adesivo pode ser ajustada modificando-se a temperatura de transição vítrea da fase do poliestireno, mediante a adição de resinas aromáticas, com ponto de amolecimento maiores ou menores que a do poliestireno, ou pela adição de um plastificante de caráter aromático.

2.9 – Desenvolvimento de uma formulação adesiva (KRATON, 2004)

Uma formulação final desenvolvida para uso específico irá conter alguma combinação dos vários componentes já discutidos. Uma vez que as propriedades de adesão dependem não somente dos tipos de componentes, mas também de suas concentrações e de sua interação mútua, encontrar a combinação própria para um adesivo em particular pode ser uma tarefa difícil. A linguagem utilizada para formulações adesivas é o phr (partes por cem de borracha), ou seja, todos os componentes do adesivo serão sempre em função de cem partes de borracha. O uso de diagramas de contorno é sugerido como uma aproximação rápida e confiável para o desenvolvimento de uma formulação.

Um diagrama de contorno pode ser considerado como um mapa topográfico, onde os eixos x e y são as concentrações de dois dos componentes (geralmente plastificante e resina). Segue um exemplo prático da construção e uso de diagramas de contorno no desenvolvimento de uma formulação para um adesivo “hot melt” sensível à pressão.

As formulações são, então, preparadas em composições correspondentes aos pontos selecionados no diagrama de contorno, cobrindo o intervalo de interesse presumido. Neste exemplo (figura 13), diversas formulações foram preparadas contendo borracha, resina em concentrações de 100, 150 e 200 phr e óleo contendo respectivamente 25, 50, e 75 phr.

Há muitas vantagens em se desenvolver formulações adesivas usando diagramas de contorno. Uma delas é identificar claramente como as propriedades se comportam com a mudança na concentração dos componentes.

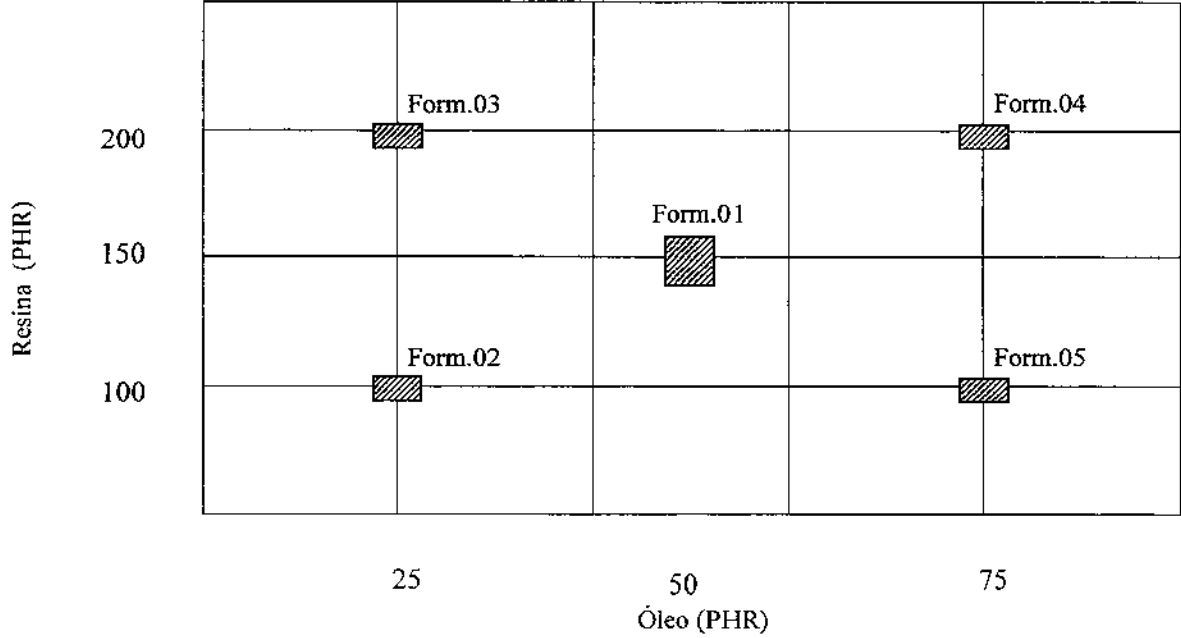


Figura 13: Exemplo de diagrama de contorno.

Diagramas de contorno podem ser construídos usando dados obtidos em amostras preparadas pelo processo de solução, mesmo se o uso pretendido do

adesivo for “*hot melt*”. As propriedades adesivas também dependem das características do solvente a partir do qual o adesivo foi preparado, contudo, se for um bom solvente para todos os ingredientes, as propriedades serão muito similares às do mesmo adesivo preparado e aplicado em “*hot melt*”. Geralmente Tolueno PA é utilizado com resultados bastante satisfatórios.

2.10 – Aplicações no Mercado

Existem inúmeras aplicações de adesivos a base de borracha termoplástica em diversos segmentos do mercado. Por se tratar de um produto versátil de alta performance e principalmente desenvolvido para permitir, ao mesmo tempo, resistência e flexibilidade para as mais diversas aplicações e exigências como em etiquetas, fitas (empacotamento, médicas, isolantes, etc), adesivos sensíveis à pressão para carpetes, alumínio, espumas, produtos higiênicos, adesivos de contato (madeira, vidro, aço, papelão, etc), selantes em geral e revestimentos acústicos como absorventes de ruído, massa resistente à batida de pedra, etc. Dentro disto ainda se incluem adesivos resistentes à temperatura, pois uma grande qualidade da borracha termoplástica é justamente conferir ao adesivo uma boa resistência à temperatura.

A linha SBS de borracha termoplástica são comumente utilizados em adesivos de contato, devido ao seu alto teor de estireno e à sua composição química, que resultam em um adesivo com uma grande força coesiva.

A linha SIS de borracha termoplástica possuem um menor teor de estireno e uma maior facilidade em taquificar, sendo portanto utilizados em adesivos sensíveis à pressão, com “*tack*” permanente.

Algumas das aplicações mais comuns de adesivos de contato:

- Madeira,
- Plástico,
- Vidro,
- Aço,

- Papelão,
- PVC,
- Espumas de PU,
- Materiais de poliestireno,
- Fechamento de embalagens.

Algumas das aplicações mais comuns de adesivos sensíveis à pressão:

- Etiquetas,
- Fitas de empacotamento (fechamento de caixas),
- Fitas decorativas,
- Fitas de uso doméstico (durex),
- Fitas médicas,
- Fitas isolantes,
- Fitas crepe para pinturas automotivas,
- Adesivos para carpetes,
- Adesivos para espumas,
- Fitas para fraldas descartáveis e absorventes.

Como podemos observar, a borracha termoplástica possui uma variedade muito grande de aplicações no segmento de adesivos, e justamente por isso, inúmeros desenvolvimentos são realizados para que se possa substituir borrachas convencionais, como por exemplo borracha natural, pela borracha termoplástica. Atrélado a isso, grandes investimentos também estão sendo realizados, para que essa substituição seja possível.

Apesar de muitas vezes sequer serem notados em função da pequena quantidade que representam em relação ao produto final, sua aplicação é cada vez mais pulverizada, atingindo segmentos que vão do lar à indústria, das embalagens aos veículos terrestres, aquáticos e aeronaves até metais, vidros, madeiras, papéis, fibras, borrachas, plástico, móveis, carpetes, livros, sapatos, roupas, fraldas descartáveis, etc. A consequência não podia ser outra: impacto na economia industrial, tanto em termos de variedade de usos como na economia resultante do seu emprego. Nos Estados Unidos, por exemplo, a indústria de

adesivos cresceu nos últimos anos com taxas acima do PIB. No Brasil, embora não haja ainda dados suficientes para mensurar o tamanho do mercado ou seu índice de crescimento, estima-se que nos últimos 20 anos o consumo de adesivos tenha quintuplicado no país, com taxas de crescimento anual de 5 a 10% (Mazzi, 2003).

Trata-se de um mercado bastante maduro, tanto em tecnologia como no aspecto comercial. O setor de adesivos e selantes tem conseguido nos últimos anos superar as intempéries macroeconômicas, mantendo taxas favoráveis de crescimento e se inovando com uma certa constância. Se o ritmo ainda não é o mesmo do verificado na China, cujo consumo de adesivos cresce em torno de 9% ao ano, a média brasileira também é respeitável. Dados da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim), revelam que a produção brasileira de adesivos registrou taxas de crescimento de 4,6% ao ano, entre 2000 e 2003, sendo que no último ano a média foi de 5,2%, chegando a 176,2 kt (Mazzi, 2003). Nada mal para um mercado avaliado em US\$ 550 milhões pela consultoria americana Kusumgar, Nerlfi & Growney, em estudo de 2003, e em US\$ 390 milhões segundo as estimativas da Abiquim (baseadas em dados de 30 empresas importantes do setor).

Esta escalada da produção nacional se explica principalmente pela modernização do consumo. Isso porque os tipos de adesivos com maiores níveis de crescimento, e portanto os responsáveis pelo desempenho positivo global do setor, são aqueles cujas tecnologias costumam ser consideradas as mais avançadas e também mais limpas ambientalmente, ou seja, foi a demanda pelo novo que fez a produção crescer.

Neste caso, ganharam crescente destaque os adesivos “*hot-melt*”, com crescimento médio anual de 12% entre 2000 e 2003, registrando nesse último ano um acréscimo relevante de 14,3% na sua produção. Muito versáteis, 100% sólidos e termofundíveis, com alta produtividade e aplicações em vários setores, os “*hot-melts*”, com esse desempenho, provam substituir os adesivos base solvente, que por sinal registraram na pesquisa da Abiquim a menor taxa de crescimento, de apenas 3,7% ao ano nesse período, sendo que em 2003 houve até uma queda de 3,6% comparado com o ano anterior.





Figura 14: Consumo de Adesivos por regiões (Furtado, 2004)

Também substituindo os bases solvente, evitados em todo o mundo em razão dos problemas ocupacionais de algumas das formulações (com tolueno ou n-hexano), os adesivos aquosos demonstraram bom desempenho. A taxa média de crescimento anual no período alcançou 4,1%, com destaque para o aumento de 11,4% na produção registrado em 2003. Uma outra família de adesivos cuja produção colaborou com o crescimento total foi a de especialidades, formada por adesivos como os cianoacrilatos, epóxis e poliuretanos. Este item, classificado na pesquisa da Abiquim como "outros", teve crescimento médio de 12,3% no período abordado (Furtado, 2004).

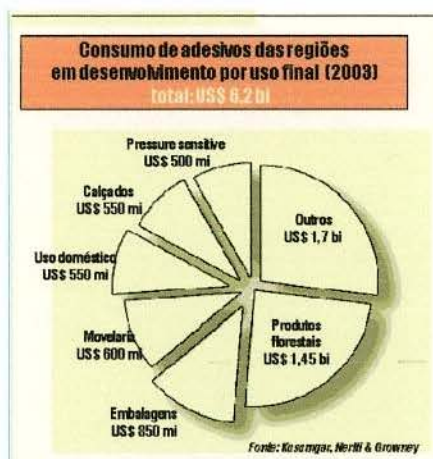


Figura 15: Consumo de Adesivos por uso final (Furtado, 2004)

2.11 – Testes Físicos

A seguir a descrição dos principais testes físicos realizados durante os experimentos.

2.11.1. “180° Peel Adhesion” (Hofmann, 1989)

Normas de Referência: ASTM D-3330-83

O objetivo desse teste é medir a força (N) necessária para remover, a um ângulo de 180°, um adesivo com “*tack*” permanente de uma superfície plana.

Para a realização do teste, cortam-se tiras de (25 x 300) mm do filme já adesivado e aplica-se em uma placa de aço com o auxílio de um rolo de borracha, e após um tempo de estabilização (30 min.), faz-se a leitura em um equipamento de tração, que remove a tira da placa e registra o valor em N/25mm. O resultado é obtido através de um gráfico, onde considera-se o valor médio de todos os pontos. A figura 16 abaixo ilustra o teste e a figura 17 o equipamento onde o teste é realizado.

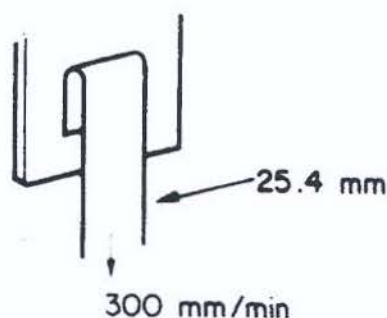


Figura16: “Peel adhesion” teste (Hofmann, 1989).

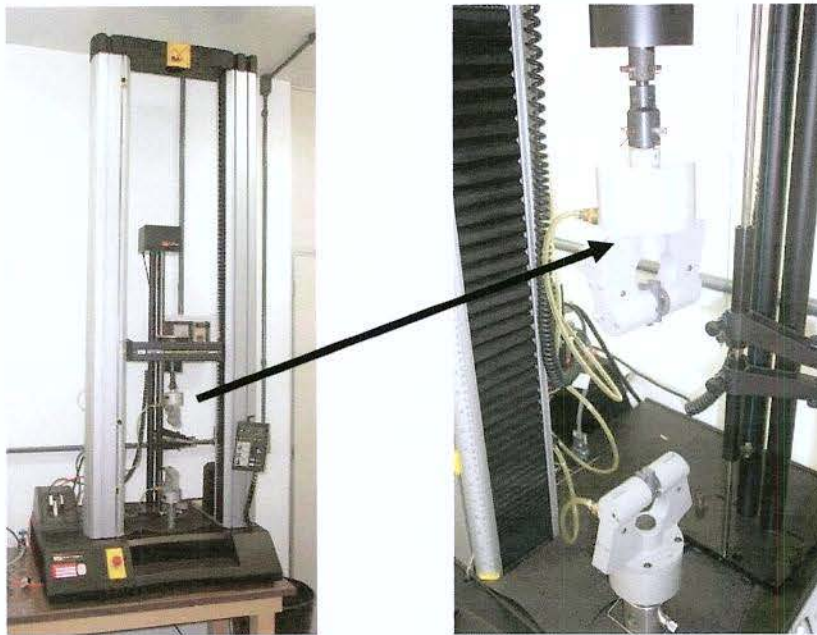


Figura17: Equipamento “*Peel adhesion*” teste.

2.11.2. “*Loop Tack*” (Hofmann, 1989)

Norma de Referência: FTN-09

O objetivo desse teste é medir a agressividade do pega (“*tack*”) inicial de um adesivo com “*tack*” permanente. É de grande utilidade para a avaliação de adesivos voltados para o segmento de etiquetas, especialmente quando se trabalha com equipamentos automáticos de etiquetagem.

Para a realização do teste, cortam-se tiras de (25 x 300) mm do filme já adesivado. Unem-se as duas extremidades da tira em forma de “*loop*” e prende-se no equipamento de tração, que, ao ser acionado, faz com que esse “*loop*” desça e encoste em uma placa de aço, subindo logo em seguida. Nesse teste é registrada a força necessária para remover essa tira da placa e sua aderência sobre a placa logo que a fita toca na mesma. O resultado é dado em N/25mm. O teste é

ilustrado na figura 18 abaixo e o equipamento para a realização do mesmo na figura 19.

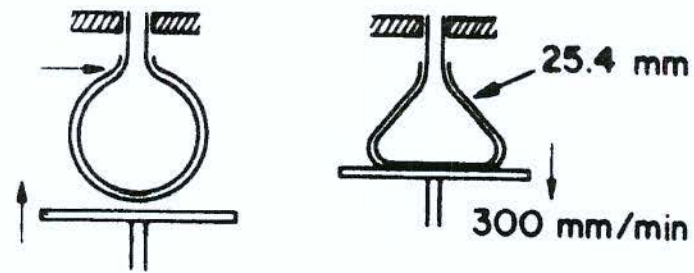


Figura18: “*Loop tack*” teste (Hofmann, 1989).

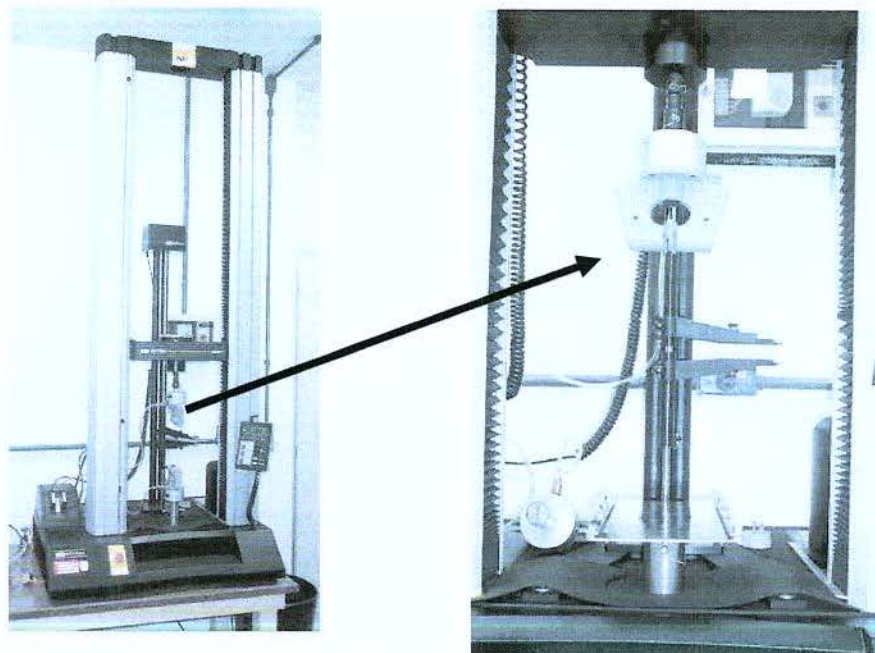


Figura19: Equipamento “*Loop tack*” teste.

2.11.3. “Rolling Ball Tack” (Hofmann, 1989)

Norma de Referência: ASTM D-3121-73

O objetivo desse teste é medir o “tack” de um adesivo com “tack” permanente.

Para a realização desse teste, pega-se o filme já adesivado sem papel siliconado e coloca-se em uma superfície plana apropriada, com o lado adesivado para cima. Coloca-se uma rampa inclinada padronizada para o teste na ponta do filme e solta-se uma esfera de aço da parte superior da rampa que vai de encontro ao filme. A esfera de aço vai parar de acordo com a agressividade do “tack”, ou seja, quanto mais próximo ela parar e por consequência menor o valor/resultado, mais agressivo é o “tack” (essa distância é medida em centímetros). A figura 20 ilustra o teste e a figura 21 o respectivo equipamento.

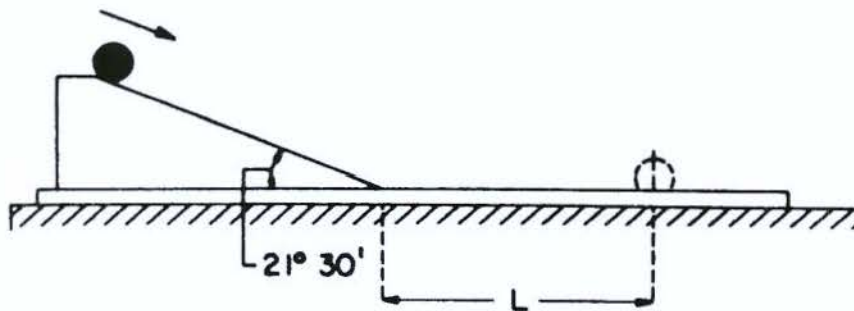


Figura 20: “Rolling ball” teste (Hofmann, 1989).

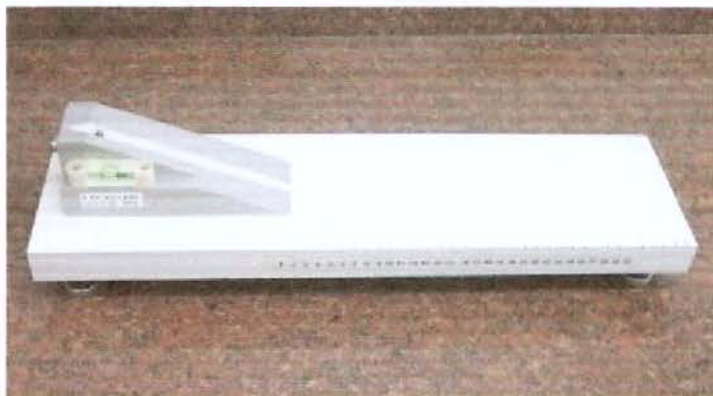


Figura21: Equipamento “Rolling ball” teste.

2.11.4. “SAFT - shear adhesive failure temperature” (Hofmann, 1989)

Norma de Referência: Metodologia interna da empresa Kraton Polymers

O objetivo desse teste é determinar a temperatura superior de serviço de um adesivo com “*tack*” permanente submetido a uma força constante e a uma taxa de aumento de temperatura também constante.

O teste consiste em aplicar uma fita adesivada de 25mm de largura em uma placa de aço sobre uma área de 1 polegada quadrada. À essa mesma fita aplica-se uma força através de um peso de 0,5 kg (podendo também chegar a 1 kg) e inicia-se um aumento constante de temperatura. No momento em que a fita não resiste mais à uma determinada temperatura, o peso cai sobre um sensor que registra o tempo, e esse tempo é usado na fórmula a seguir, que resulta na temperatura máxima em que a fita resistiu.

Cálculo:

Resultado expresso em minutos $\times 0,37 + \text{Temp. inicial} = \text{Resultado } (^{\circ}\text{C})$

O teste é realizado em forno e o resultado é expresso em $^{\circ}\text{C}$. A forma com que a fita é aplicada pode ser observada na figura 22 e o seu respectivo equipamento na figura 23.

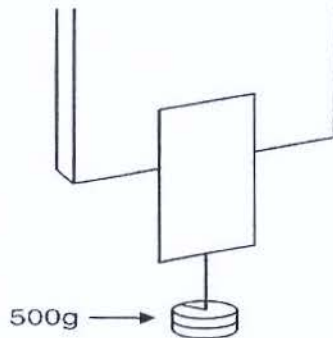


Figura 22: “*Soft*” teste (Hofmann, 1989).



Figura 23: Equipamento “Saft” teste.

2.11.5. “Holding Power” (Hofmann, 1989)

Norma de referência: ASTM D-3654-82

O objetivo desse teste é medir a resistência ao cisalhamento de uma fita adesiva com “*tack*” permanente em uma determinada superfície quando aplicada uma carga estática “paralelamente” (2°) à superfície.

O teste é semelhante ao “*Saft*”. Consiste em aplicar uma fita adesivada de 25mm de largura em uma placa de aço sobre uma superfície de 1/2 polegada quadrada. À essa fita aplica-se uma força através de pesos que podem ser de 1 kg, 2 kg e 5 kg. No momento em que a fita não resiste mais, ela solta-se da placa e o tempo é registrado. O teste é realizado em um suporte padronizado para “*holding power*” à temperatura e umidade controladas (23°C e 50% respectivamente) e a forma de aplicação da fita na placa pode ser observada na figura 24 e seu respectivo equipamento de teste na figura 25.

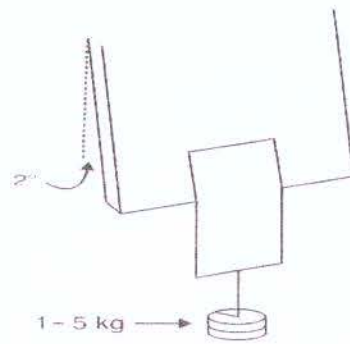


Figura 24: “Holding power” teste (Hofmann, 1989).



Figura 25: “Holding power” teste.

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Introdução:

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência de diferentes tipos de resinas sobre as propriedades de um adesivo com “*tack*” permanente considerando a utilização de borracha termoplástica do tipo SIS como base nas formulações adesivas. Além disso, a utilização de borrachas do tipo SIS e SBS também foram estudadas para este tipo de aplicação. Tal estudo foi realizado com o auxílio de formulações adesivas que serão avaliadas por intermédio dos testes físicos já demonstrados anteriormente, cujo objetivo será a caracterização destas formulações no que se refere ao aspecto adesivo e coesivo.

3.2 – Materiais:

3.2.1. Borrachas e Similares

- Borracha Termoplástica Kraton D-1161BTZ da empresa Kraton Polymers do Brasil SA
- Borracha Termoplástica Kraton D-1102BT da empresa Kraton Polymers do Brasil SA
- Resinas Alifática, Politerpênica, Derivada de Breu, Hidrogenada, Alifática modificada e Aromática existentes no mercado
- Óleo mineral Emcaflex 480 N2 da empresa Ipiranga
- Antioxidante Irganox 1010 da empresa Cyba

3.2.2. Reagentes

- Solvente Tolueno
- Água desmineralizada
- Acetona PA

3.2.3. Outros

- Pesos de 0,5 kg, 1,0 kg, 2,0 kg e 5,0 kg
- Forno dotado de equipamento eletromecânico para monitoração de temperatura – WTB Binder
- Rampa inclinada padronizada para o teste “*Rolling Ball Tack*”
- Esferas de aço inoxidável
- Suporte para o teste “*Holding Power*”
- Lenço de papel
- Detergente biodegradável
- Vidro com tampa de 300 ml
- Balança semi-analítica - Micronal
- Filme de poliéster (espessura de 37 micra)
- Cobrideira de adesivo em solução
- Estufa à vácuo - Heraeus
- Laminador
- Cortador
- Papel siliconado
- Máquina de tração (Instron)
- Placa de aço de 250 mm de comprimento x 140 mm de largura x 3 mm de espessura
- Placa de aço de 85 mm de comprimento x 40 mm de largura x 3 mm de espessura
- Rolo de borracha de 2 kg

3.3 – Metodologia:

Para a realização dos experimentos, optou-se pelo processo em solução em função da quantidade (em kg) das amostras obtidas e disponíveis para os testes.

Foram realizadas três etapas, sendo a primeira etapa (Tabela 3) voltada para a avaliação da performance de 06 diferentes tipos de resinas com um tipo de

borracha termoplástica (KD-1161BTZ, do tipo SIS). A formulação utilizada foi considerada em phr (partes por cem de borracha), sendo 100 partes de borracha, 100 partes de resina e 1 parte de Antioxidante. Para as etapas seguintes (segunda e terceira respectivamente), tomou-se como base os resultados encontrados na primeira etapa para definir a resina a ser utilizada, onde o critério utilizado foi eleger a resina que obteve a melhor performance na caracterização das propriedades adesivas. Com relação à segunda etapa (Tabela 4) relacionada com a avaliação de dois tipos de borracha termoplástica (KD-1161BTZ, do tipo SIS e KD-1102BT, do tipo SBS) sem a utilização de óleo mineral, foi utilizado o mesmo conceito de phr, sendo as formulações compostas por 100 phr de borracha (considerando a somatória entre as borrachas do tipo SIS e SBS), 90 phr de resina e 1 phr de Antioxidante. No que se refere à terceira etapa (Tabela 5) seguiu-se o mesmo conceito utilizado na segunda etapa, porém com a utilização de óleo mineral, sendo as formulações compostas por 100 phr de borracha (também a somatória das borrachas SIS e SBS), 90 phr de resina, 20 phr de óleo mineral. O principal objetivo desta segunda e terceira etapas na verdade é descobrir qual a quantidade de borracha do tipo SBS que pode ser adicionada à formulação contendo borrachas SIS sem afetar significativamente suas propriedades adesivas, uma vez que normalmente utiliza-se apenas borrachas do tipo SIS em formulações com “*tack*” permanente, e a utilização de borrachas SBS pode também ser viável e uma alternativa ao mercado, desde que em quantidades controladas.

As formulações foram todas preparadas considerando-se 35% de sólidos, sendo que este teor de sólidos é composto pela somatória da borracha, resina, óleo e antioxidante, e o solvente utilizado para completar os 100% da formulação adesiva foi o Tolueno. O cobrimento foi realizado sobre um filme de Poliéster.

Em todas as formulações citadas referentes a cada uma das etapas mencionadas foram realizadas 06 leituras em cada teste, sendo que os valores expressos nas tabelas a seguir foram considerados como sendo a média destes 06 resultados e o erro mencionado trata-se do erro padrão da média, que foi obtido através do cálculo do desvio padrão destas medições dividido pela raiz quadrada do número de medições realizadas.

Encontram-se a seguir estas respectivas etapas:

Tabela 3: Primeira etapa contendo a borracha termoplástica do tipo SIS (KD-1161BTZ) juntamente com 06 diferentes tipos de resinas e antioxidante.

	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4	Form. 5	Form. 6
	PHR					
Kraton D-1161BTZ	100	100	100	100	100	100
Resina Alifática	100					
Resina Politerpênica		100				
Resina Deriv. de Breu			100			
Resina Hidrogenada				100		
Resina Alifática modif.					100	
Resina Aromática						100
Antioxidante Irganox 1010	1	1	1	1	1	1

Tabela 4: Segunda etapa contendo as borrachas termoplásticas do tipo SIS (KD-1161BTZ) e SBS (KD-1102BT) juntamente com um tipo de resina e antioxidante.

	Form. 7	Form. 8	Form. 9	Form. 10	Form. 11	Form. 12
	PHR					
Kraton D-1161BTZ	100	80	60	40	20	
Kraton D-1102BT		20	40	60	80	100
Resina Alifática	90	90	90	90	90	90
Antioxidante Irganox 1010	1	1	1	1	1	1

Tabela 5: Terceira etapa contendo as borrachas termoplásticas do tipo SIS (KD-1161BTZ) e SBS (KD-1102BT) juntamente com um tipo de resina, óleo mineral e antioxidante.

	Form. 13	Form. 14	Form. 15	Form. 16	Form. 17	Form. 18
	PHR					
Kraton D-1161BTZ	100	80	60	40	20	
Kraton D-1102BT		20	40	60	80	100
Resina Alifática	90	90	90	90	90	90
Óleo Emcaflex 480 N2	20	20	20	20	20	20
Antioxidante Irganox 1010	1	1	1	1	1	1

3.3.1. Preparação dos ensaios:

Para a realização destas formulações, foram pesados os componentes de cada formulação em frascos de vidro com tampa e colocados em um agitador mecânico para dissolução. Após a dissolução, iniciou-se a etapa de cobrimento do adesivo. Em uma cobrideira apropriada, colocou-se o filme de poliéster e com o auxílio de um extensor, cobriu-se o filme com o adesivo. Para evaporação do solvente, colocou-se o filme em uma estufa à vácuo. Em seguida, laminou-se o filme adesivado com papel siliconado e cortou-se em tiras padrões (25mm de largura) para realização dos testes.

As placas de aço foram lavadas com água e detergente, água desmineralizada, acetona PA e secadas em estufa a 70°C, para posteriormente serem usadas na realização dos seguintes testes: *“Peel Adhesion”*, *“Loop Tack”*, *“Rolling Ball Tack”*, *“Saft”* e *“Holding Power”*, na qual foram realizados de acordo com a descrição feita anteriormente no item “Testes Físicos”.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

As tabelas a seguir mostram os resultados dos testes realizados com as referidas formulações. Conforme mencionado anteriormente, foram realizadas 6 leituras em cada teste e os resultados demonstrados são referentes às médias destes valores.

Para facilitar o entendimento destes resultados, adotaremos neste trabalho uma classificação geral do que são considerados valores bons (segundo informações de mercado) para cada um dos testes apresentados.

- “*Peel Adhesion*” – valores acima de 15 N/25 mm
- “*Loop Tack*” – valores acima de 10 N/25 mm
- “*Rolling Ball Tack*” – valores abaixo de 10 cm
- “*Soft*” – valores acima de 100°C
- “*Holding Power*” – valores acima de 50 h

Tabela 6. Resultados dos testes - Primeira etapa contendo a borracha termoplástica do tipo SIS (KD-1161BTZ) juntamente com 06 diferentes tipos de resinas e antioxidante.

Testes Form.	Peel Adhesion (N)	Loop Tack (N)	Rolling Ball (cm)	Soft (°C)	Holding Power (hs)
1	17,2 +- 1,5	9,2 +- 1,3	4,0 +- 1,7	115,6 +- 1,5	> 300
2	19,0 +- 1,7	5,9 +- 1,2	>30	104,6 +- 1,4	> 300
3	13,9 +- 1,4	2,9 +- 0,9	>30	92,1 +- 1,1	> 300
4	13,8 +- 1,4	10,7 +- 1,7	2,0 +- 1,5	102,8 +- 1,3	> 300
5	19,7 +- 1,6	13,8 +- 1,9	21,0 +- 2,6	93,4 +- 1,1	> 300
6*	---	---	---	---	---

* Não foi possível realizar o teste, o adesivo não apresentou “*tack*”.

Para facilitar a compreensão dos resultados mencionados na tabela 4 acima, criou-se uma tabela indicativa, onde os valores enquadrados e classificados como bons (segundo os valores e faixas mencionadas no início deste ítem) receberam a coloração verde e a coloração vermelha foi atribuída aos resultados que se enquadraram fora das respectivas faixas.

Tabela 7. Resultados dos testes - Primeira etapa.

	Peel Adhesion	Loop Tack	Rolling Ball Tack	Soft	Holding Power
Form.1					
Form.2					
Form.3					
Form.4					
Form.5					
Form.6					

Tabela 8. Resultados dos testes - Segunda etapa contendo as borrachas termoplásticas do tipo SIS (KD-1161BTZ) e SBS (KD-1102BT) juntamente com um tipo de resina Alifática e antioxidante.

Testes Form.	Peel Adhesion (N)	Loop Tack (N)	Rolling Ball (cm)	Soft (°C)	Holding Power (hs)
7	17,0 +- 1,5	9,2 +- 1,5	7,0 +- 2,6	117,3 +- 1,6	> 300
8	17,6 +- 1,6	8,7 +- 1,4	12,0 +- 2,7	115,6 +- 1,5	> 300
9	19,0 +- 1,6	2,0 +- 0,9	>30	114,7 +- 1,4	> 300
10	19,8 +- 1,5	0,21 +- 0,1	>30	112,1 +- 1,4	>300
11*	---	---	---	---	---
12*	---	---	---	---	---

* Não foi possível realizar o teste, o adesivo não apresentou "tack".

Para facilitar a compreensão dos resultados mencionados na tabela 6 acima, criou-se uma tabela indicativa, onde os valores enquadrados e classificados como bons (seguindo os valores e faixas mencionadas no início deste item) receberam a coloração verde e a coloração vermelha foi atribuída aos resultados que se enquadraram fora das respectivas faixas.

Tabela 9. Resultados dos testes - Segunda etapa.

	Peel Adhesion	Loop Tack	Rolling Ball Tack	Soft	Holding Power
Form.7					
Form.8					
Form.9					
Form.10					
Form.11					
Form.12					

Tabela 10. Resultados dos testes - Terceira etapa contendo as borrachas termoplásticas do tipo SIS (KD-1161BTZ) e SBS (KD-1102BT) juntamente com um tipo de resina Alifática, óleo mineral e antioxidante.

Testes Form.	Peel Adhesion (N)	Loop Tack (N)	Rolling Ball (cm)	Soft (°C)	Holding Power (hs)
13	14,2 +- 1,4	9,4 +- 1,6	1,0 +- 1,4	107,1 +- 1,3	> 300
14	15,2 +- 1,4	8,6 +- 1,5	3,0 +- 1,8	107,4 +- 1,4	> 300
15	16,8 +- 1,5	7,9 +- 1,5	2,0 +- 1,6	107,0 +- 1,4	> 300
16	16,8 +- 1,5	0,07 +- 0,02	20,0 +- 2,6	102,4 +- 1,2	>300
17	11,3 +- 1,3	0,02 +- 0,01	>30	94,0 +- 1,1	>300
18*	---	---	---	---	---

* Não foi possível realizar o teste, o adesivo não apresentou "tack".

Para facilitar a compreensão dos resultados mencionados na tabela 8 acima, criou-se uma tabela indicativa, onde os valores enquadrados e classificados como bons (seguindo os valores e faixas mencionadas no início deste item) receberam a coloração verde e a coloração vermelha foi atribuída aos resultados que se enquadraram fora das respectivas faixas.

Tabela 11. Resultados dos testes - Terceira etapa.

	Peel Adhesion	Loop Tack	Rolling Ball Tack	Soft	Holding Power
Form.13					
Form.14					
Form.15					
Form.16					
Form.17					
Form.18					

4.1 – Discussão:

Estaremos inicialmente discutindo em separado os resultados dos testes referentes à primeira etapa, onde foi utilizada a borracha termoplástica do tipo SIS (KD-1161BTZ) juntamente com 06 tipos diferentes de resinas. Em seguida, discutiremos os resultados referentes à segunda e terceira etapas, na qual utilizaram-se as borrachas do tipo SIS (KD-1161BTZ) e SBS (KD-1102BT) como base das formulações.

De maneira a facilitar o entendimento, vale ressaltar que os testes de “*Peel Adhesion*”, “*Loop Tack*” e “*Rolling Ball Tack*” estão relacionados com a parte adesiva (“*tack*”), o teste de “*Holding Power*” associa-se com a parte coesiva do

adesivo e o teste de “*Saft*” relaciona-se com a resistência à temperatura do adesivo.

4.1.1. Propriedades adesivas, coesivas e de resistência à temperatura relacionadas com a primeira etapa.

Nesta etapa demonstrou-se a influência de 06 diferentes tipos de resinas nas propriedades de um adesivo formulado com borracha termoplástica do tipo SIS.

O teste de “*Peel Adhesion*” demonstrou os melhores resultados nas formulações 1 a 5, sendo todos superiores a 15 N/25 mm. O teste de “*Loop Tack*” apresentou os melhores valores nas formulações 1, 4 e 5, com valores superiores a 10 N/25 mm. Analisando-se os resultados de “*Rolling Ball Tack*” os melhores valores foram apresentados nas formulações 1 e 4, com valores abaixo de 10 cm. Com relação ao teste de “*Saft*” as formulações 1, 2 e 4 apresentaram resultados superiores a 100 °C e por consequência os melhores resultados. No que se refere ao teste de “*Holding Power*”, todos os resultados (com exceção da formulação 6) apresentaram bons resultados, acima de 50 hs.

Analisando-se todos os resultados e tomando como base o aspecto adesivo, pode-se notar que as formulações 1, 4 e 5 apresentaram os melhores resultados. No que se refere à parte coesiva, as formulações 1 a 5 apresentaram bons resultados e iguais entre si, onde apenas a formulação 6 apresentou um resultado inferior (na verdade não foi possível a sua caracterização). Com relação à resistência a temperatura dos adesivos (demonstrada pelo teste de “*Saft*”), as formulações 1, 2 e 4 apresentaram os melhores resultados, com destaque para a formulação 1, que demonstrou-se superior (em aproximadamente 10 °C) em relação às demais formulações 2 e 4.

Analisando-se todas as formulações, de 1 a 6, podemos eleger a formulação 1 como a que apresentou um melhor balanceamento entre as suas características adesivas e coesivas (formulação contendo a resina alifática), onde todos os valores apresentaram-se em patamares considerados como bons.

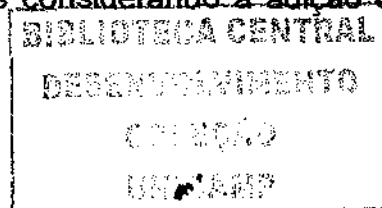
4.1.2. Propriedades adesivas, coesivas e de resistência à temperatura relacionadas com a segunda etapa.

Nesta etapa o objetivo foi demonstrar a influência da utilização de uma borracha do tipo SBS juntamente com uma borracha do tipo SIS nas propriedades de um adesivo com “tack” permanente, sem a utilização de óleo mineral.

O teste de “*Peel Adhesion*” demonstrou os melhores resultados nas formulações 7 a 10, sendo todos superiores a 15 N/25 mm. O teste de “*Loop Tack*” apresentou os melhores valores nas formulações 7 e 8, com resultados superiores a 10 N/25 mm. Analisando-se os resultados de “*Rolling Ball Tack*” o melhor valor foi apresentado na formulação 7, com valor abaixo de 10 cm, porém a formulação 8 apresentou-se praticamente no limite. Com relação ao teste de “*Soft*” as formulações 7 a 10 apresentaram resultados superiores a 100 °C e por consequência os melhores resultados. No que se refere ao teste de “*Holding Power*”, todos os resultados (com exceção das formulações 11 e 12) apresentaram bons resultados, acima de 50 hs.

Analisando-se todos os resultados e tomando como base o aspecto adesivo, pode-se notar que as formulações 7 e 8 apresentaram os melhores resultados. No que se refere à parte coesiva, as formulações 7 a 10 apresentaram bons resultados e iguais entre si, onde apenas as formulações 11 e 12 apresentaram um resultado inferior (na verdade não foi possível a sua caracterização). Com relação à resistência a temperatura dos adesivos, as formulações 7 a 10 apresentaram os melhores resultados, todos acima de 100 °C, porém percebeu-se uma queda constante nos resultados com a adição da borracha do tipo SBS. Esta queda deve-se ao fato do Butadieno (presente no produto SBS) possuir um poder de taquificação mais baixo em relação a um produto SIS, conforme explicado no capítulo “Adesivos”.

Analisando-se todas as formulações, de 7 a 12, podemos eleger a formulação 8 como a que apresentou um melhor balanceamento entre as suas características adesivas e coesivas considerando a adição de uma borracha do



tipo SBS à composição do adesivo, onde foi possível concluir que 20 phr de SBS é o máximo que pode-se utilizar à formulação sem afetar significativamente as suas propriedades adesivas, uma vez que os resultados ficaram bastante similares aos da formulação 7 de referência (apenas com produto do tipo SIS).

4.1.3. Propriedades adesivas, coesivas e de resistência à temperatura relacionadas com a terceira etapa.

Nesta etapa o objetivo foi demonstrar a influência da utilização de uma borracha do tipo SBS (KD-1102BT), juntamente com uma borracha do tipo SIS (KD-1161BTZ) nas propriedades de um adesivo com *"tack"* permanente, com a utilização de óleo mineral.

O teste de *"Peel Adhesion"* demonstrou os melhores resultados nas formulações 13 a 16, sendo todos superiores a 15 N/25 mm. O teste de *"Loop Tack"* apresentou os melhores valores nas formulações 13 e 14, com resultados superiores a 10 N/25 mm, sendo que a formulação 15 apresentou-se praticamente no limite. Analisando-se os resultados de *"Rolling Ball Tack"* os melhores valores foram apresentados na formulação 13, 14 e 15 com valor abaixo de 10 cm. Com relação ao teste de *"Saft"* as formulações 13 a 16 apresentaram resultados superiores a 100 °C e por consequência os melhores resultados. No que se refere ao teste de *"Holding Power"*, todos os resultados (com exceção da formulação 18) apresentaram bons resultados, acima de 50 hs.

Analisando-se todos os resultados e tomando como base o aspecto adesivo, pode-se notar que as formulações 13, 14 e 15 apresentaram os melhores resultados. No que se refere à parte coesiva, as formulações 13 a 16 apresentaram bons resultados e iguais entre si, onde apenas a formulação 18 apresentou um resultado inferior (na verdade não foi possível a sua caracterização). Com relação à resistência a temperatura dos adesivos, as formulações 13 a 16 apresentaram os melhores resultados, todos acima de 100

°C, porém percebeu-se uma queda constante nos resultados com a adição da borracha do tipo SBS.

Analisando-se todas as formulações, de 13 a 18, podemos eleger a formulação 15 como a que apresentou um melhor balanceamento entre as suas características adesivas e coesivas considerando a adição de uma borracha do tipo SBS à composição do adesivo, onde foi possível concluir que 40 phr de SBS é o máximo que pode-se utilizar à formulação contendo óleo mineral sem afetar significativamente as suas propriedades adesivas, pois os resultados apresentaram-se bastante similares aos da formulação 13 de referência que contém apenas SIS em sua composição.

Para facilitar a associação dos resultados encontrados com as matérias primas utilizadas, seguem novamente os resultados da tabela 6 com as respectivas resinas utilizadas.

Tabela 12. Resultados dos testes – primeira etapa.

Testes	Peel Adhesion (N)	Loop Tack (N)	Rolling Ball (cm)	Soft (°C)	Holding Power (hs)	Resina Utilizada	Borracha Utilizada
Form.							
1	17,2 +- 1,5	9,2 +- 1,3	4,0 +- 1,7	115,6 +- 1,5	> 300	Alifática	SIS
2	19,0 +- 1,7	5,9 +- 1,2	>30	104,6 +- 1,4	> 300	Politerpênica	SIS
3	13,9 +- 1,4	2,9 +- 0,9	>30	92,1 +- 1,1	> 300	Derivada de Breu	SIS
4	13,8 +- 1,4	10,7 +- 1,7	2,0 +- 1,5	102,8 +- 1,3	> 300	Hidrogenada	SIS
5	19,7 +- 1,6	13,8 +- 1,9	21,0 +- 2,6	93,4 +- 1,1	> 300	Alifática modificada	SIS
6*	---	---	---	---	---	Aromática	SIS

* Não foi possível realizar o teste, o adesivo não apresentou "tack".

Para facilitar a associação dos resultados encontrados com as matérias primas utilizadas (borrachas do tipo SIS e SBS, resina e presença ou não de óleo), seguem novamente os resultados das tabelas 8 e 10 consolidados.

Tabela 13. Resultados dos testes – segunda e terceira etapas.

Testes	Peel Adhesion (N)	Loop Tack (N)	Rolling Ball (cm)	Soft (°C)	Holding Power (hs)	Borracha Utilizada	Utilização de óleo?
Form.							
7	17,0 +- 1,5	9,2 +- 1,5	7,0 +- 2,6	117,3 +- 1,6	> 300	SIS/SBS	Não
8	17,6 +- 1,6	8,7 +- 1,4	12,0 +- 2,7	115,6 +- 1,5	> 300	SIS/SBS	Não
9	19,0 +- 1,6	2,0 +- 0,9	>30	114,7 +- 1,4	> 300	SIS/SBS	Não
10	19,8 +- 1,5	0,21 +- 0,1	>30	112,1 +- 1,4	>300	SIS/SBS	Não
11*	---	---	---	---	---	SIS/SBS	Não
12*	---	---	---	---	---	SIS/SBS	Não
13	14,2 +- 1,4	9,4 +- 1,6	1,0 +- 1,4	107,1 +- 1,3	>300	SIS/SBS	Sim
14	15,2 +- 1,4	8,6 +- 1,5	3,0 +- 1,8	107,4 +- 1,4	>300	SIS/SBS	Sim
15	16,8 +- 1,5	7,9 +- 1,5	2,0 +- 1,6	107,0 +- 1,4	>300	SIS/SBS	Sim
16	16,8 +- 1,5	0,07+-0,02	20,0 +- 2,6	102,4 +- 1,2	>300	SIS/SBS	Sim
17	11,3 +- 1,3	0,02+-0,01	>30	94,0 +- 1,1	>300	SIS/SBS	Sim
18*	---	---	---	---	---	SIS/SBS	Sim

* Não foi possível realizar o teste, o adesivo não apresentou "tack".

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

No que se refere à primeira etapa avaliada, conclui-se que a resina alifática (formulação 1) conferiu ao adesivo um melhor balanceamento entre as propriedades adesivas (relacionadas com os testes de *“Peel Adhesion”*, *“Loop Tack”* e *“Rolling Ball Tack”*), coesivas (relacionadas com o teste de *“Holding Power”*) e de resistência à temperatura (relacionada com o teste de *“Saff”*), pois possui uma excelente interação com a fase elastomérica da borracha do tipo SIS. As formulações 2 a 5 apresentaram-se em linhas gerais com boas propriedades, ora melhores em coesão, ora em adesão, pois demonstraram possuir boa interação com as diferentes fases da borracha termoplástica do tipo SIS, ora associando-se mais com a fase elastomérica, ora associando-se com a parte dos domínios (Poliestireno).

O aspecto fundamental no momento de se escolher um ou outro tipo de resina está basicamente relacionado com o tipo de aplicação final do adesivo, pois existem aplicações onde são requeridas melhores propriedades adesivas, sendo necessário um *“tack”* mais agressivo em alguns casos (como por exemplo aplicações voltadas para o segmento de etiquetas) e em outros uma adesão mais suave é requerida. Além disso, em alguns casos as propriedades coesivas ou de resistência à temperatura podem ser as principais, como por exemplo fitas adesivas resistentes à alta temperatura.

Com relação à formulação contendo resina aromática, podemos concluir que a utilização deste tipo de resina não é o mais indicado para este tipo de formulação, uma vez que praticamente não houve *“tack”* após a aplicação do adesivo, pois este tipo de resina associa-se com os domínios de Poliestireno, reforçando a parte coesiva do adesivo, e não a parte adesiva, que confere *“tack”* ao adesivo.

Basicamente a associação da resina com a parte intermediária (elastomérica) ou extremidades (domínios) da borracha termoplástica é o que confere ao adesivo as propriedades adesivas correspondentes, ou seja, a utilização de um tipo de resina que possui uma melhor compatibilidade/afinidade com a parte elastomérica irá conferir ao adesivo melhores propriedades adesivas,

ao passo que utilizar uma resina aromática, que praticamente se associa apenas com os domínios irá conferir ao adesivo um “*tack*” praticamente desprezível.

Com relação à segunda etapa (sem a adição de óleo mineral), tomando como referência os resultados da formulação 7 (contendo apenas borracha do tipo SIS e resina), podemos concluir que em formulações sem a adição de óleo mineral pode-se chegar até a quantidade de 20 phr sem afetar significativamente as propriedades do adesivo. Nota-se que a partir de 20 phr as propriedades começam a demonstrar uma queda acentuada nas propriedades adesivas, não sendo portanto indicadas quantidades maiores do que 20 phr para adesivos sensíveis à pressão.

Analisando-se as formulações contidas na terceira etapa (com a adição de óleo mineral) e também tomando como base os resultados da formulação 13 (contendo apenas borracha SIS, resina e óleo mineral), podemos verificar que adicionando-se óleo mineral à composição do adesivo pode-se chegar até a quantidade de 40 phr sem afetar significativamente as propriedades do adesivo. Acima de 40 phr as propriedades começam a ficar bastante comprometidas, pois demonstram uma queda acentuada em relação aos valores de referência.

Vale ressaltar que tanto na sequência de formulações contendo diferentes tipos de resinas, quanto nas formulações sem óleo mineral e também na avaliação que contém óleo mineral, mais uma vez é importante mencionar que a escolha do tipo de resina ou do tipo de blenda SIS/SBS a ser eleita dependerá basicamente do tipo de aplicação na qual o adesivo se destinará, sendo que o objetivo e foco deste trabalho foram os adesivos PSA e formulações com “*tack*” permanente.

CAPÍTULO 6 – TRABALHOS FUTUROS

De acordo com todos os resultados apresentados neste trabalho, novas possibilidades de estudo surgiram de maneira a explorar novas frentes de trabalho. Como sugestão para próximos trabalhos pode-se citar:

- Criação de um diagrama de contorno para avaliar uma formulação contendo uma borracha do tipo SIS, variando a quantidade de resina alifática no eixo Y e adicionando-se óleo mineral no eixo X, e desta forma poderia ser encontrado o ponto ideal entre o balanceamento destes componentes.
- Utilização de outros tipos de borracha do tipo SIS e SBS existentes no mercado, bem como a avaliação de outros tipos de adesivos adicionais aos PSA, já avaliados neste trabalho.
- Utilização de outros tipos de filme para avaliar a interferência de diferentes tipos de filme sobre as propriedades do adesivo.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLINGER, Norman L., Química Orgânica, 2º ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara, Koogan S/A, 1987, p 961.

BLASS, ARNO, Processamento de Polímeros, 2º edição, editora DAUFSC, 1988, cap 1 p 8-12.

BLOW, C. M., Rubber Technology and manufacture, second edition, Plastics and Rubber Institute publishers, 1985, c 2 p 49-54.

DE KAYZER, NOEL and MUYLDERMANS, XAVIER, Hydrogenated Styrenic Block Copolymer Offers Benefits for PSAs, Adhesives & Sealants Industry, March 2003.

FERREIRA, F. G. C., Anuário da Indústria Química Brasileira, ABIQUIM, Hamburg Gráfica Editora Ltda, São Paulo, 1996.

FERRO, SIMONE, Borracha Sintética Expande Produção e Retoma Mercado, Revista Plástico Moderno, ed QD LTDA, edição Abril 1997, p 12-20.

FURTADO, MARCELO, Setor Continua a se Modernizar e Intensifica Exportações, Revista Química e Derivados, ed QD LTDA, edição 425 Abril 2004, p 12-24.

GALEMBECK, FERNANDO e GANDUR MARCELO, Cientistas explicam fenômeno da adesão, Revista Química e Derivados, ed QD LTDA, edição 393 Maio 2001.

HAGAN J. W. and STUEBEN, K. C., Pressure Sensitive Adhesives, chapter 14, G. L. Scheneberger publisher, New York, 1983.

HIMES, G. R., Achieving High Service Temperatures with Termoplastic

Elastomers, Adhesives Age Magazine, K-III publication, p 28-32, April 1997.

HOFMANN, WERNER, Rubber Technology Handbook, Hanser publishers, 1989, c 7 p 509-513.

KRATON POLYMERS, Catálogo Técnico Polímeros KRATON, p 1-10, 2004.

LANZONI, PEDRO, Atualidades - Avanço produtivo, Revista Química e Derivados. ed QD LTDA, edição Novembro 1996, p 36.

LEEGE, N. R., Thermoplastic Elastomers, Hanser publishers, 1987, c 13 p 494-496.

MAZZI, MIRIAM, Novas aplicações para velhos conhecidos, Revista Latin Chemical, edição Fev/Mar 2003, p 24-31.

Mano, E. B., Polímeros como materiais de engenharia, Adgar Blucher Ltda, São Paulo, 1991.

MORTON, MAURICE, Rubber Technology, Ed. Chapman & Hall, third edition, p. 449, 1995.

SATAS, DONATAS, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Second edition, VNR publishers, 1989, c 13 p 316-373, c 20 p 528-544.

SCHLADEMAN, J. A., Tackifying Resins, chapter 16 in Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, D. Satas publisher, New York, 1982.

SEVERINO, ANTONIO JOAQUIM, Metodologia do Trabalho Científico, 20ª edição revista e ampliada, ed Cortez, 1996, cap 5 p 73-110.

SHELL QUÍMICA, Catálogo Técnico Elastômeros Termoplásticos, p 4-9, 1998.

ST CLAIR, DAVID and HOLDEN, G., Formulation of HM PSA Based on Thermoplastic Rubber, TAPPI Hot Melt Symposium, 1984.

TANCREDE, JEAN M., Synergistic Block Copolymers and Resin Tackifier Development II, Adhesives Age Magazine, K-III publication, p 34-39, December 1996.

TAYLOR, J.S., et al., "1999 Yearbook of Dermatology and Dermatologyc Surgery" Mosby, St Louis, p.1, 1999.