

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

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

**ADESIVO DE BORRACHA TERMOPLÁSTICA
REFORÇADO COM NANOARGILA**

Autora: Tatiane Dias Marques Faria

Orientador: Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

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

Campinas - São Paulo

Fevereiro, 2008

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

F225d Faria, Tatiane Dias Marques
Adesivo de borracha termoplástica reforçado com
nanoargila / Tatiane Dias Marques Faria. --Campinas,
SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Julio Roberto Bartoli.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adesivos. 2. Borracha. 3. Gomas e resinas
sintéticas. 4. Nanocompósitos. 5. Montmorilonita. I.
Bartoli, Julio Roberto. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Thermoplastic rubber adhesive reinforced with nanoclays

Palavras-chave em Inglês: Adhesives, Rubber, Gums and resins synthetic,
Nanocomposites, Montmorillonite

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

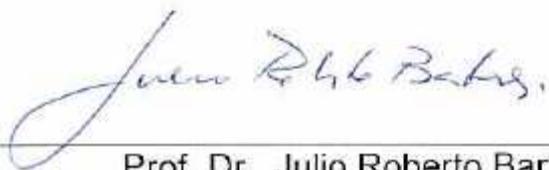
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Edson Noriyuki Ito, Leila Peres

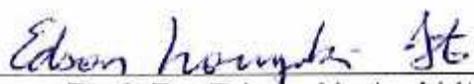
Data da defesa: 28/02/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Tatiane Dias Marques Faria e aprovada em 28 de Fevereiro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

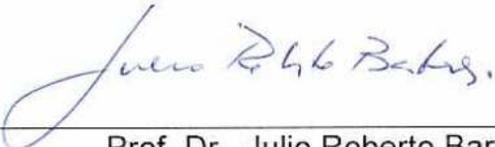


Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito



Profa. Dra. Leila Peres

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

Ao meu marido, Luciano, pelo amor e carinho e à minha mãe, Mirian, pela dedicação de uma vida.

Agradecimentos:

- Ao Prof Julio Bartoli, pela excelente orientação, discussões e paciência.
- A 3M do Brasil, pelo suporte na realização dos experimentos e matérias-primas.
- A Aileen Fowler, pela ajuda durante todo este processo de aprendizado.
- Ao meu marido Carlos Luciano De Danieli, pelo carinho, paciência e suporte.
- A meu irmão Sergio Henrique, pelo suporte e incentivo.
- Aos meus pais Mirian e Sergio, pelo incentivo.
- A Dra. Gislaine Silva, pelas análises de FTIR e TGA realizadas.
- A Sra. Lea Garcia Janeiro, do Instituto de Química da Unicamp e aos colegas Noé Pampa, Diego Sabóia e Denise Melo, da Faculdade de Engenharia Química, pela ajuda nos experimentos de extrusão.
- Ao Prof Fernando Galembeck e Dr Carlos Alberto P. Leite, do Instituto de Química da Unicamp.
- Ao Prof Carlos K. Suzuki, Dr Edmilton Gusken e Cláudia Nunes, da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, pelas análises de DRX.
- Ao meu sogro Sr. Carlos Ap. De Danieli, pela confecção de porta-amostras para ensaios de DRX.
- Aos amigos da Kraton Polymers do Brasil: Marcelo Quaiatti, Juliana Falco, Lucas Almeida e Matheus Andrade, pelos cobrimentos e ajuda com os ensaios de adesão.
- Aos amigos da 3M do Brasil: João Talamoni, Renata Alves, Elaine Faria, Vanessa Correa, Veruska Dias, Valmir Felipe, Tammy Bocuzzi, Eduardo Perez, Marcelo Tambascia, Liziane Dessunti, Juliana Machado, pela ajuda e incentivo em diversos momentos.
- Ao Prof. Elias Hage Jr, Dr. Edson Noriyuki Ito e Dr. Nelson Marcos Larocca, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, pelos ensaios de DMTA e MET.
- A FAPESP, pelo apoio financeiro.

Resumo:

Adesivos preparados com borracha termoplástica são de grande importância na indústria de adesivos sensíveis à pressão devido à sua grande versatilidade de processamento. Porém, geralmente estes adesivos apresentam desvantagens em ensaios em que temperaturas na faixa de 90° C são requeridas. Neste trabalho, foram preparados adesivos de borracha termoplástica com nanoargilas do tipo montmorilonita com duas organofilicidades diferentes, a fim de se estudar o desempenho das propriedades adesivas de *peel*, *tack*, *shear* e *SAFT* (*Shear Adhesion Failure Temperature*), além das propriedades de inflamabilidade.

Primeiramente, foram preparados *masterbatches* de resina hidrocarbônica e nanoargilas Cloisite® 20A e 25A (sendo a 20A mais organofílica) pelo processo de intercalação do fundido, através de extrusora dupla-rosca. Análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão sugerem uma esfoliação da Cloisite® 20A na resina e uma intercalação da Cloisite® 25A. Depois, os *masterbatches* foram utilizados na preparação de compostos adesivos nas concentrações de 5 e 10 phr de nanoargilas, também em extrusora dupla-rosca. Ensaios de difração de raios X sugeriram a esfoliação das nanoargilas em todos os compostos adesivos, porém, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão, a amostra preparada com a Cloisite® 20A, na concentração de 10 phr, apresentou uma esfoliação relativamente maior. Ensaios dinâmico-mecânicos apresentaram significativo deslocamento da temperatura de transição vítrea (pico de $\tan \delta$) para os adesivos preparados com a Cloisite® 20A, sugerindo a formação de nanocompósitos. Os módulos de armazenamento, na faixa de 70 a 93° C, obtidos com estes compostos adesivos, apresentaram também valores inferiores aos demais adesivos, sendo que a uma concentração de 10 phr o módulo foi o menor obtido e a uma concentração de 5 phr o módulo apresentou um valor intermediário. Os ensaios nas fitas adesivas demonstraram um maior equilíbrio de propriedades adesivas para o adesivo preparado com a Cloisite® 20A numa concentração de 5phr, apresentando este, módulo ótimo na faixa de temperatura de 70 a 93° C. Este adesivo manteve as propriedades de *peel* e *tack* próximas às do adesivo referência, melhorando significativamente as propriedades de *shear* a 70 e 93° C e *SAFT*. O ensaio de inflamabilidade não foi conclusivo pois as amostras foram consideradas inflamáveis e houve muita variabilidade nos resultados obtidos para os tempos de queima.

Palavras chave: nanocompósitos, adesivos, borracha termoplástica.

Abstract:

Adhesives prepared with thermoplastic rubber are very important for the pressure sensitive adhesives industry due to its easy processability. However, these adhesives are usually not indicated for applications in which temperature resistance around 90° C is required. In this study, thermoplastic rubber adhesives with nanoclays were prepared, in order to evaluate its adhesion performance: peel, tack, shear and SAFT. Moreover, the flammability properties are also going to be studied.

Firstly, masterbatches of nanoclays Cloisite® 20A and 25A (being 20A more organophilic) and hydrocarbon resin were prepared through melt intercalation process, using a twin-screw extruder. Analysis through X ray diffraction and transmission electronic microscopy suggests the exfoliation of Cloisite® 20A in the resin and the intercalation of Cloisite® 25A. After that, the masterbatches were used in the hot melt adhesives preparation, giving the nanoclays concentration of 5 and 10 phr. This process was also made in the twin-screw extruder. Analysis through X ray diffraction showed again the exfoliation of the nanoclays in the adhesive, however, transmission electronic microscopy suggests that the sample prepared with Cloisite® 20A and concentration of 10phr presented the higher level of exfoliation. Dynamic-mechanical analysis showed a glass transition temperature shift ($\tan \delta$ peak) for the adhesives prepared with Cloisite® 20A, suggesting the formation of nanocomposites. The storage modulus of these adhesives, in the range from 70 to 93°C, showed values lower than the reference and other adhesives, being the adhesive with 20A and 10 phr the lowest modulus and the adhesive with 20A and 5 phr the intermediate value for the modulus. The testing done with the adhesive tapes, showed more balanced properties for the adhesive prepared with Cloisite® 20A and 5 phr, suggesting an optimal value for the modulus. This adhesive kept peel and tack properties close to the reference and showed improvements in properties like: 70 and 93°C shear and SAFT. Flammability testing was not conclusive because all samples were considered flammable and lots of variability was observed in the burning times obtained.

Key words: nanocomposites, adhesives, thermoplastic rubber.

Sumário

1. Introdução e Objetivos:	1
2. Revisão Bibliográfica:	4
2.1. Adesão e Adesivos	4
2.1.1. Teorias e mecanismos de adesão	4
2.1.2. Principais componentes de um adesivo sensível à pressão hot melt	8
2.1.3. Caracterização de um adesivo	16
2.1.4. Propriedades viscoelásticas de um adesivo	21
2.1.5. Ensaio de Flamabilidade	27
2.1.6. Processamento de adesivos Hot Melt por extrusão	27
2.2. Nanotecnologia.....	33
2.2.1. Conceitos Gerais.....	33
2.2.2. Nanopartículas e Nanocompósitos	34
2.2.3. Nanoargilas e seus Nanocompósitos	35
2.2.4. Oportunidades na área de nanotecnologia	42
2.3. Adesivos Reforçados com Nanoargila	44
2.3.1. Estado da Arte	44
2.3.2. Desafios e Oportunidades	50
2.4. Caracterização de nanocompósitos.....	51
2.4.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	51
2.4.2. Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	53
2.4.3. Espectrometria de Infra-Vermelho	56
2.4.4. Difractometria de Raios X.....	60
2.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	62
3. Materiais e Métodos:	64
3.1. Materiais	64
3.1.1. Borracha Termoplástica.....	64
3.1.2. Nanoargilas	64
3.1.3. Resina Hidrocarbônica	66
3.1.4. Antioxidantes.....	66
3.1.5. Filme de poliéster	66
3.2. Métodos	66
3.2.1. Preparação do masterbatch de resina e nanoargila	67
3.2.2. Preparação dos adesivos	68
3.2.3. Caracterização dos masterbatches e compostos adesivos.....	69
3.2.4. Caracterização das propriedades adesivas	71
3.2.5. Ensaio de Flamabilidade:	73
4. Resultados e Discussões	74
4.1. Caracterização térmica, estrutural e morfológica das nanoargilas e dos masterbatches	74
4.1.1. Análise via espectrometria no Infra-vermelho (FTIR):.....	74
4.1.2. Análise por termogravimetria (TGA):.....	75
4.1.3. Análise por espectroscopia de difração de raios X:.....	78
4.1.4. Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET):	80
4.2. Caracterização térmica, estrutural e morfológica dos compostos adesivos de SIS ...	82

4.2.1. Análise das concentrações de nanoargilas nos adesivos:	82
4.2.2. Análise Estrutural por difração de raios X (DRX):	86
4.2.3. Análise Morfológica dos compostos adesivos por MET:.....	88
4.2.4. Análise das propriedades dinâmico-mecânicas dos compostos adesivos (DMTA)	90
4.2.5. Análise das propriedades adesivas	94
4.2.6. Análise de flamabilidade	109
4.3. Discussões Gerais	111
5. Conclusões:.....	115
6. Trabalhos Futuros:.....	118
7. Referências Bibliográficas:.....	119
8. ANEXOS.....	127
ANEXO A – Análise Fatorial de Peel ao aço.....	127
ANEXO B Análise Fatorial de Peel ao vidro	128
ANEXO C Análise Fatorial de Loop Tack.....	129
ANEXO D Análise Fatorial de Shear 70° C.....	130
ANEXO E Análise Fatorial de Shear 93° C	131
ANEXO F Análise Fatorial de G´ 25° C	132
ANEXO G Análise Fatorial de G´ 70° C.....	133
ANEXO H Análise Fatorial de G´ 93° C.....	134
ANEXO I Análise Fatorial de SAFT.....	135
ANEXO J Análise Fatorial de Flamabilidade	136
ANEXO K Utilização e interpretação de um Boxplot [75].....	137
ANEXO L Resultados de testes de adesão.....	138

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1 – Ângulo de contato e interações entre as superfícies [12].	6
Figura 2 – configuração de um produto sensível à pressão.	8
Figura 3 – Principais borrachas termoplásticas utilizadas em um PSA <i>hot melt</i> .	11
Figura 4 – Representação dos domínios de poliestireno e dos blocos centrais de borracha [15].	11
Figura 5 – Resinas hidrocarbônicas e principais fontes [6].	13
Figura 6 – Estabilização de radicais usando anti-oxidantes fenólicos [2].	15
Figura 7 – Estabilização de radicais livres usando anti-oxidantes secundários	16
Figura 8 – Esquema de ensaio de Rolling Ball.	17
Figura 9 – Esquema de ensaio de <i>Loop Tack</i> .	17
Figura 10 – Diagrama esquemático de vários métodos de ensaio de <i>peel</i> . (a) <i>Peel</i> 180°, (b) <i>Peel</i> 90°, (c) <i>Peel</i> em tambor e (d) <i>T-Peel</i> [6].	19
Figura 11 – Esquema ilustrativo de teste de <i>shear</i> estático.	20
Figura 12 – Comportamento típico de propriedades de um adesivo em função da quantidade de resina tackificante [6].	21
Figura 13 – Modelos mecânicos com elementos de molas e amortecedores [20]	22
Figura 14 – Respostas de deformação dos elementos de Maxwell e Kelvin (Voigt) [20].	23
Figura 15 – Modelo viscoelástico de quatro elementos [20].	23
Figura 16 – Dependência dos módulos com a temperatura. 1) Módulo de armazenamento; 2) Módulo de perda; 3) $\tan\delta$ [18].	26
Figura 17 – Rosca de extrusão com suas três zonas básicas [24].	29
Figura 18 – Extrusoras de dupla rosca intercaladas apresentando arranjo das roscas (a) corrotacional e (b) contra-rotacional [23].	30
Figura 19 – Tipos de mistura: dispersiva e distributiva [24].	32
Figura 20 – Relação área de superfície/volume para várias geometrias de partículas [28].	35
Figura 21 – Estrutura de argilominerais 2:1 [32].	37
Figura 22 – Gráfico de função descrevendo a razão de área de superfície por volume (A/V) vs. razão de aspecto [29].	39
Figura 23 – Morfologia de compósitos de polímero/argila: (a) compósitos convencionais; (b) nanocompósito floculado; (c) nanocompósito intercalado e (d) nanocompósito esfoliado [28].	40
Figura 24 – Vista do interior do Sigma (Móglul) [22].	49
Figura 25 – Determinação termogravimétrica de negro de fumo em polietileno.	52
Figura 26 – Curva de TGA para o poliestireno e seus nanocompósitos de COPS e MAPS [53].	53
Figura 27 – Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico em diferentes modos: (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre; (c) representação da deformação sofrida por amostra viscoelástica quando submetida a uma tensão senoidal em um ensaio do tipo tração [59].	55
Figura 28 – FTIR em várias temperaturas (a) SIOHS com 16% em mol de grupos hidroxila; (b) nanocompósito de Cloisite 30 e SIOHS com 16% em mol de grupos hidroxila [61].	58
Figura 29 – Espectro infra-vermelho para várias temperaturas (a) ISBOH com 16% em mol de grupos hidroxila; (b) ISBOH com 24% em mol de grupos hidroxila; (c) ISBOH com 39% em mol de grupos hidroxila [61].	59

Figura 30 – Espectro infra-vermelho para várias temperaturas (a) ISBOH com 24% em mol de grupos hidroxila e Cloisite® 30B; (b) ISBOH com 24% em mol de grupos hidroxila e Cloisite® 15A [61].....	59
Figura 31 – Difratograma de Raio X para nanoargila modificada e nanocompósito de copolímero estrela SBS [62].....	61
Figura 32 – Difratograma de Raio X para nanoargila modificada e nanocompósito de copolímero linear SBS [62].....	61
Figura 33 – Imagens de TEM para SEBS e seu nanocompósito; (a) SEBS – áreas acinzentadas representam microdomínios de poliestireno segregados e regiões claras representam segmentos hidrogenados de polibutadieno; (b) Nanocompósito de SEBS e nanoargila com microdomínios acompanhando o formato alongado da camada de silicato; (c) Estruturas organizadas ao redor de uma folha de silicato; (d) Estruturas organizadas ao redor de uma camada curva e reta de silicato [64]63	63
Figura 34 – Misturador MH4, da MH Equipamentos.....	67
Figura 35 – Perfil da extrusora dupla rosca com seqüência de elementos de condução (EC) e mistura (EM): a) EC: transporte e plastificação; b) EM: Mistura (discos à 90°); c) EC: transporte; d) EC: dosagem.	68
Figura 36 – Porta amostra para ensaios de DRX.....	69
Figura 37 – Dispositivo para realização de ensaios DMTA no modo de cisalhamento.	70
Figura 38 – Equipamento de recobrimentos da Braive Instruments	72
Figura 39 – Fotografia de uma típica fita adesiva PSA.	72
Figura 40 – Espectro no infra-vermelho do <i>masterbatch</i> preparado com nanoargila Cloisite® 20A (a) e nanoargila Cloisite® 20A (b).	74
Figura 41 – Espectro no infra-vermelho do <i>masterbatch</i> preparado com nanoargila Cloisite® 25A (a) e nanoargila Cloisite® 25A (b).	75
Figura 42 – Termograma da nanoargila Cloisite® 20A	76
Figura 43 – Termograma da nanoargila Cloisite® 25A	76
Figura 44 – Termograma do <i>masterbatch</i> preparado com a nanoargila Cloisite® 20A.....	77
Figura 45 – Termograma do <i>masterbatch</i> preparado com nanoargila Cloisite® 25A	78
Figura 46 – Espectro de DRX das nanoargilas Cloisite® 20A e 25A.....	79
Figura 47 – Espectros de DRX da nanoargila Cloisite® 20A e do <i>masterbatch</i> preparado com esta nanoargila.....	80
Figura 48 - Espectros de DRX da nanoargila Cloisite® 25A e do <i>masterbatch</i> preparado com esta nanoargila.....	80
Figura 49 – Micrografias de MET do <i>masterbatch</i> preparado com nanoargila Cloisite® 20A: esquerda – escala de 50nm; direita – escala de 200nm.	81
Figura 50 – Micrografias de MET do <i>masterbatch</i> preparado com nanoargila Cloisite® 25A: esquerda – escala de 100nm; direita – escala de 200nm.	81
Figura 51 – Termograma do composto adesivo 20A-5.	83
Figura 52 – Termograma do composto adesivo 20A-10.	84
Figura 53 – Termograma do composto adesivo 25A-5.	85
Figura 54 – Termograma do composto adesivo 25A-10.	86
Figura 55 – Espectros de DRX dos compostos adesivos preparados com nanoargila Cloisite® 20A e composto adesivo referência.	87
Figura 56 - Espectros de DRX dos compostos adesivos preparados com nanoargila Cloisite® 25A e composto adesivo referência.	88

Figura 57 – Micrografia MET de adesivos com Cloisite® 20A: (a) 5phr; (b) 10phr.	89
Figura 58 - Micrografia MET de adesivos com Cloisite® 25A: (a) 5phr; (b) 10phr.	89
Figura 59 – Módulo de armazenamento em função da temperatura para os compostos adesivos.....	91
Figura 60 – Módulo de Armazenamento G' em função da temperatura para o composto adesivo referência e réplica.....	92
Figura 61 – $\tan \delta$ em função da temperatura para os adesivos.	93
Figura 62 – Resultados de <i>peel</i> ao aço para os compostos adesivos.....	95
Figura 63 – Resultados de <i>peel</i> ao vidro para os compostos adesivos.	96
Figura 64 – Curva de contorno para <i>peel</i> ao aço.....	97
Figura 65 – Gráfico de superfície para <i>peel</i> ao aço.....	98
Figura 66 – Curva de contorno para <i>peel</i> ao vidro.....	98
Figura 67 – Gráfico de superfície para <i>peel</i> ao vidro.....	99
Figura 68 – Resultados de Loop Tack para os compostos adesivos.....	100
Figura 69 – Curva de contorno para Loop Tack.....	101
Figura 70 – Gráfico de superfície para <i>loop tack</i>	101
Figura 71 – Resultados de <i>Shear</i> à 70°C para os compostos adesivos.	103
Figura 72 – Resultados de <i>Shear</i> à 93°C para os compostos adesivos.	103
Figura 73 – Curva de contorno para <i>Shear</i> 70° C.....	104
Figura 74 – Gráfico de superfície para <i>Shear</i> 70° C.....	105
Figura 75 – Curva de contorno para <i>Shear</i> 93° C.....	105
Figura 76 – Gráfico de superfície para <i>Shear</i> 93° C.....	106
Figura 77 – Resultados de SAFT para os compostos adesivos.....	107
Figura 78 – Curvas de contorno para SAFT.	108
Figura 79 – Gráfico de superfície para SAFT.	108
Figura 80 – Tempo de queima de fitas adesivas.....	109

LISTA DE TABELAS:

Tabela I – Formulação de adesivo PSA baseado em copolímero em bloco SIS [1]	10
Tabela II – Constantes de Fluxo de arraste e contra-pressão para uma extrusora dupla-rosca de 50,8mm [24].	33
Tabela III – Fórmulas químicas e parâmetros característicos dos silicatos 2:1 mais utilizados [32].	38
Tabela IV – Potencial econômico global do impacto da nanotecnologia em 15-20 anos (estimativa de 2002) [49].	43
Tabela V – Cisalhamento (shear) e SAFT para nanocompósitos de polímero-argila [50].	45
Tabela VI – Resultados de <i>peel</i> e <i>shear</i> para adesivo com Cloisite 20A, comparados ao adesivo padrão, C1, à base de borracha natural [10].	46
Tabela VII – Resultados de resistência ao cisalhamento à 93°C obtidos para experimento com borracha termoplástica e nanoargila Cloisite® 20A [10].	47
Tabela VIII - Resultados de resistência ao cisalhamento à 70°C obtidos para experimento com borracha natural e nanoargilas Cloisite® 20A e Na+[10].	47
Tabela IX – Formulações dos adesivos (phr) [22].	48
Tabela X - Procedimento de preparo dos adesivos no Mógul [22].	49
Tabela XI – Regiões espectrais do infravermelho [52].	56
Tabela XII – Formulações dos adesivos para 5 e 10 phr de nanoargila.	68
Tabela XIII – Formulação do adesivo referência.	68
Tabela XIV – Variação de espessura em amostras para realização de DMTA.	70
Tabela XV – Concentrações reais e nominais dos compostos PSA.	86
Tabela XVI – Resultados de G' e T_g dos adesivos.	92
Tabela XVII – Melhorias obtidas nos ensaios de <i>shear</i> com temperatura e SAFT.....	111
Tabela XVIII – Resultados de Zhou para borracha termoplástica [10].	112
Tabela XIX – Resultados de <i>shear (bond)</i> obtidos por Zanin [22].	112
Tabela XX – Resultados de <i>shear</i> e SAFT obtidos por Lofton [51].	113

Tabela XXI – Resultados de adesivo a base de borracha natural obtidos por Zhou [10].	113
--	-----

Nomenclatura

DMTA – Análise Termo-dinâmico-mecânica

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier

MMTA – Montmorilonita

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PSA – Pressure Sensitive Adhesive – Adesivo sensível à pressão.

PSTC – Pressure Sensitive Tape Council

SBR – Styrene-butadieno rubber – borracha de estireno-butadieno

SBS - copolímero em bloco poli(estireno-butadieno-estireno)

SIS – copolímero em bloco poli(estireno-isopreno-estireno)

MET / TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

Tg – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

SAFT – Shear Adhesion Failure Temperature

DRX – Difração de raios X

ABS – Acrílico-butadieno-estireno

DESENVOLVIMENTO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVO DE BORRACHA TERMOPLÁSTICA REFORÇADO COM NANOARGILA

1. Introdução e Objetivos:

Adesivos são substâncias utilizadas para unir outros materiais [1] e sua história, em geral, está intimamente ligada à história da humanidade [2]. Há registros da utilização de adesivos há 3300 anos atrás, baseados em polímeros naturais de origem vegetal (breu) e animal (caseína) [3]. Os egípcios, por exemplo, utilizavam goma arábica para diversos fins e trechos bíblicos chegam a mencionar a utilização de betume na construção da Torre de Babel [1].

Observando a natureza, o homem notou que alguns materiais apresentavam-se pegajosos após umedecidos e assim passou a utilizá-los na fabricação de alguns materiais. Este tipo de adesivo seria o que chamamos hoje de adesivo sensível à pressão ou adesivo PSA [2], sigla para o termo em inglês: “pressure sensitive adhesive”. Assim, adesivos sensíveis à pressão são materiais que apresentam um toque pegajoso (*tack*) e permanente à temperatura ambiente e podem ser aderidos a uma grande variedade de superfícies diferentes apenas pela simples pressão de um dedo [4].

O início da indústria de adesivos sensíveis à pressão foi, primeiramente, registrado nas aplicações médicas, com a produção de fitas adesivas e emplastos [5]. Durante a metade do século XIX, a borracha natural foi adicionada à fórmula dos adesivos que anteriormente eram constituídos de resinas e cera de abelha. A produção de adesivos sensíveis à pressão deu-se em larga escala a partir de 1874, quando Robert Wood Johnson e George Seaburg abriram a primeira planta em *East Orange*, Nova Jersey. Em 1886, Johnson fundou a *Johnson & Johnson Company*, uma das maiores produtoras de fitas adesivas hospitalares [6].

Na década de 20 do século passado é que as primeiras aplicações industriais apareceram, com a produção de fitas isolantes elétricas e fitas de mascaramento. Nesta época, notou-se que as vendas de fitas hospitalares estavam crescendo em alta taxa, para serem usadas na pintura de carros bicolores. Então, Richard G. Drew, da *Minnesota Mining and Manufacturing*

Company (3M), desenvolveu uma fita de mascaramento para a área automotiva – a fita crepe. Drew também iniciou o primeiro laboratório de fitas da 3M em 1926 e desenvolveu a fita de celofane para utilização em embalagens. Esta foi a primeira fita transparente do mercado e é amplamente utilizada em escritórios e aplicações domésticas [7].

Durante a Segunda Guerra Mundial, de 1939 a 1945, sob a escassez de materiais, um grande progresso foi registrado na área de adesivos e adesão. Em 1965, foram desenvolvidas as borrachas termoplásticas de copolímeros em bloco, sendo o composto de um copolímero de estireno-isopreno-estireno, o primeiro produto comercial produzido pela *Shell Chemical*, sob a marca Kraton® [2].

Pela sua estrutura, as borrachas termoplásticas compostas por copolímeros em bloco oferecem vantagens de processamento aos fabricantes de adesivos, bem como podem ser utilizadas em uma grande gama de produtos. Com esta versátil borracha, os adesivos podem ser preparados facilmente via solvente, ou ainda processados via *hot melt*, um método de preparação em que o solvente não é empregado. Por este processo *hot melt*, este copolímero pode ser processado facilmente pelo processo de extrusão, pois no estado fundido apresenta comportamento semelhante a um termoplástico e após resfriamento, apresenta comportamento de um elastômero. Considerando-se as regulamentações ou preocupações ambientais um dos principais pontos no que diz respeito ao futuro dos adesivos sensíveis a pressão, o uso de solventes pode ser um complicador, já que durante a produção do adesivo via solvente, ocorre a emissão de componentes orgânicos voláteis e poluentes. Desta forma, o processo *Hot melt* foi desenvolvido como sendo uma tecnologia ecologicamente correta de produção de adesivos [8]. Entretanto, uma desvantagem dos PSAs produzidos com esta tecnologia, está na baixa resistência à temperatura destes adesivos [4]. Em contrapartida, adesivos resistentes à temperatura são requeridos em aplicações aeroespaciais, indústria elétrica e automotiva, bem como em outras aplicações mais simples como isolantes térmicos, moldes de fundição, recobrimentos, freios e outros materiais sujeitos à fricção. Em diversas aplicações, como no caso de materiais com superior resistência à temperatura, pode-se dizer que muitas tendências de sínteses de polímeros podem também ser estendidas

aos adesivos. Tradicionalmente, para se atingir este objetivo, estruturas heterocíclicas e aromáticas são formadas nos polímeros, ou ainda unidades fluoradas altamente estáveis são introduzidas nos materiais [1].

Com o avanço da nanotecnologia, materiais nanoestruturados têm apresentado melhorias na resistência química e à temperatura, menor flamabilidade e em geral, melhorias nas propriedades físicas. Na área de materiais retardantes à chama, há grande potencial de que nanoargilas possam eliminar o uso de halogênios, considerados cancerígenos [9].

Partindo destes conceitos, este estudo propõe a preparação e caracterização de um adesivo à base de borracha termoplástica reforçado com dois tipos de nanoargila montmorilonita organicamente modificadas, apresentando estas, diferentes graus de afinidade química. O objetivo principal é a obtenção de um adesivo nanocompósito com melhor desempenho de resistência à temperatura, menor flamabilidade, sem perda significativa de *peel* e *tack*, quando comparados ao adesivo referência.

Adesivos com maior resistência à temperatura devido à incorporação de nanoargila foram estudados por Zhou, Z. et al da 3M Company [10]. Neste estudo, foram preparados adesivos *hotmelt* utilizando-se borracha natural e termoplástica (copolímero radial em bloco estireno-isopreno-estireno). Os adesivos com borracha natural foram preparados com a utilização de uma extrusora dupla-rosca ou misturador em batelada Brabender, com as nanoargilas Cloisite® 20A e Na+, sendo que para este tipo de borracha foram obtidos melhores resultados de resistência ao cisalhamento quando se utilizou o processo de dupla-rosca e a nanoargila Cloisite® 20A. Já no estudo realizado com a borracha termoplástica, foram realizados testes apenas com a extrusora dupla-rosca e a nanoargila Cloisite® 20A, sendo que os resultados de resistência ao cisalhamento melhoraram em 35% quando comparados ao adesivo sem nanoargila.

2. Revisão Bibliográfica:

2.1. Adesão e Adesivos

2.1.1. Teorias e mecanismos de adesão

O fenômeno de adesão é relevante em muitas áreas científicas e tecnológicas e tem se tornado, em tempos recentes, um campo muito importante de estudo. A principal aplicação da adesão é a ligação de diferentes superfícies por meio da utilização de adesivos e esta técnica substituiu, pelo menos parcialmente, juntas mecânicas mais clássicas como rebites e parafusos. Dentre as vantagens da utilização de adesivos estão: o menor peso, melhor distribuição de tensões e melhor estética [2].

O número de adesivos disponíveis tem se proliferado muito nos últimos anos e por causa da falta de entendimento e compreensão, as teorias de adesão têm influenciado pouco o desenvolvimento destes materiais. Em outras palavras, o desenvolvimento de adesivos tem sido muito empírico. Uma das principais causas deste desentendimento se dá porque geralmente uma proposta de teoria tenta explicar todo o fenômeno da adesão com base em um conceito apenas, ao invés de admitir as vantagens de outras propostas [11]. Estas várias abordagens devem ser complementares [2] e serão brevemente discutidas a seguir:

- **Travamento Mecânico:** este modelo foi proposto por MacBain e Hopkins em 1925 e como o próprio nome diz, trata do travamento mecânico do adesivo nas cavidades, poros e rugosidades da superfície sólida em que ele está aderido, sendo este o fator determinante da força do adesivo. Entretanto, altas adesões a superfícies lisas também foram observadas e então uma proposta para interação entre fatores mecânicos e termodinâmicos foi gerada para estimativa da força da junta (G):

$$G = (\text{constante}) \times (\text{rugosidade}) \times (\text{interação interfacial})$$

Atualmente, estudos mostraram que a rugosidade da superfície pode aumentar a energia viscoelástica dissipada durante a falha da junta e esta perda de energia é um dos maiores componentes da força adesiva [2].

- Teoria Eletrônica: esta teoria foi proposta primeiramente por Derayaguin et al em 1948 e sugere um mecanismo de transferência de elétrons entre o substrato e adesivo, tendo diferentes estruturas de bandas eletrônicas que pode ocorrer para equalizar os níveis de Fermi. Este fenômeno pode induzir à formação de dupla camada elétrica na interface, resultando na força eletrostática que contribui para a força adesiva. Entretanto, muitos trabalhos na literatura mostraram resultados contraditórios a esta teoria e concluíram que o fenômeno elétrico é muito mais uma consequência que uma causa da alta força de ligação [2].

- Teoria da *Weak Boundary Layer (WBL)*: é sabido que modificações nos adesivos e aderentes podem ser encontradas nas vizinhanças da interface, levando à formação de uma zona interfacial, com propriedades que diferem daquelas do material como um todo. A primeira abordagem deste tipo foi dada por Bikerman, que em 1961 afirmou que a força coesiva da camada fraca interfacial pode ser sempre considerada como o fator principal na determinação do nível de adesão. Porém, algumas falhas desta teoria foram levantadas, sendo uma delas baseada no fato experimental de que falhas puramente interfaciais nem sempre ocorrem em muitos sistemas diferentes [2].

- Teoria da Adsorção (ou Termodinâmica): esta é a abordagem sobre adesão mais usada atualmente e é atribuída a Sharpe e Schonhorn (1963). Esta teoria baseia-se na hipótese de que um adesivo irá aderir a um substrato por forças interatômicas e intermoleculares, que se dão na interface da junta. A força interfacial mais comum resulta de interações de Van der Waals e interações ácido-base de Lewis e estas forças podem ser relacionadas a quantidades termodinâmicas, como energia de superfície livre. A seguir, serão definidos alguns parâmetros usados nesta teoria [2].

- Molhamento, Energias Livre de Superfície e Interface e Trabalho de Adesão:

Em sistemas sólido-líquido, o equilíbrio de molhamento pode ser definido com o perfil de uma gota numa superfície plana. A equação de Young [2] relaciona a tensão superficial dos materiais no ponto de contato das três fases de equilíbrio, num ângulo θ , definido na Figura 1 como o ângulo de contato:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (1)$$

onde S, L e V referem-se respectivamente aos estados sólidos, líquido e gasoso e a combinação destas fases se refere à interface.

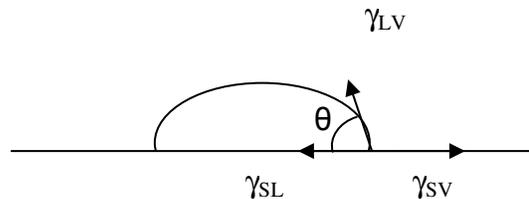


Figura 1 – Ângulo de contato e interações entre as superfícies [12].

A tensão superficial do sólido é calculada levando-se em consideração a energia de absorção do vapor sobre a superfície do sólido (π):

$$\pi = \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (2)$$

Porém no caso de polímeros, esta energia não é levada em conta pois γ_S geralmente é muito maior que γ_{SV} e então γ_S é utilizado.

Quanto maior o ângulo de contato, menos o líquido molha a superfície, para um molhamento total, tem-se $\theta = 0^\circ$. Assim:

$$\gamma_S \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (3)$$

ou

$$S = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (4)$$

Sendo S o coeficiente de espalhamento.

Para sistemas sólido-líquido, levando-se em consideração a equação de Dupré, a energia de adesão (W_{SL}) é definida por:

$$W_{SL} = \gamma_S - \gamma_{SL} + \gamma_{LV} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (5)$$

Fowkes propôs que a energia superficial de uma entidade pode ser representada pela soma da contribuição de diferentes tipos de interação. Mais recentemente, foi mostrado que as interações entre elétrons doadores e receptores, baseada na teoria ácido-base de Lewis, pode ser um dos principais tipos de forças interfaciais entre um adesivo e um substrato [2]. Fowkes e Mostafa [13] consideraram que o componente ácido-base da força de adesão W^{ab} pode ser relacionado à variação de entalpia, $-\Delta H^{ab}$, corresponde ao estabelecimento da interação ácido-base na interface, como se segue:

$$W^{ab} = f(-\Delta H^{ab}) n^{ab} \quad (6)$$

onde f é um fator que converte entalpia em energia livre e n é o número de ligações ácido-base por unidade de área interfacial [2].

- Modelos relacionando a força de adesão (G) à energia de adesão (W):

Um dos modelos mais importantes na ciência da adesão, geralmente chamado de modelo reológico ou modelo dos fatores multiplicativos, foi proposto primeiramente por Gent e Shultz (1971) e então revisto utilizando-se mecanismos de fratura, por Andrews e Kinloch (1973) e Maugis (1985). Neste modelo, a força de adesão de desprendimento G (*peel*) é igual ao produto da energia de adesão W pela função de perda Φ , que corresponde à energia irreversivelmente dissipada nas deformações plásticas ou viscoelásticas do material e que são dependentes da taxa de desprendimento (v) e da temperatura (T):

$$G = W \Phi(v,T) \quad (7)$$

Como o valor de Φ é geralmente muito maior que W , a energia dissipada pode ser considerada como o maior fator de contribuição para a força de adesão G [2].

- Teoria da Difusão: suportada principalmente por Voyutskii (1963), implica que as cadeias de macromoléculas e seus segmentos apresentem mobilidade suficiente e sejam mutuamente solúveis. Baseada na hipótese de que a força de adesão dos polímeros neles mesmos (autoadesão) ou uns aos outros seja proveniente de uma difusão mútua (interdifusão) das macromoléculas pelas interfaces, criando então as “interfases”. Este fenômeno é muito dependente de alguns fatores como tempo de contato, temperatura, natureza e peso molecular dos polímeros, etc [2].

- Teoria da Ligação Química: baseada em ligações primárias, da ordem de 100 a 1000 kJ/mol (ligações de Van de Waals e pontes de hidrogênio, por exemplo são da ordem de 50 kJ/mol), dependendo assim, da reatividade do adesivo e substrato. Alguns exemplos importantes no campo de adesão, envolvendo ligações químicas interfaciais, é o uso de promotores de adesão, geralmente chamados de agentes de acoplamento, usados para melhorar a força da junta de adesivo e substrato [2].

2.1.2. Principais componentes de um adesivo sensível à pressão hot melt

Produtos sensíveis à pressão consistem basicamente de um adesivo aplicado em um dorso ou substrato que pode ser de papel, filme, tecidos, dentre outros [1]. Uma construção típica é apresentada na Figura 2:

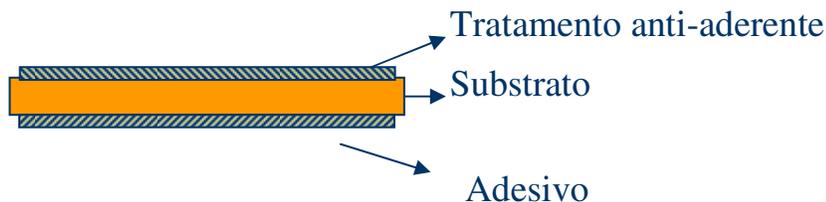


Figura 2 – configuração de um produto sensível à pressão.

Os adesivos utilizados nestes produtos são geralmente à base de borracha natural, copolímeros em bloco e randômicos de estireno – butadieno / isopreno e acrílicos [14].

No caso de um adesivo produzido pelo processo *hot melt*, sua composição pode variar consideravelmente, podendo este adesivo apresentar um componente único ou tipicamente, um polímero modificado por outros componentes para obtenção de um adesivo com propriedades mais vantajosas. Uma descrição geral de possíveis componentes será dada a seguir:

- Polímero base: responsável pela força, propriedades mecânicas e adesão. Exemplos são copolímeros de etileno-vinil acetato [11], entretanto, os *hot melts* são dominados pelas borrachas termoplásticas, que apresentam condições ideais de uso para esta aplicação [2].
- Resinas *tackficientes*: promovem molhamento e adesão, contribuem para o *tack* e flexibilidade. Exemplos: breu, breu modificado, polímeros *tackficientes*, resinas terpênicas, hidrocarbônicas e cloradas.
- Plastificantes: proporcionam molhamento e flexibilidade. Exemplos: óleo mineral, ftalatos, glicolatos, polibutenos.
- Ceras: agem como diluentes, antiblocantes, promovem molhamento e acerto de viscosidade. Exemplos: parafinas, ceras sintéticas.
- Extensores: utilizados para redução de custo, controle de viscosidade no fundido. Exemplos: talco, argilas.
- Estabilizantes – usados como agentes anti-oxidantes, mantêm viscosidade, cor e odor. Exemplos típicos são os anti-oxidantes fenólicos [11].

Apesar da grande variedade de polímeros disponíveis para a fabricação de adesivos *hot melt*, os adesivos baseados em copolímeros tri-bloco de borracha termoplástica têm quase 100% do mercado de adesivos. Dentre eles, o copolímero mais popular é aquele em que o bloco do meio da molécula é constituído de isopreno (SIS – *styrene-isoprene-styrene*). Isto porque este material proporciona adesivos com *tack* maior que aqueles constituídos de butadieno. Uma

típica formulação de um adesivo PSA utilizando borracha termoplástica Kraton® SIS é descrita na Tabela I:

Tabela I – Formulação de adesivo PSA baseado em copolímero em bloco SIS [1]

Componente	phr
Copolímero em bloco	100
Resina Hidrocarbônica C5 (*)	100
Óleo naftênico	40
Antioxidante	2

(*) A descrição deste tipo de resina será dada a seguir.

As propriedades dos principais componentes a serem utilizados neste estudo serão agora discutidas mais detalhadamente.

- Borracha Termoplástica – Copolímero em bloco: este elastômero hidrocarbônico é composto de três blocos poliméricos - dois blocos de poliestireno nas pontas e um bloco elastomérico no centro (Figura 3). Este bloco elastomérico geralmente pode ser composto de polibutadieno, poliisopreno ou polietileno-butileno e uma quantidade significativa destes polímeros são comercializados sob a marca Kraton® [15].

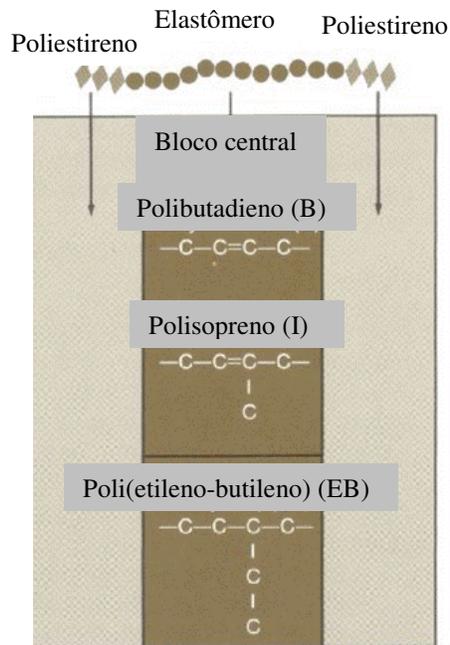


Figura 3 – Principais borrachas termoplásticas utilizadas em um PSA *hot melt* [15].

Nestes polímeros, o poliestireno e o bloco elastomérico são imiscíveis, por este motivo e pelo fato dos blocos de poliestireno estarem em menor proporção, estes se unem e formam partículas microscópicas, conhecidas como domínios de poliestireno que são uniformemente distribuídos pelo filme formado. Isto cria uma estrutura “reticulada”, similar à formada na vulcanização do polibutadieno, borracha natural ou borracha de estireno-butadieno. Na Figura 4, estes domínios podem ser vistos de forma idealizada:

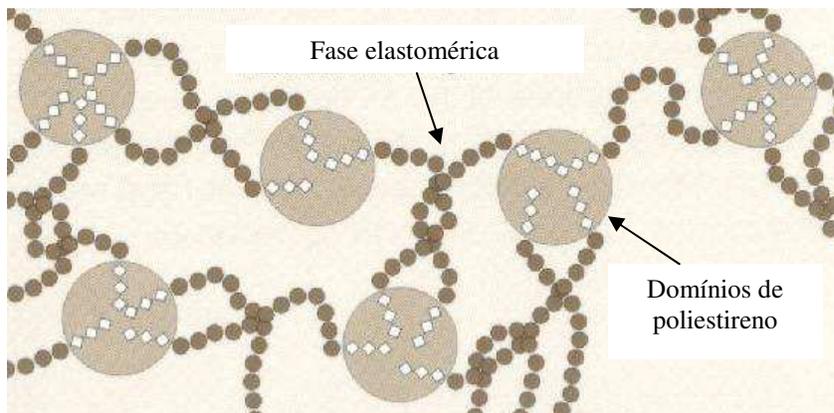


Figura 4 – Representação dos domínios de poliestireno e dos blocos centrais de borracha [15].

A fase de borracha está quimicamente ligada aos blocos de poliestireno, que por sua vez estão imobilizados nos domínios, propiciando uma reticulação física. Por esta reticulação ser de natureza física, o elastômero pode ser repetidamente aquecido, moldado e resfriado, sem perda significativa de suas propriedades [15].

A estrutura destes copolímeros em bloco é a base para sua versatilidade. No copolímero, cada tipo de polímero possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) – uma mais alta para os domínios de poliestireno (93°C) e uma mais baixa para o poliisopreno (-60°C). Esta estrutura bifásica permite aos copolímeros sua alta resistência a temperaturas de serviço, bem como permite atingir baixa viscosidade e fácil processamento termoplástico a temperaturas elevadas. A estrutura em blocos permite que o polímero seja mais macio e possua viscosidade e força coesiva mais baixas. Por outro lado, a presença do poliestireno melhora a rigidez do polímero, sua dureza e resistência [16].

O desempenho à baixa temperatura dos copolímeros em bloco pode ser modificado pela adição de ingredientes que se associem à fase elastomérica. No caso de resistência a altas temperaturas, esta pode ser modificada por componentes que se associem à fase de poliestireno e esta resistência depende também da manutenção da integridade dos domínios de poliestireno [15].

No caso das borrachas termoplásticas SIS comercialmente disponíveis, a faixa normal de aplicação de processamento varia de 120 a 180°C . Temperaturas acima de 180°C podem levar à oxidação excessiva da borracha e acima de 220°C , à decomposição térmica. Em temperaturas abaixo de 120°C , a viscosidade se torna tão alta que pode ocorrer quebras mecânicas da borracha termoplástica. Como a degradação oxidativa é menor ao reduzir-se a temperatura, o método preferido para processamentos destes materiais é o que emprega alto cisalhamento e temperaturas na faixa de 135 a 160°C [6].

- Resinas *Tackficientes* – as propriedades dos adesivos sensíveis à pressão dependem da natureza viscoelástica do composto adesivo. Enquanto o elastômero proporciona ao adesivo a componente elástica, a resina tackficiente

proporciona a componente viscosa. Há duas classes principais de resinas tackificantes, aquelas derivadas do breu e as hidrocarbônicas.

- Resinas de breu – são obtidas de árvores de pinheiro. Não são muito empregadas em adesivos atualmente pois sofrem oxidação e outras reações como fácil cristalização.
- Resinas Hidrocarbônicas – consistem de resinas de baixa massa molecular produzidas de uma grande variedade de monômeros derivados do petróleo, de carvão e madeira. Quimicamente, estas resinas são classificadas pelos monômeros que as formaram: aromáticas, alifáticas e dienos. Podendo também ser referidas como C-9, C-5 e (C-5)₂, respectivamente, o que corresponde também ao número de carbonos por monômero (Figura 5).

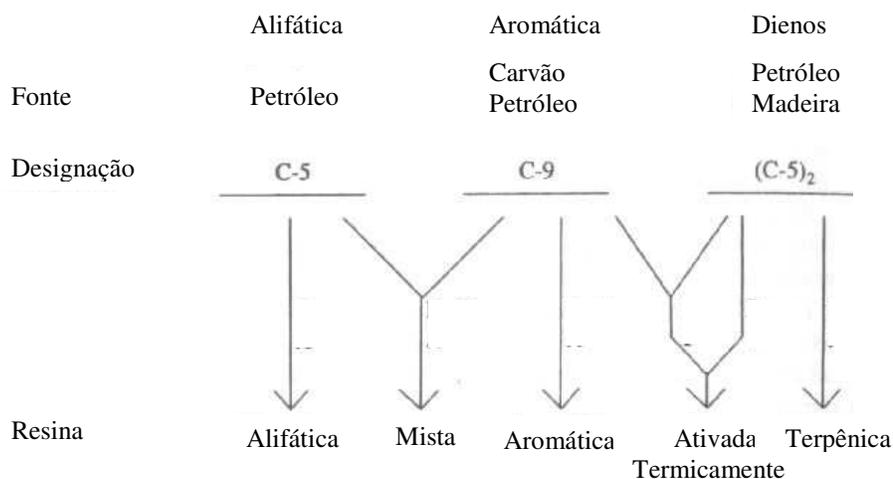


Figura 5 – Resinas hidrocarbônicas e principais fontes [6].

As resinas aromáticas têm grande utilidade em várias áreas. Pela sua excelente compatibilidade com muitos elastômeros sintéticos, podem

ser usadas como tackficientes em cimentos e adesivos de construção. São usadas também na produção de tintas e recobrimentos.

As resinas alifáticas são produzidas da fração leve do petróleo – C-5 – elas proporcionam estabilidade térmica e adesivos com cores claras. São consideradas excelentes tackficientes para borracha natural, cis-poliisopreno e copolímeros em bloco de estireno-isopreno. As propriedades destas resinas as fazem úteis em grande variedade de *hot melt* para adesivos sensíveis à pressão.

Há também resinas mistas aromáticas e alifáticas, produzidas para obter propriedades intermediárias entre estas duas resinas.

As resinas terpênicas são provenientes dos dienos. São excelentes tackficientes para elastômeros à base de butadieno e se tornaram muito populares em produtos descartáveis. Nos últimos anos, entretanto, não tem sido tão usado devido ao seu alto custo [6].

- Antioxidantes – os adesivos *hot melt* apresentam tendência à oxidação devido às altas temperaturas de processamento e o resultado da degradação pode influenciar a estabilidade térmica do adesivo. O mecanismo de auto-oxidação dos polímeros pode ser dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A etapa da iniciação ocorre quando um radical livre polimérico ($R\bullet$) é formado devido à exposição ao calor, luz, cisalhamento ou impurezas. A propagação da reação envolve uma reação muito rápida dos radicais livres poliméricos com oxigênio, formando radicais de peróxido ($ROO\bullet$). Os radicais peróxido podem reagir com o polímero para produzir hidroperóxidos ($ROOH$), que podem participar de outras reações de propagação. O mecanismo de auto-oxidação é cíclico e apresenta um crescimento exponencial de geração de radicais livres. Os mecanismos de terminação destas reações de radicais livres são por reticulação e cisão de cadeia. Degradações via reticulação resultam em endurecimento, formação de gel, decréscimo de *tack* e aumento de viscosidade. Já a degradação via cisão de cadeia, resulta em amolecimento, diminuição de viscosidade, aumento de *tack* e perda de coesão do adesivo. A inibição do

processo de auto-oxidação envolve a interrupção de um dos passos do mecanismo de degradação e esta é a função dos anti-oxidantes [2].

Há duas classes principais de anti-oxidantes: o terminador de cadeia, ou anti-oxidante primário e o que decompõe os hidroperóxidos ou anti-oxidantes secundários [17]. Anti-oxidantes primários inibem a reação de oxidação via reações de terminação de cadeia muito rápidas. A maioria destes anti-oxidantes são fenólicos ou à base de aminas secundárias. Um típico anti-oxidante primário fenólico é o 2,6-di-*tert*-butil-paracresol, a estabilização é alcançada pela doação de prótons da ligação OH para os radicais (Figura 6):

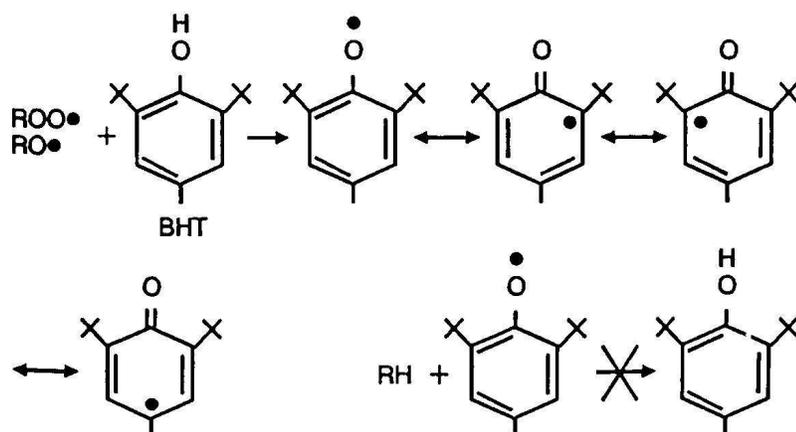


Figura 6 – Estabilização de radicais usando anti-oxidantes fenólicos [2].

O desempenho de um anti-oxidante primário pode ser melhorado com um anti-oxidante secundário. Estes não atuam buscando os radicais, mas sofrem reações de oxi-redução com os peróxidos, formando produtos não-radicaais estáveis. Esta classe de anti-oxidantes inclui fosfitos como tri(nonilfenil)fosfito ou tioésteres como o dilauril tiodipropionato. Estes anti-oxidantes são geralmente usados em conjunto com os anti-oxidantes primários (Figura 7) [2].

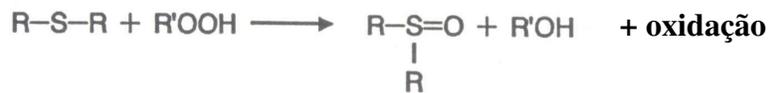
Fosfitos:**Tioéster:**

Figura 7 – Estabilização de radicais livres usando anti-oxidantes secundários [2].

Tipicamente, para garantir seus processos de fabricação e estocagem, os polímeros usados na fabricação de adesivos possuem uma quantidade mínima de anti-oxidantes. Assim, se faz necessária a utilização de anti-oxidantes na produção de adesivos via *hot melt*. Elastômeros termoplásticos com blocos de borracha polidiênicas estão sujeitos à degradação nas ligações duplas carbono-carbono e por isso requerem estabilizantes. Em copolímeros SIS, a cisão de cadeias é o mecanismo de degradação predominante. Neste tipo de polímero, a combinação de um anti-oxidante primário com secundário proporciona um melhor desempenho [2].

2.1.3. Caracterização de um adesivo

Os adesivos sensíveis à pressão devem apresentar adesão que permita que ele se ligue ou seja solto de uma superfície e, ainda assim, apresentar a coesão necessária para que ele seja solto sem apresentar resíduos. A adesão pode ser caracterizada por propriedades como *tack* e *peel* (despелamento) e a coesão é caracterizada pela força de cisalhamento a que um adesivo resiste [18].

A seguir, as principais propriedades e técnicas de caracterização de adesivos PSA serão discutidas.

Tack – O *tack*, ou pega, indica a resistência do adesivo ao destacamento de um substrato e é medido pela habilidade do adesivo formar uma ligação instantânea

quando submetido a uma leve pressão [18]. Alguns ensaios para determinação do *tack*, são:

- *Rolling Ball* - neste método, o *tack* é medido em função da distância percorrida por uma esfera de aço sobre um substrato coberto com adesivo. Este método, de acordo com a norma PSTC 6, é medido da seguinte maneira: uma bola de aço é lançada abaixo de um plano inclinado em $21^{\circ} 30'$, com 18cm e uma camada de adesivo de pelo menos 25 micra de espessura (Figura 8) [18].



Figura 8 – Esquema de ensaio de Rolling Ball.

- *Cilindro rolante* – este método é uma versão modificada do *rolling ball*, onde ao invés de se usar uma esfera de aço, um cilindro com diâmetro de 24,5mm, comprimento de 19,05mm e massa de 75g, é usado para percorrer um caminho de 203mm com ângulo de 5° sobre o adesivo [18].

- *Quick Stick* ou Loop Tack – este método mede a força de adesão instantânea de uma volta de material adesivado, sem usar pressão externa, para manter contato do adesivo com o substrato. Em outras palavras, o *quick stick* ou *loop tack* é a força requerida para separar, a uma taxa específica, uma volta de material que foi colocada em contato com uma superfície padrão, como por exemplo, uma placa de aço, polietileno, etc [18]. Representado na Figura 9.

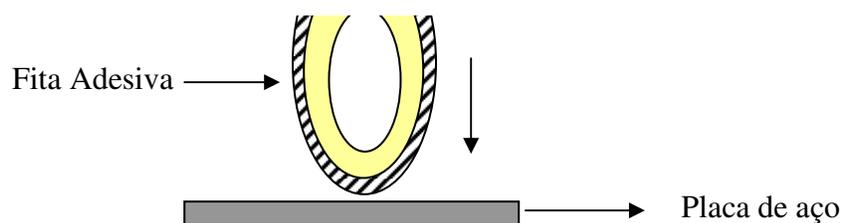


Figura 9 – Esquema de ensaio de *Loop Tack*.

- *Probe tack* – este é um teste que utiliza um corpo de prova para medida do *tack*. Um corpo de prova de superfície plana entra em contato com o adesivo PSA em uma taxa, pressão e tempo controlados e como consequência, a força de separação entre este corpo de prova e o adesivo é medida [18]. A composição deste corpo de prova pode variar conforme a aplicação a que a fita adesiva se destina, podendo ser de polietileno, nylon, aço, PVC, etc [6].

Peel – a adesão *peel* ou despelamento é a força requerida para remover um material adesivado de uma superfície específica em determinadas condições, como ângulo e velocidade de remoção. O *peel* pode ser medido segundo a norma PSTC 1 ou ASTM D-3330-78 e, de acordo com normas americanas, uma faixa coberta de 1 polegada de largura é aplicada a uma superfície horizontal de aço limpa, onde pelo menos 5 polegadas de comprimento da material estejam em contato com a placa. Um rolo de borracha é usado para aplicar uniformemente o material em contato com a placa e então, a adesão *peel* é medida num equipamento de testes de tração [18]. O *peel* pode ser medido em vários ângulos, conforme mostrado na Figura 10:

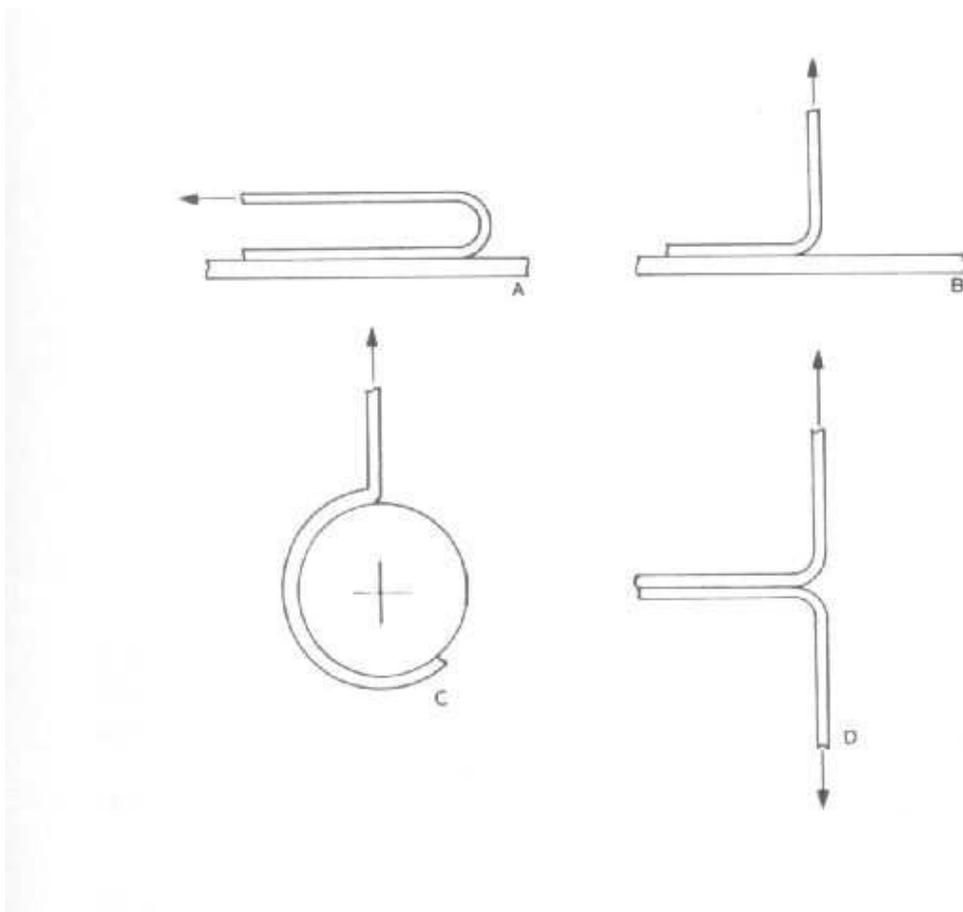


Figura 10 – Diagrama esquemático de vários métodos de ensaio de *peel*. (a) *Peel* 180°, (b) *Peel* 90°, (c) *Peel* em tambor e (d) *T-Peel* [6].

Shear – a resistência ao cisalhamento é uma medida da coesão do adesivo e é medida como a força requerida para cisalhar um material adesivado de uma superfície a qual ele esteja afixado, numa determinada pressão. O *shear* pode ser medido de forma estática ou dinâmica. Os métodos estáticos (Figura 11) utilizam uma força constante por tempos prolongados. Já os métodos dinâmicos medem a coesão da amostra em um equipamento de testes de tração sob uma força crescente. Há muitos métodos de teste diferentes para ensaios de *shear*. Os métodos mais importantes (FINAT FTM8, PSTC7 e ASTM D3654-78/88) medem o *shear* e registram o tempo de falha à temperatura ambiente. Outros métodos são realizados a 65°C (Shell), 50°C (Ashland) e 70°C (Rohm). Alguns testes são realizados em função da temperatura, que aumenta gradualmente até que ocorra a falha coesiva. Esta temperatura na qual ocorre a falha coesiva é chamada de

SAFT (*Shear Adhesion Failure Temperature*) e a taxa de temperatura é geralmente de 4°C/hora [18].

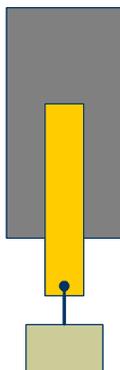


Figura 11 – Esquema ilustrativo de teste de *shear* estático.

Após discutidas as principais propriedades dos adesivos PSA, conclui-se que para se fazer um adesivo comercialmente interessante, muitas considerações devem ser levadas em conta como as propriedades finais e desempenho do adesivo e manufatura onde este será produzido. Quanto às propriedades finais do adesivo, estas dependerão do tipo, quantidade e interações dos ingredientes usados na sua formulação. Encontrar uma formulação adequada para uma determinada aplicação pode ser uma tarefa difícil e por isso muitos mapas de propriedades (*peel*, *tack* e *shear*) em função de formulações são construídos para os adesivos [6]. Um exemplo de como estas propriedades se comportam em função da quantidade de resina tackificante é mostrado na Figura 12.

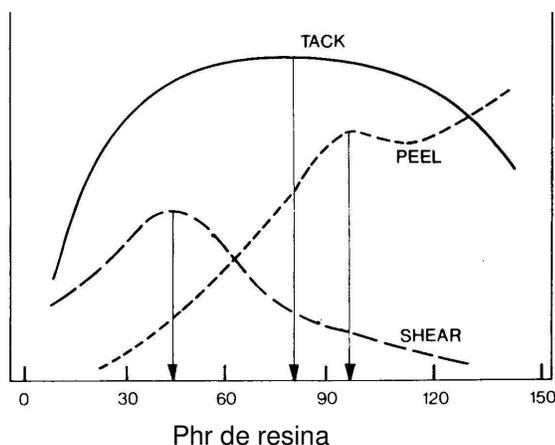


Figura 12 – Comportamento típico de propriedades de um adesivo em função da quantidade de resina tackificante [6].

Como se pode notar, durante o desenvolvimento de uma formulação, é necessário que haja um balanceamento das propriedades desejadas em função dos componentes presentes no adesivo.

2.1.4. Propriedades viscoelásticas de um adesivo

O estado de um polímero depende do tempo de exposição a uma determinada temperatura. Em temperaturas muito baixas, polímeros amorfos (como é o caso da maioria dos adesivos *hot melt*) são rígidos ou vítreos, ou seja, apenas de 1 a 4 átomos da cadeia polimérica principal podem se movimentar. A partir de uma temperatura específica, conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g), o polímero começa a ganhar mais mobilidade a longas distâncias (entre 10 a 50 átomos da cadeia principal). Com aquecimento, os polímeros se tornam mais flexíveis numa faixa de temperatura característica chamada de região de transição vítrea [20].

Os adesivos são materiais viscoelásticos. Estes materiais são assim chamados porque exibem simultaneamente propriedades elásticas independentes do tempo e propriedades viscosas dependentes do tempo [19].

O comportamento viscoelástico pode ser descrito pela combinação de um comportamento Hookeano e um comportamento Newtoniano. O comportamento

elástico de corpos Hookeanos pode ser representado por uma mola que se contrai com a aplicação de uma carga e expande para sua posição original após a remoção desta. O comportamento viscoso é representado por um amortecedor com um líquido viscoso, que poderia ser removido por um orifício [19].

Para o desenvolvimento matemático do comportamento viscoelástico, um sistema de molas e amortecedores podem ser representados juntos. Na Figura 13, são representados os dois modelos mais simples, de Maxwell e o de Kelvin (também chamado de Voigt). Enquanto a mola e amortecedor estão em série no modelo de Maxwell, estes se apresentam em paralelo no modelo de Kelvin. Nestes modelos, torna-se conveniente assumir que o módulo de elasticidade (E) seja representado pela mola e a viscosidade (η) pelo amortecedor. No modelo de Maxwell, tanto a mola quanto o amortecedor estão sujeitos à mesma tensão, mas é possível que tenham deformações diferentes. O inverso ocorre no modelo de Kelvin-Voigt pois, como representado pela figura, seria como se as linhas horizontais conectando os dois elementos devessem manter-se paralelas [20].

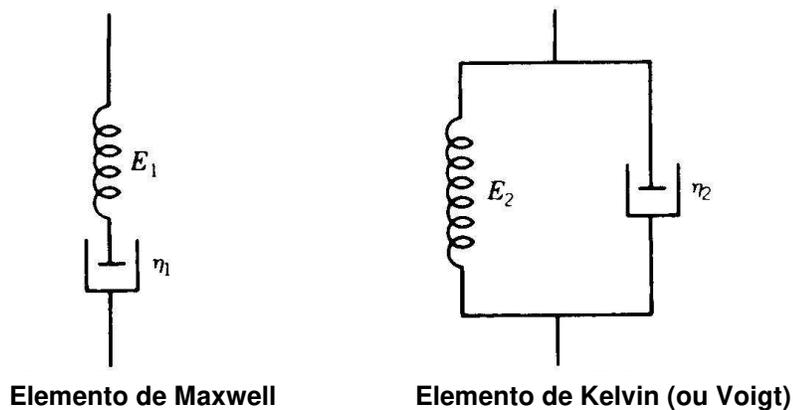


Figura 13 – Modelos mecânicos com elementos de molas e amortecedores [20].

Aplicando-se uma tensão a estes elementos e medindo-se sua deformação em função do tempo, os seguintes resultados são representados na Figura 14.

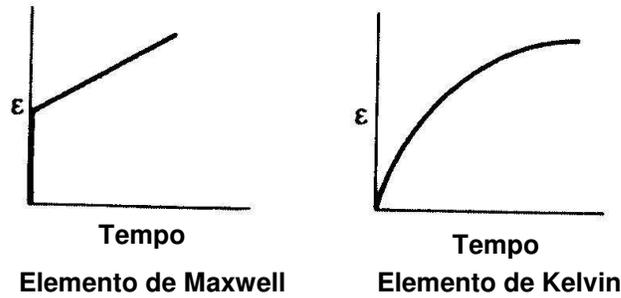


Figura 14 – Respostas de deformação dos elementos de Maxwell e Kelvin (Voigt) [20].

Quando a tensão é aplicada no elemento de Maxwell, a mola responde instantaneamente, sendo a inclinação da curva dada por: $\dot{\gamma} = \sigma/E$. Onde σ , γ e E representam respectivamente a tensão, deformação e o módulo de elasticidade. No modelo de Kelvin (Voigt) o amortecedor responde lentamente à tensão aplicada transferindo parte da resposta para a mola. A taxa de deformação neste caso é dada por: $d\gamma/dt = \sigma/\eta$. Onde η representa a viscosidade [20].

Apesar de muitos problemas relacionados à viscoelasticidade serem resolvidos pelos modelos de Maxwell e Kelvin (Voigt) separadamente, muitas vezes eles são usados de forma combinada e então conhecidos como o modelo de quatro elementos – Figura 15 [20].

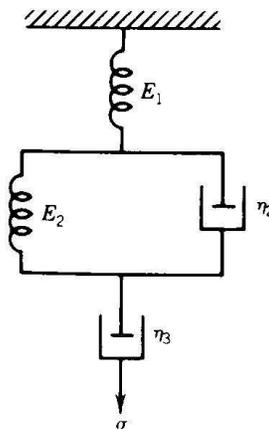


Figura 15 – Modelo viscoelástico de quatro elementos [20].

Este último modelo apresenta alguns conceitos familiares como quando um elástico é esticado ao redor de um livro. Inicialmente, o alongamento de E_1 entra em ação e com o passar do tempo, as relaxações de $E_2+\eta_2+\eta_3$ começam a

acontecer. Com a remoção do elástico, após um certo tempo, E1 se recupera, porém o elástico apresenta um comprimento maior que o inicial. Isto acontece devido ao alongamento permanente ocorrido em η_3 [20].

Quando um polímero é submetido a tensões cíclicas ou repetitivas, ocorre uma defasagem entre a tensão aplicada e a deformação gerada na amostra, devido ao seu comportamento viscoelástico. No caso de materiais puramente elásticos este ângulo de defasagem é zero e para materiais puramente viscosos, este ângulo é de 90°. Já para os materiais viscoelásticos, este ângulo de defasagem está entre 0 e 90°. Nestes casos, o módulo de Young na forma complexa pode ser dado por:

$$E = E' + iE'' \quad (8)$$

Sendo:

E' - módulo de armazenamento, uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica.

E'' – módulo de perda, medida da energia convertida em calor dissipado.

O módulo G é equivalente ao módulo de Young E, quando a deformação de cisalhamento é substituída por deformação no modo de tração ou compressão. Sendo G' e G'', os correspondentes módulos de armazenamento e perda [20], [57].

A relação entre o módulo de perda e o de armazenamento é conhecida como fator de perda ou *damping*. Esta relação pode também ser usada como a definição da Tg e também se aplica aos ensaios de cisalhamento (G', G''):

$$\text{Tan } \delta = E'' / E' \quad (9)$$

Sendo δ o ângulo entre as componentes fora de fase [20], [57].

Nos adesivos PSA, as propriedades de escoamento (viscosas) apresentam papel fundamental na formação de ligações, durante o fenômeno de adesão. Já as propriedades elásticas são de extrema importância no armazenamento de energia, isto é, para a remoção do adesivo [18]. O desempenho de adesivos sensíveis à pressão está intimamente relacionado às propriedades viscoelásticas do material.

O teste de cisalhamento, por exemplo, que é um teste de falha do adesivo, submete o material à alta deformação. Assim, o comportamento viscoelástico do adesivo controla sua resposta de adesão e é um fator importante na determinação de seu desempenho [6].

Os adesivos PSA devem apresentar coesão e elasticidade suficientes para que, ainda com *tack* ou pega forte, eles possam ser manipulados facilmente e removidos de um substrato, sem deixar resíduos. Em condições de baixo cisalhamento devem fluir para promover a ligação e a altas taxas de desprendimento (*peel*) devem responder elasticamente. Conseqüentemente, os adesivos PSA não devem ser fluidos Newtonianos, ou seja, não podem apresentar dependência linear entre viscosidade e cisalhamento. Assim: $\sigma = \dot{\gamma}^n \times \eta_a$. Onde η_a é chamada de viscosidade aparente e n representa o índice de fluxo. Os adesivos PSA são constituídos de polímeros de alta massa molar com mobilidade intra e intermolecular. A baixas taxas de deformação, os componentes viscosos do polímero dissipam energia e como resultado, as forças de *peel* são baixas. Em altas taxas de cisalhamento, as moléculas têm menos tempo de se desemaranharem e neste caso o fluxo viscoso é reduzido, aumentando o módulo elástico. Este comportamento resulta em energia adicional armazenada e a energia necessária para o *peel* aumenta [18].

Estudos mostraram que as propriedades de *peel* e *tack* apresentam uma boa correlação com a razão do módulo de perda (G'') pelo módulo de armazenamento (G') [21]. Esta razão é denominada $\tan\delta$. Foi demonstrado que adesivos sensíveis à pressão usados nas mesmas aplicações apresentam também propriedades reológicas similares. A correlação entre as propriedades do adesivo e seu módulo de armazenamento mostrou-se satisfatória e assim o conceito de janela de desempenho em função do módulo de armazenamento do adesivo foi desenvolvido. Os módulos de armazenamento e perda variam em função da temperatura e podem ser vistos na Figura 16 [18]:

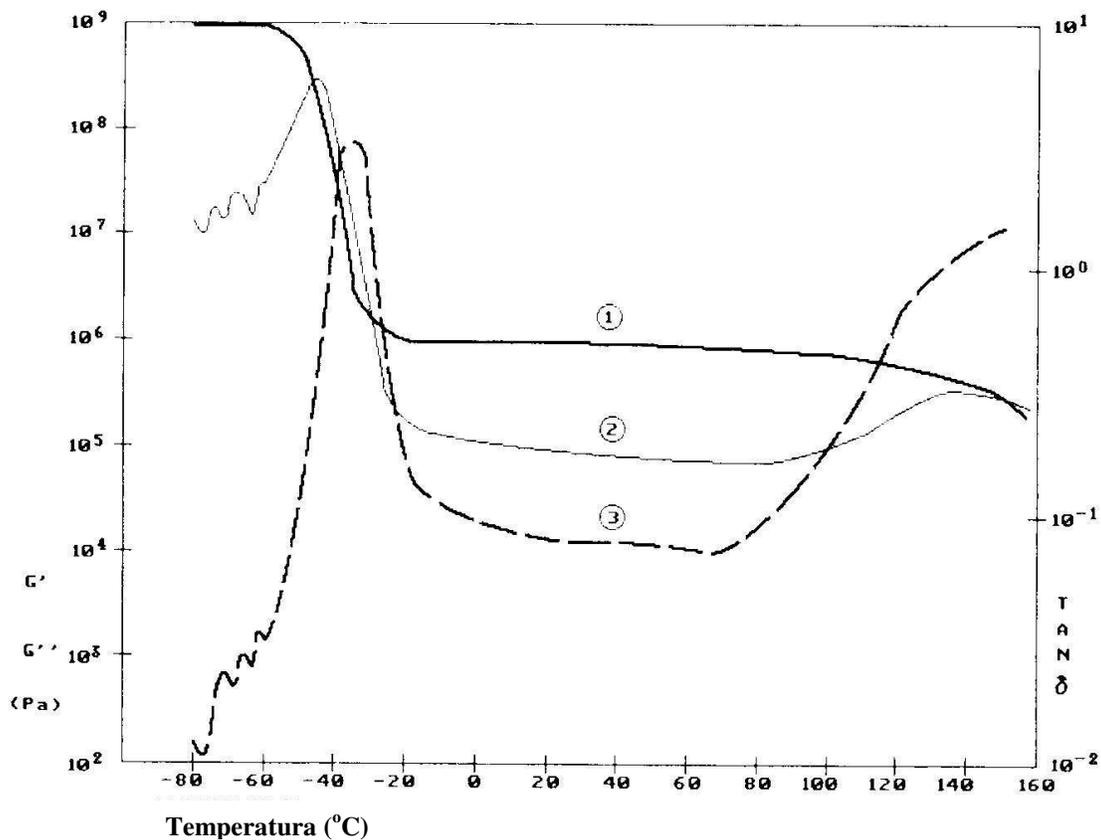


Figura 16 – Dependência dos módulos com a temperatura. 1) Módulo de armazenamento; 2) Módulo de perda; 3) $\tan\delta$ [18].

O módulo de armazenamento começa com valores altos a baixas temperaturas, pois não há nenhum tipo de movimentação no polímero e o material se encontra no estado vítreo. Conforme a temperatura aumenta, este módulo diminui e mantém-se constante, o que representa a resposta elastomérica, geralmente encontrada em condições normais de uso do adesivo. A região de temperatura em que o polímero passa do estado vítreo para o estado viscoso é um ponto de transição de segunda ordem, chamado temperatura de transição vítrea (T_g) e tem um papel especial na caracterização de um PSA [18].

Adesivos sensíveis à pressão para aplicações comuns, como fitas, apresentam geralmente G' à temperatura ambiente da ordem de 5×10^5 a 2×10^6 dina/cm² e T_g de -15 a 10°C [6].

2.1.5. Ensaio de Flamabilidade

Os testes de flamabilidade, ou testes de resistência à chama, podem ser realizados por vários métodos, como o NBR 5057/1982, que constitui em um ensaio em fitas isolantes elétricas de PVC.

Neste ensaio, a amostra, por exemplo uma fita, é colocada na posição horizontal com um iniciador de queima em uma das pontas (geralmente um papel recortado na forma triangular). Nesta amostra também é feita uma marca de 50mm para análise do teste. A queima é então iniciada neste iniciador de papel, com o uso de um bico de Bunsen. Neste instante o tempo passa a ser controlado e o resultado é registrado da seguinte forma:

- Amostra não inflamável – quando os corpos de prova não queimam;
- Amostra auto-extingüível – quando os corpos de prova apagam antes da marca de 50mm;
- Amostra inflamável – quando os corpos de prova queimam acima da marca de 50mm [22].

2.1.6. Processamento de adesivos Hot Melt por extrusão

A extrusão de adesivos *hot melt* foi iniciada para se trabalhar com adesivos de alta viscosidade em operações contínuas de alta escala industrial. Um dos produtos mais fabricados por este método são as fitas adesivas de papel para uso geral e fitas adesivas para empacotamento. A faixa de viscosidade normalmente utilizada nos adesivos vai de 5 a 50 Pa.s à 177°C. As matrizes de cobrimento trabalham com adesivos de viscosidade de 0,25 a 1,5 Pa.s à 177°C. Este método permite que a mistura e cobrimento do *PSA* sejam feitos em apenas uma passagem com um tempo de residência de 2 a 3 minutos. O adesivo fica exposto à alta temperatura por um curto período de tempo e assim o problema da degradação térmica é minimizado e o substrato utilizado não precisa ter alta estabilidade térmica [6].

A rosca de extrusão é o componente mais importante de uma extrusora, ela é a principal responsável pela produção e qualidade do polímero fundido que irá alimentar a matriz. A rosca exerce o papel mais importante na transformação do material sólido (grânulos ou fitas) em material fundido ou amolecido. Através do trabalho mecânico a rosca fornece de 50% a 80% da energia necessária para plastificar e homogeneizar o material. Assim, a rosca de extrusão deve:

- Transportar o material sólido;
- Plastificar e homogeneizar o material;
- Pressurizar o material e
- Fazer sua dosagem.

Para exercer tais funções, a rosca é auxiliada pelo cilindro ou camisa de extrusão, sistema de aquecimento e resistência hidráulica na saída da rosca.

O processo de extrusão apresenta também três zonas básicas:

- Zona de Alimentação – principal objetivo alimentar a zona de compressão com material proveniente do funil, na forma de grânulos ou pellets. Os principais componentes que regulam a vazão desta zona são: profundidade e passo do canal, coeficiente de atrito entre material/rosca, forma e dimensão dos grânulos. Neste caso existe o transporte gravimétrico, que é devido ao funil de alimentação e também ao transporte de arraste, o qual é dado pelo giro da rosca.
- Zona de Compressão – também chamada de zona de transição, é normalmente caracterizada pela redução gradual da profundidade do canal, dada a partir da zona de alimentação, até a zona de dosagem. A função desta zona é de compactar o material, além de adaptar o canal ao novo estado do material e à sua mudança de volume quando este passa do estado sólido para o estado fundido. Nesta zona, o material deve tornar-se deformável e viscoso o suficiente para absorver a energia do cisalhamento, de modo que todo o volume de polímero possa ser aquecido e misturado uniformemente.
- Zona de *Metering* ou Dosagem – é a parte final da rosca, funcionando como uma bomba que empurra o material fundido com volume e pressão constantes dentro da cabeça ou matriz de extrusão. Esta zona se inicia no ponto onde o processo de

fusão termina e a profundidade do canal não muda ao longo da zona. Esta zona é determinante da vazão da rosca, que será o resultado da interação das características da rosca, da matriz e do material processado [23].

Na Figura 17 encontra-se ilustrada uma rosca de extrusão simples, com suas três zonas básicas:

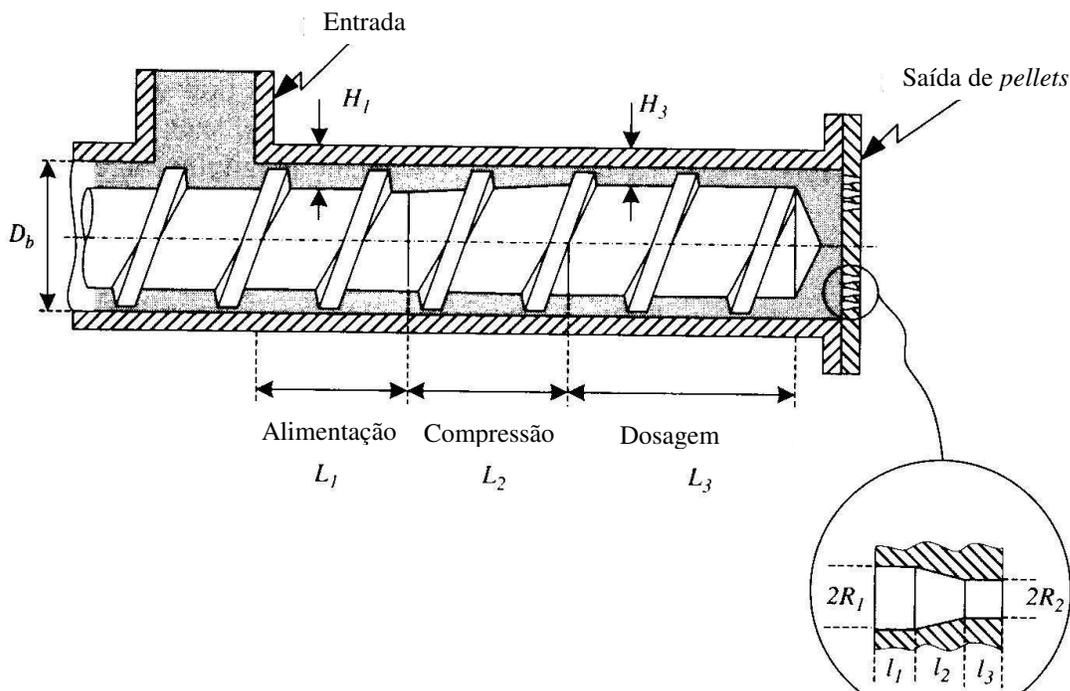


Figura 17 – Rosca de extrusão com suas três zonas básicas [24].

Extrusoras comumente usadas na extrusão de plásticos não são adequadas para produção de adesivos sensíveis à pressão, pois o adesivo cola nos filetes da rosca. Por isso roscas especiais foram desenvolvidas, equipadas com anteparos na seção de alimentação que continuamente limpam o filete da rosca. Com o objetivo de obter a mistura apropriada de todos os ingredientes, uma alta razão de comprimento por diâmetro (L/D) é requerida (40:1). Após passar pela extrusora, o adesivo está apropriadamente misturado e é bombeado para a matriz de cobertura, para ser aplicado no substrato. Este método é adequado para altos volumes de produção: uma extrusora com diâmetro de 88.9mm pode preparar uma mistura de 270 Kg/h de adesivo, por exemplo [6].

As extrusoras dupla-rosca são amplamente utilizadas para o processamento de adesivos *hot melt*, pois são úteis para processamento de

materiais termoplásticos de difícil manuseio, como formulações poliméricas alimentadas na forma de pós de baixa densidade volumétrica e fácil degradação, ou no preparo de compostos de termoplásticos com altos teores de reforços ou cargas minerais. São ainda utilizadas para preparação de “concentrados” (*masterbatch*) de diversos aditivos, todos estes processados requerendo condições especiais de fusão e mistura, aliada a alta taxa de produção. Nestas extrusoras, duas roscas giram lado a lado dentro de um cilindro de furo interno na forma de uma “figura-8 deitada” e, normalmente, as roscas estão intercaladas, isto é, o filete de uma está dentro do canal da outra. As roscas podem ambas girar no mesmo sentido (corrotacional) ou no sentido oposto (contra-rotacional), conforme indicado na Figura 18 [23]:

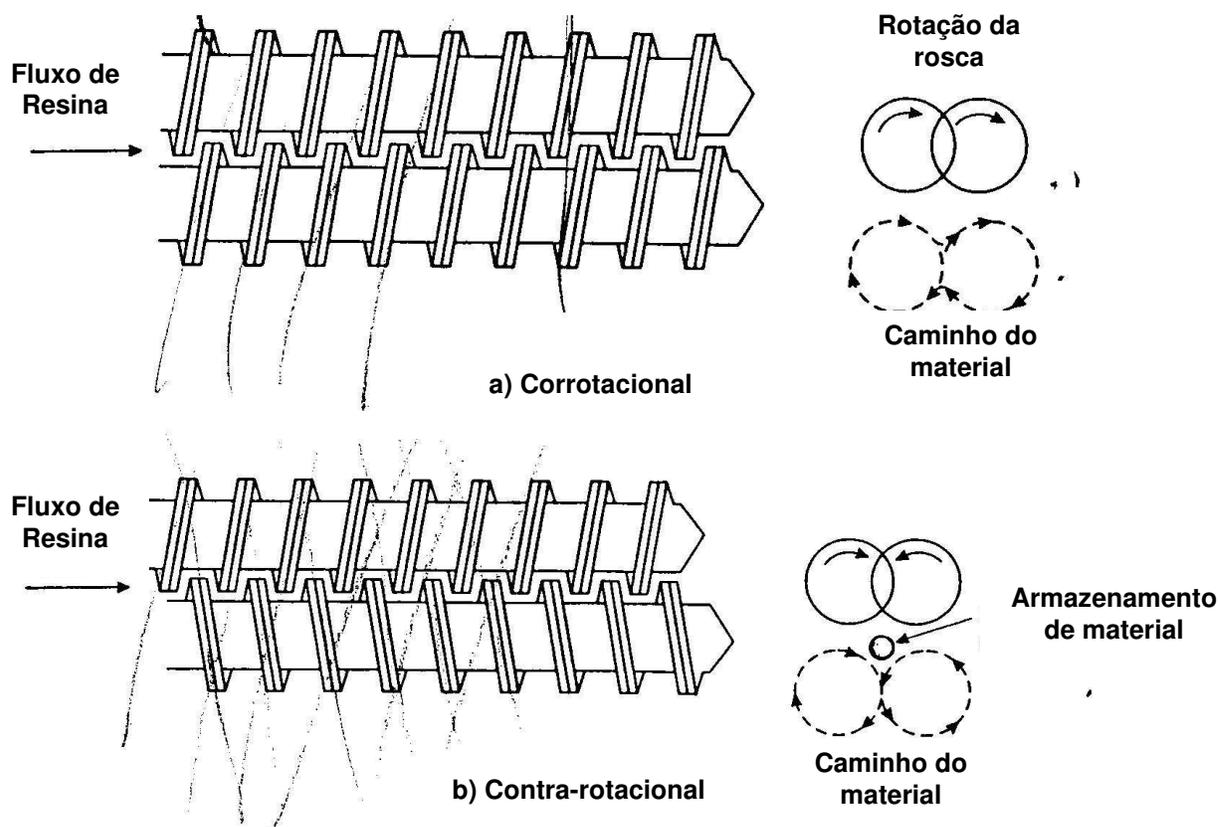


Figura 18 – Extrusoras de dupla rosca intercaladas apresentando arranjo das roscas (a) corrotacional e (b) contra-rotacional [23].

Com a intercalação das roscas, o movimento relativo do filete de uma rosca no canal da outra funciona como uma pá que empurra o material de forma positiva para frente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro. Este padrão de transporte contínuo e uniforme permite que a extrusora dupla-rosca seja uma bomba de transporte bem mais positiva e eficiente em relação à extrusora de rosca simples e, portanto, são recomendadas para operações de extrusão de alta taxa de produção.

A ação de mistura na extrusora de dupla-rosca é mais intensa que na extrusora de rosca simples, visto que na região de intercalação (junção) das roscas, boa parte do fluxo do fundido polimérico é dividido e transferido de um canal da rosca para o canal da outra rosca. Esta ação de mistura é mais eficiente no caso das roscas corrotacionais que nas roscas contra-rotacional, devido à maior alternância de fluxo de uma rosca para outra e também pelo fato de que uma quantia maior do polímero é exposta às paredes aquecidas do barril, em função do fundido polimérico contornar todo o canal da rosca de um lado para depois alternar, da mesma forma, no canal da rosca adjacente [23].

Roscas de extrusão sem seção de mistura possuem baixa capacidade de mistura e, portanto, geralmente se recomenda o uso de dispositivos de mistura quando se deseja boa qualidade do fundido com condições estáveis de extrusão. Estes elementos de mistura podem contribuir para uma mistura distributiva ou dispersiva. A mistura distributiva, também chamada laminar ou extensiva, como o próprio nome diz, distribui um componente no volume total da mistura. Já uma mistura dispersiva, ou mistura intensa, envolve a redução do tamanho de um componente com caráter coesivo, num meio contínuo. Uma ilustração dos tipos de mistura distributiva e dispersiva pode ser vista na Figura 19 [23], [24].

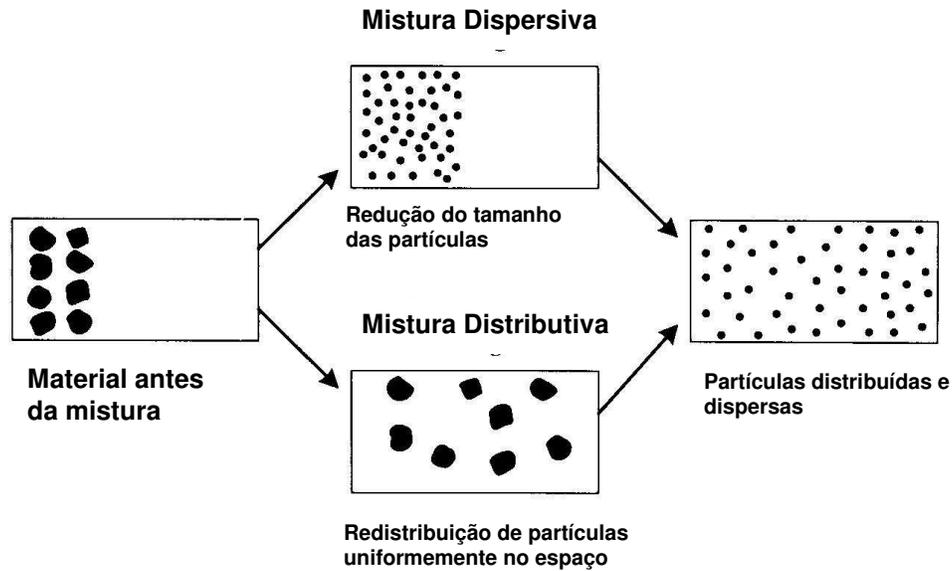


Figura 19 – Tipos de mistura: dispersiva e distributiva [24].

Elementos para mistura distributiva são úteis em todas as operações de extrusão, enquanto elementos para mistura dispersiva são necessários somente quando os aglomerados nos compostos precisam ser quebrados em partículas menores. Assim, as seções de mistura são geralmente separadas em elementos de mistura distributiva e dispersiva, dependendo se o objetivo da ação da mistura é a uniformidade espacial ou o tamanho reduzido dos aglomerados [23].

Os elementos de mistura podem ser utilizados de forma a frear o fluxo na dupla-rosca. O fluxo total na extrusora dupla rosca pode ser dado pela soma dos fluxos de arraste e contra-pressão:

$$Q = A_t N - B_t \Delta P / \eta L \quad (10)$$

Sendo A_t e B_t constantes dependentes da geometria da rosca, N – velocidade de rotação da rosca (rpm), ΔP – diferencial de pressão, η - viscosidade e L – comprimento.

Os valores das constantes A_t e B_t podem ser encontrados em literatura e estão listados na Tabela II [24].

Tabela II – Constantes de Fluxo de arraste e contra-pressão para uma extrusora dupla-rosca de 50,8mm [24].

Configurações dos elementos de mistura			
Ângulo defasagem	Largura elemento	A _i (cm ³)	B _i (cm ⁴)
30	12.7	51.5	0.53
45	6.3	18.7	0.19
45	12.7	31.1	0.34
45	25.4	36.4	0.60
60	6.3	5.7	0.23
60	12.7	17.9	0.36
60	25.4	22.9	0.49
90	12.7	0.0	0.43

Desta forma, é possível fazer estimativas qualitativas do nível de refluxo num processo de extrusão com dupla rosca.

2.2. Nanotecnologia

2.2.1. Conceitos Gerais

Avanços recentes no *design* e manipulação da matéria na escala nanométrica levaram ao atual *boom* das áreas de nanociência e nanotecnologia, representando um novo paradigma para o desenvolvimento de novos materiais e artigos [25]. Porém, já em 1959, durante a reunião anual da Sociedade Americana de Física, no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech), Richard Feynman apresentou uma palestra convidando os físicos para um novo campo de estudo e questionando os problemas da manipulação e controle da matéria em pequenas escalas [26].

Atualmente, muitas atenções estão voltadas a esta área de estudo, pois a nano escala é a escala em que a física fundamental, que explica as propriedades de interesse em várias áreas de trabalho, coincide com a escala da morfologia do material. Como exemplo, na área de eletrônica a propriedade de interesse é o comprimento de onda (geralmente dado em nanômetros). Na área de materiais, a propriedade de estudo é a morfologia, que inclui o fenômeno de formação de grãos, também medido na nano escala [25].

Assim, a nanotecnologia pode ser definida como a criação, processamento, caracterização e utilização de artigos, materiais e sistemas com dimensões na ordem de 0,1 a 200 nm, que apresentem propriedades ou funções físicas, químicas ou biológicas, novas ou melhoradas [27]. Muitas áreas diversificadas apresentam interesse na nanotecnologia, como a biotecnologia, eletrônica, materiais, sendo que nesta última, os nanocompósitos representam uma parte significativa das pesquisas [28].

2.2.2. Nanopartículas e Nanocompósitos

Compostos inorgânicos naturais ou sintéticos podem ser incorporados aos polímeros a fim de melhorar algumas propriedades como resistência ao calor, resistência mecânica ou ainda reduzir algumas propriedades como condutividade elétrica ou permeabilidade de gases. Estes materiais são chamados compósitos e em geral, os elementos reforçantes macroscópicos sempre contém imperfeições. Quando um agente de reforço de escala nanométrica é incorporado ao polímero, temos então um nanocompósito e neste caso, torna-se mais fácil a obtenção da perfeição estrutural já que os agentes de reforço são bem menores [29].

Assim, por causa de sua escala nanométrica, os nanocompósitos apresentam propriedades superiores em comparação aos polímeros puros ou compósitos comuns. As principais vantagens estão relacionadas à baixa massa aliada ao alto módulo e resistência à tração, redução da permeabilidade a gases, maior resistência a solventes, aumento de estabilidade térmica e propriedades auto-extinguíveis de chama [30].

Uma característica morfológica que é de fundamental importância para o entendimento da relação estrutura-propriedade dos nanocompósitos, é a razão da área de superfície por volume, das partículas de reforço. As três principais categorias de nanopartículas usadas em reforços de materiais são as partículas propriamente ditas ou zero-dimensionais (sílicas, metais e outras partículas orgânicas e inorgânicas), as uni-dimensionais ou em forma de fibras (nano tubos de carbono) e as bi-dimensionais ou em forma de placas (grafite e argilas). Na

escala nanométrica, com o drástico aumento da área interfacial, as propriedades do nanocompósito são dominadas muito mais pelas propriedades da interface (Figura 20) [28].

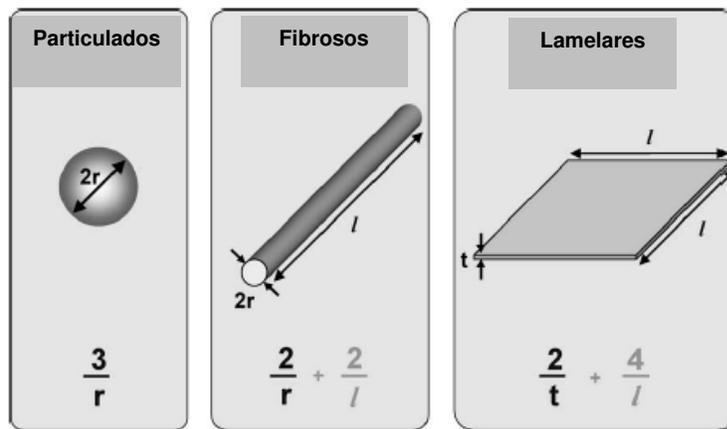


Figura 20 – Relação área de superfície/volume para várias geometrias de partículas [28].

Outra diferença entre um compósito convencional e um nanocompósito, reside no fato de que para se obter um compósito com propriedades mecânicas interessantes, é necessário adicionar cerca de 20 a 40% material de reforço. Com esta alta quantidade de reforço, algumas propriedades indesejadas podem ser obtidas como alta rigidez do material, falta de alongamento e no caso de adesivos, diminuição do *tack* [31]. Quando um nanocompósito é usado, as quantidades de reforço podem ser reduzidas, obtendo-se ainda as propriedades de interesse.

2.2.3. Nanoargilas e seus Nanocompósitos

Recentemente, nanocompósitos de polímero com nanoargila têm sido alvo de grande interesse industrial e acadêmico, por apresentar propriedades diferenciadas em relação aos compósitos comuns [32] e também porque na maioria das vezes, estes nanocompósitos podem ser processados com tecnologias e equipamentos existentes e assim, serem facilmente produzidos em

escala industrial [33]. As duas maiores descobertas que estimularam o interesse nestes materiais foram, primeiramente, a pesquisa do grupo da Toyota sobre os nanocompósitos de Nylon-6 e montmorilonita [32], onde foi relatado melhora significativa de propriedades térmicas, mecânicas e de barreira do polímero [34]. Em segundo, a observação feita por Vaia et al. sobre a possibilidade de mistura de polímeros e silicatos via intercalação do fundido, sem o emprego de solventes [32].

Os argilominerais cristalinos são subdivididos nas seguintes classes gerais: (a) silicatos cristalinos com reticulado em camadas ou lamelar e (b) silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos nos três grupos ou famílias: (a) camadas 1:1 ou difórmicos; (b) camadas 2:1 ou trifórmicos e (c) camadas 2:2 ou tetrafórmicos. A nomenclatura 1:1 e 2:2 se prende ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária do reticulado cristalino do argilomineral. O maior número de argilominerais tem a estrutura lamelar e existem subdivisões, que são feitas em função de propriedades estruturais como: (a) a distância interplanar basal que é cerca de 7\AA nos minerais 1:1, de 10\AA nos minerais 2:1 na forma anidra e de 14\AA nos minerais 2:2 na forma anidra; (b) no grau de distribuição na camada octaédrica da cela unitária: têm-se os argilominerais dioctaédricos (aqueles que em cerca de duas das três posições na camada octaédrica da metade da célula unitária são ocupadas por cátions) e trioctaédricos (aqueles em que cerca das três das três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupadas por cátions); (c) na possibilidade de as camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, como as da água, glicerol ou etilglicol, aumentando a distância interplanar basal, isto é, a distância entre as camadas que definem a estrutura cristalina lamelar do argilomineral; e (d) no tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo. Assim, tem-se dentro dos argilominerais lamelares os seguintes grupos principais: (a) grupo da caulita ou candita; (b) grupo da montmorilonita ou dos montmorilonóide ou da esmectita; (c) grupo da vermiculita; (d) grupo das micas hidratadas ou

hidrômicas; (e) grupo das cloritas; (f) grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas; e (g) outros minerais de camada 2:1 [35].

As argilas mais comumente usadas em nanocompósitos são da família dos silicatos de camadas 2:1, como apresentada na Figura 21. A espessura da camada é de geralmente 1 nm e as dimensões laterais destas camadas podem variar de 30 nm até muitos microns [32].

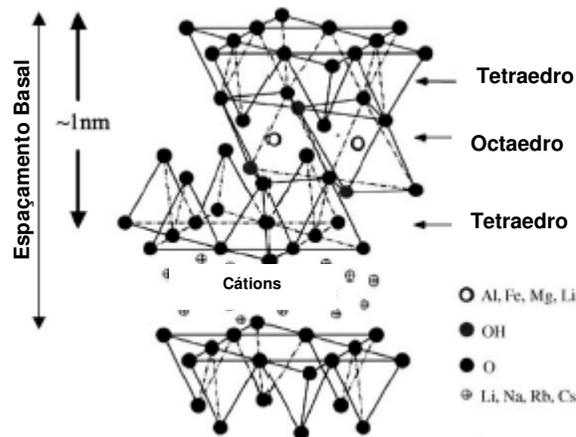


Figura 21 – Estrutura de argilominerais 2:1 [32].

A separação das camadas destes materiais leva à formação de espaços vazios, com forças de van der Waals, chamados intercamadas ou galerias. A substituição isomórfica que se dá na galeria gera excesso de cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos (por exemplo, cátions de Al^{3+} são substituídos por Mg^{2+}). Este tipo de silicato em camadas é caracterizado por uma carga de superfície moderada conhecida como capacidade de troca de cátions (CEC – *cation exchange capacity*) que geralmente é expressa em mequiv/100g. Montmorilonita (MMT), hectorita e saponita são os argilominerais mais utilizados nos nanocompósitos. A Tabela III mostra as fórmulas químicas, a capacidade de troca iônica e comprimento da partícula para estas argilas [32]:

Tabela III – Fórmulas químicas e parâmetros característicos dos silicatos 2:1 mais utilizados [32].

Silicatos 2:1	Fórmula Química	CEC (mequiv/100g)	Comprimento de Partícula (nm)
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100 - 150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200 - 300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50 - 60

M, cátion monovalente; x, grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3).

A mistura física de um polímero e um argilomineral pode não resultar em um nanocompósito. Esta situação é análoga ao caso das blendas poliméricas e na maioria dos casos ocorre separação de fases. Em sistemas imiscíveis, como nos compósitos, as interações físicas fracas entre os componentes orgânicos e inorgânicos levam a propriedades térmicas e mecânicas pobres. Assim, para se transformar os argilominerais miscíveis na matriz polimérica, deve-se converter a superfície hidrofílica do silicato em uma superfície organofílica. Geralmente isso pode ser feito por reações de troca de íons com surfactantes catiônicos incluindo cátions primários, secundários, terciários ou quartenários de alquil-amônio ou alquil-fosfônio. Estes cátions reduzem a energia de superfície do argilomineral inorgânico e melhoram a molhabilidade na matriz polimérica, resultando num espaço maior entre as camadas do argilomineral. Outro ponto é que estes cátions podem também proporcionar grupos funcionais que reagem com a matriz polimérica ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros para melhorar a interação da interface entre o material inorgânico e o polímero [32].

Outra dificuldade na mistura física de materiais lamelares, como as nanoargilas, reside no fato de que materiais em forma plana têm grande tendência à aglomeração devido à sua alta área de contato. A Figura 22 mostra um gráfico da área de superfície pelo volume (A/V) versus a razão de aspecto ($a = l/d$, sendo l = comprimento, d = diâmetro) para materiais na forma cilíndrica e lamelar. Os valores de A/V crescem mais acentuadamente em relação à razão de aspecto para os materiais lamelares que para os materiais cilíndricos. Como conseqüência, a incorporação de materiais lamelares se torna mais difícil que de

materiais cilíndricos, sendo muitas vezes necessário o uso de altas forças de cisalhamento durante a preparação e processamento do nanocompósito [29].

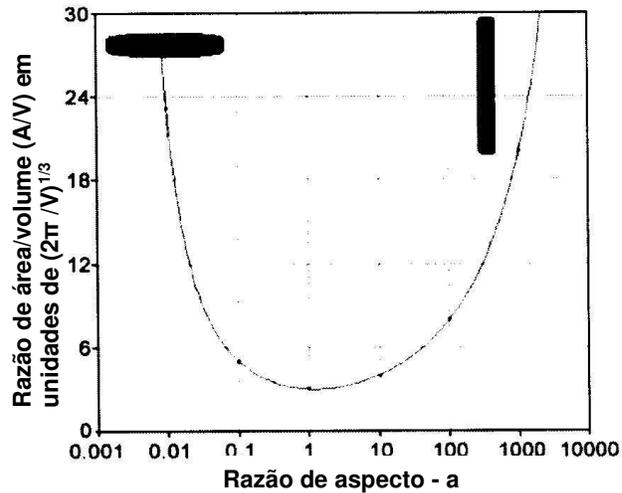


Figura 22 – Gráfico de função descrevendo a razão de área de superfície por volume (A/V) vs. razão de aspecto [29].

Dependendo do tipo de interação interfacial da nanoargila com a matriz polimérica, três tipos de nanocompósitos podem ser termodinamicamente obtidos:

- Nanocompósitos intercalados: neste caso a inserção da matriz polimérica na estrutura da nanoargila ocorre com um padrão cristalográfico regular, independente da razão polímero-nanoargila.
- Nanocompósitos floculados: conceitualmente, este nanocompósito é o mesmo que intercalado, mas algumas placas de nanoargila encontram-se dispersas na matriz polimérica.
- Nanocompósitos esfoliados: neste caso, as camadas individuais da argila estão separadas continuamente na matriz polimérica, por distâncias médias que dependem da quantidade de argila adicionada [32].

A Figura 23 mostra os tipos de nanocompósitos mencionados:

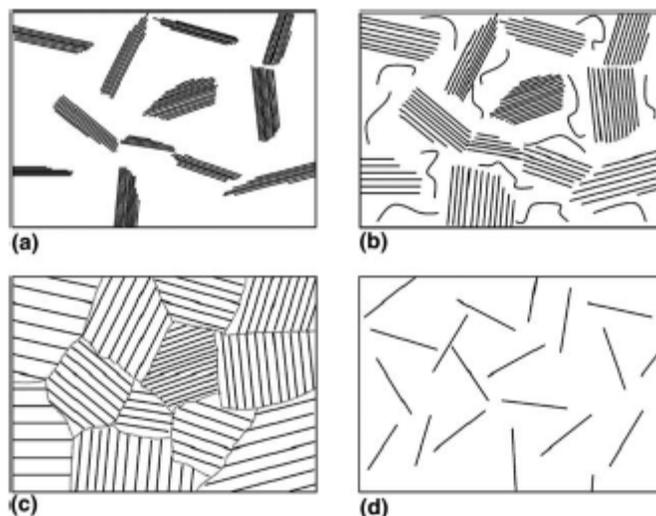


Figura 23 – Morfologia de compósitos de polímero/argila: (a) compósitos convencionais; (b) nanocompósito floculado; (c) nanocompósito intercalado e (d) nanocompósito esfoliado [28].

Vários métodos estão sendo desenvolvidos para a produção de nanocompósitos de argila/polímero. Os três principais deles são: a polimerização *in situ*, intercalação via solvente e intercalação do fundido. Na polimerização *in situ*, um monômero é inserido nas camadas da argila, expandindo e dispersando então a argila na matriz polimérica, durante a polimerização [36],[37]. Na intercalação via solvente, o solvente é utilizado para inchar e dispersar a argila numa solução polimérica. Este método apresenta algumas desvantagens para produção comercial por causa dos altos custos dos solventes e da separação de fases necessária para obtenção do produto final. Além de desvantagens envolvendo a área de saúde ocupacional, segurança e meio ambiente. No processamento via intercalação do fundido, a eficiência obtida pode não ser tão alta como no caso da polimerização *in situ* e freqüentemente os nanocompósitos produzidos apresentam as argilas parcialmente esfoliadas. Entretanto, este método pode ser facilmente aplicado em maquinários hoje já existentes na indústria, como extrusoras e injetoras [38].

Nanocompósitos de argila e copolímero dibloco de poliestireno-polisopreno foram preparados por Krishnamoorti et al. [37], [38] através do método via solvente, utilizando quantidades apropriadas de montmorilonita modificada com

cátions dimetil-dioctadecil amônio, em tolueno. A solução homogênea foi seca à temperatura ambiente e submetida a um processo de *annealing* a 100°C num forno com vácuo por 12 horas. Resultados de análises de difração de raios X mostraram a formação de estruturas intercaladas nos domínios de poliestireno, confirmando estudos prévios de Vaia et al. [41], [42] e Balazs et al. [43], [44]. A intercalação do poliestireno nas camadas do silicato se deve ao fraco caráter básico dos anéis fenólicos no poliestireno, levando a interações mais favoráveis com a argila [32].

Sadhu et al. [45], [46] preparou nanocompósito de borracha de estireno-butadieno (SBR - *styrene-butadiene rubber*) utilizando processamento via solvente em tolueno e argila montmorilonita Na⁺, da Southern Clay Products, que foi modificada experimentalmente com octadecil amina. O nanocompósito foi preparado em tolueno, sendo que a argila modificada foi primeiramente dispersa em álcool etílico com o uso de agitador magnético por uma hora. A mistura de argila e polímero (e em um dos casos, mais o agente de cura - peróxido de dicumila) em solução foi mantida em agitação por duas horas. O compósito foi seco em estufa com vácuo a 50°C por dois dias. As amostras passaram então por rolos aquecidos a 160°C para preparação de folhas de 1mm de espessura. Os estudos compararam diferentes quantidades de estireno no SBR, sendo que em todos os casos a esfoliação da argila proporcionou aumento de propriedades como resistência à tração, módulo e alongamento na ruptura. Para a borracha com 40% de estireno o aumento da resistência à tração foi de 53% e para as de 23 e 15% de estireno, 38 e 13%, respectivamente.

Nanocompósitos de SBR e montmorilonita foram preparados por Zhang et al. [47] para estudos de flamabilidade. Neste processamento, foi preparada uma suspensão aquosa de argila Na⁺, posteriormente, esta suspensão foi adicionada ao látex de SBR e um agente interfacial sob agitação, por 20 minutos. A coagulação foi feita com ácido sulfúrico 2%, várias lavagens foram executadas até a obtenção de um pH de 7 e a secagem foi feita a 70°C por 24 horas. A vulcanização foi realizada com enxofre, em rolos pressores a 150°C, por 10 minutos. Resultados de calorimetria de cone mostraram que a máxima perda de calor (HRR – *heat release rate*) caiu em 27%, para um nanocompósito com 20 phr

de argila, comparado ao SBR puro. A excelente barreira a gases deste nanocompósito foi responsável pela redução na transferência de calor e consequentemente, pela redução da propagação da chama.

Xu et al. [48] prepararam nanocompósitos de copolímero tribloco de poli(estireno-isopreno-estireno) na forma linear e estrela, com montmorilonita modificada (octadecil-trimetil-amônio) via intercalação do fundido. Para isso, foi utilizada extrusora dupla-rosca (Coperion, ZSK25), à temperatura de 180°C e velocidade da rosca de 200rpm. Através da difratometria de raios X, foi possível caracterizar a intercalação da montmorilonita para o copolímero linear, porém no caso do polímero estrela, as partículas de argila apresentaram-se na ordem de microns. Houve aumento da resistência à tração e alongamento do nanocompósito (obtido com copolímero linear), atingindo o valor máximo com 5phr de argila modificada.

2.2.4. Oportunidades na área de nanotecnologia

Com as recentes discussões sobre como a nanotecnologia pode revolucionar a indústria química e o dia-a-dia das pessoas, esta ciência tem atraído a atenção de uma variedade de empresas e instituições de pesquisa. Ainda que o mercado atual seja relativamente pequeno, há um grande otimismo para um mercado futuro de bilhões de dólares. A indústria de materiais, em geral, espera que as nanoestruturas alavanquem benefícios financeiros e tecnológicos [9].

Em 2004, o mercado de matérias-primas para nanomaterias (não-acabados) foi estimado em 30 a 100 milhões de dólares por ano e cerca de 475 empresas participaram deste mercado. As maiores aplicações foram em fitas magnéticas, protetores (filtros) solares, suportes de catálise, bio-etiquetagem, cobrimentos eletro condutivos e fibras óticas. Este mercado é dominado por óxidos metálicos como sílica, alumina, titânia e outros metais de escala nanométrica [9].

Já para o mercado de compostos com nanomateriais, o crescimento esperado foi de 12,8% no ano, chegando a 900 milhões de dólares em 2005. Muitos acreditam que as estimativas para o mercado a curto prazo estejam superestimadas, porém a longo prazo, subestimadas. A Tabela IV mostra o potencial econômico global do impacto da nanotecnologia entre 2017 e 2022, sendo que o maior volume se aplica à área de materiais e processamento [9]:

Tabela IV – Potencial econômico global do impacto da nanotecnologia em 15-20 anos (estimativa de 2002) [49].

Segmento de Mercado	Impacto econômico (Bilhões de US\$)
Materiais e processamento	340
Tecnologia da informação	300
Fármacos / biotecnologia	180
Manufatura de produtos químicos (catálise)	100
Aeroespacial	70
Cuidados pessoais	30
Agricultura, água e energia	45
Total	1000

O governo brasileiro começou a investir em pesquisa no campo da nanociência e nanotecnologia desde o *boom* ocorrido na microeletrônica e semicondutores, em 1987. Mas somente a partir do ano 2000 o Ministério da Ciência e Tecnologia passou a sistematizar esses investimentos, criando o Programa Nacional de Nanociência e Nanotecnologia, o qual ganhou rubrica no Plano Plurianual 2004-2007. Desde 2001 até o final de 2006, os investimentos públicos do Brasil no segmento somam 136 milhões de Reais, valor modesto

quando comparado aos cerca de 3 bilhões de dólares que o mundo direcionou apenas em 2004. Mesmo assim, a produção científica brasileira é considerada notável, sobretudo em nanoeletrônica, nanomagnetismo, nanoquímica, nanobiotecnologia, nanofármacos e estruturas nanopoliméricas. Um levantamento feito em 2005, pelo professor Fernando Galembeck, do Instituto de Química da UNICAMP, contabilizou 231 depósitos de patentes relacionadas à nanotecnologia no INPI, dos quais apenas 19 são de autoria brasileira, mesmo número de depósitos feitos por uma única empresa estrangeira: a *L' Oreal*. Algumas empresas que têm desenvolvido novos produtos em parceria com universidades utilizando a nanotecnologia são: a Rhodia-Ster (do grupo M&G), que internalizou uma patente para produção de um tipo de embalagem que aumenta a durabilidade dos alimentos, a partir de técnicas desenvolvidas por Fernando Galembeck e a Santista Têxtil, que embora ainda não fabrique o produto em escala comercial, há dois anos investe em pesquisas sobre o tema em conjunto com universidades, como a Universidade de São Paulo (USP), em São Carlos, para desenvolver um tecido impermeável que permita a respirabilidade, projeto que consumirá, em dois anos, cerca de 52 mil Reais [50].

2.3. Adesivos Reforçados com Nanoargila

2.3.1. Estado da Arte

A empresa *Rohm and Haas* tem feito pesquisas na área de nanocompósitos polímero/argila, focada na aplicação de adesivos sensíveis à pressão. Estes nanocompósitos apresentam alta força coesiva e resistência à temperatura sem comprometer as propriedades do látex de ser sensível à pressão. Várias técnicas para desenvolvimento do látex foram trabalhadas, resultando em látex com argila adicionada ou aderida à partícula do polímero. A emulsão de polímero/argila apresentou propriedades vantajosas em relação à emulsão de polímero puro e pode ser produzida e comercializada a um custo viável. A montmorilonita Na⁺ (NaMMT) foi utilizada neste desenvolvimento, pois desta forma foi possível a ocorrência de interação iônica e íon-dipolo da argila com o polímero.

Com esta emulsão de látex nanocompósito, a *Rohm and Haas* fez aplicações em uma fita adesiva e comparou seu desempenho com uma fita comercial. O adesivo modificado com a argila apresentou grande aumento na resistência ao cisalhamento e na temperatura de falha de adesão (SAFT), quando comparado ao adesivo da fita padrão [51]. A Tabela V mostra os resultados obtidos neste estudo:

Tabela V – Cisalhamento (shear) e SAFT para nanocompósitos de polímero-argila [50]. SS = aço / N = Newton / AFB = falha de adesivo de tack / C = falha coesiva / M = misto de falhas [51].

Amostra	Peel SS (N/in)	Tack SS (N)	Shear 0.5x1'' SS (h)	SAFT 1x1'' (°C)	SAFT 0.5x1'' (°C)
Controle	6,7	9,4	3 C	84 AFB	66 AFB
2% Argila	4,3	6,7	64 C	>205	126 M
4% Argila	3,5	4,5	225 M	>205	131 M

Zhou et al [10], da *3M Company*, trabalharam em adesivos sensíveis à pressão processados pelo método *hotmelt*, compostos de pelo menos um elastômero, argila organofílica e um agente esfoliante não volátil, como por exemplo, uma resina de peso molecular médio menor que 20000 g/mol. Basicamente três estudos foram realizados com adesivos à base de borracha natural ou borracha termoplástica, comparando-se o tipo de nanoargila (Cloisite® 20A e Cloisite® Na+) e o método de processamento (extrusora dupla-rosca com pré-preparação de concentrado e misturador em batelada sem pré-preparação de concentrado).

O primeiro estudo consistiu basicamente da esfoliação da argila Cloisite® 20A em extrusora dupla-rosca, utilizando-se a resina Escorez® 1310 como agente esfoliante. A extrusora utilizada era uma dupla-rosca co-rotacional, com rosca de 68,6mm de diâmetro, rotação de 200 rpm, temperatura do cilindro de 38 a 135°C e matriz de 160°C. As porcentagens em peso de argila na resina variaram de 20 a 40%. Com este concentrado de nanoargila, foram preparados adesivos *hotmelt* à base de borracha natural, resina Escorez® 1310 e antioxidante Irganox® 1010,

utilizando-se também uma extrusora dupla-rosca co-rotacional. A temperatura da matriz de aplicação de adesivo foi de 150°C e o adesivo foi curado por feixe de elétrons. Os resultados obtidos apresentaram melhorias de *peel* e resistência ao cisalhamento (*shear*) para o adesivo com aditivo de nanoargila conforme apresentado na Tabela VI:

Tabela VI – Resultados de *peel* e *shear* para adesivo com Cloisite 20A, comparados ao adesivo padrão, C1, à base de borracha natural [10].

Experimento	Cloisite 20A %	Peel 180° (N/dm)	Peel 180° 50°C(N/dm)	Peel 180° 75°C(N/dm)	Peel 180° 100°C(N/dm)	Peel 180° 125°C(N/dm)	Shear 70°C (min)
C1	0	28,4	24,5	10,5	14,0	10,5	31,0
1	3	31,7	24,5	21,0	28,0	28,0	118,0
2	6	35,0	31,5	21,0	28,0	35,0	238,0
3	10	97,4	-	-	-	-	-

No segundo estudo, foi utilizado o concentrado já preparado no primeiro estudo (resina + nanoargila Cloisite® 20A) para a preparação de adesivo hotmelt à base de borracha termoplástica, resina Escorez® 1310 e antioxidante Irganox® 1010, utilizando-se uma extrusora dupla-rosca co-rotacional com gradiente de temperatura de 50 a 105°C. O adesivo foi aplicado com a utilização de uma matriz mantida à temperatura de 150°C e o adesivo foi curado por feixe de elétrons. Foram realizados testes de resistência ao cisalhamento à 93°C e pela Tabela VII, observa-se que resultados melhores de shear foram obtidos com a adição da nanoargila Cloisite® 20A:

Tabela VII – Resultados de resistência ao cisalhamento à 93°C obtidos para experimento com borracha termoplástica e nanoargila Cloisite® 20A [10].

Experimento	Cloisite 20A %	Shear 93°C (min)
C2	0	5171
4	0,7	7000
5	1,3	7000
6	2,2	7000

Já no terceiro estudo, não foi utilizado o concentrado de resina e nanoargila para preparação do adesivo *hotmelt*. Este foi preparado à base de borracha natural, resina Escorez® 1310 e antioxidante Irganox® 1010, utilizando-se um misturador em batelada Brabender, sendo que todos os componetes do adesivo, incluindo os dois tipos de nanoargila Cloisite® 20A e Na+, foram adicionados diretamente neste misturador. A mistura foi realizada a 80 rpm e 160°C. Os resultados de shear à 70°C apresentaram melhorias com a adição de nanoargila, sendo esta melhoria ainda maior para a Cloisite® 20A (resultados apresentados na Tabela VIII).

Tabela VIII - Resultados de resistência ao cisalhamento à 70°C obtidos para experimento com borracha natural e nanoargilas Cloisite® 20A e Na+[10].

Experimento	Cloisite 20A %	Cloisite Na+ %	Shear 70°C (min)
C3	0	0	9,7
C5	0	6	38,0
8	6	0	93,8

Zanin et al. [22] prepararam compostos adesivos a base de nanocompósitos de borracha natural e avaliaram suas propriedades físicas, comparando os compostos com pequenas quantidades de organoargila Cloisite® 20 e 25A (3 e 5 phr), com um composto comercial de referência, a base de

Carbonato de Cálcio (CaCO_3) em grande quantidade (58 phr). A Tabela IX apresenta as formulações estudadas:

Tabela IX – Formulações dos adesivos (phr) [22].

Materiais	Referência Padrão (CaCO_3) (phr)	Nano 3 20A (Cloisite® 20A) (phr)	Nano 6 20A (Cloisite® 20A) (phr)	Nano 3 25A (Cloisite® 25A) (phr)	Nano 6 25A (Cloisite® 25A) (phr)
Borracha Natural	100	100	100	100	100
Antioxidante	2	2	2	2	2
Carga	58	3	6	3	6
Resina politerpênic	51	51	51	51	51
Resina Fenólica	18	18	18	18	18
Identificação	Padrão e Padrão II	3 20A e 3 20A II	6 20A e 6 20A II	3 25A e 3 25A II	6 25A e 6 25A II

Os nanocompósitos de borracha natural (bases) foram preparados em um misturador tipo *banbury* em escala de laboratório, utilizando-se uma câmara de mistura do equipamento Haake Rheocord 90, com um rotor para borracha, modelo 557-1031, na velocidade de 80 rpm e a 70°C

Em seguida, os adesivos foram preparados no misturador de pás tipo Sigma ou Mógul (Figura 24) a uma velocidade de 1200 rpm e seguiu-se uma seqüência de adição da base com os demais aditivos. A reação foi interrompida com CO_2 e em seguida, ao atingir uma temperatura de no máximo 100°C, iniciou-se o processo de dissolução. Os tempos médios e as quantidades dos demais aditivos estão na Tabela X.



Figura 24 – Vista do interior do Sigma (Mógul) [22].

Tabela X - Procedimento de preparo dos adesivos no Mógul [22].

Tempo (min)	Material	Sistema de resfriamento/aquecimento	Velocidade
0:00	Base	Água	1200 rpm
0:10	Politerpeno	Água	1200 rpm
0:05	Politerpeno	Água	1200 rpm
0:05	Politerpeno	Água	1200 rpm
0:05	-----	Vapor	1200 rpm
Quando T=140°C	Resina Fenólica	Vapor	1200 rpm
0:10	CO ₂	Água	1200 rpm
Quando T<100°C	Solvente	Água	1600 rpm

Para caracterização destes materiais, foram preparados “push”, ou cobrimentos manuais sobre filme de poliéster de 23 µm e massa de adesivo entre 29 e 34 g/m², obtendo-se fitas adesivas.

Ensaio de infra-vermelho apresentaram a banda típica da argila nos adesivos estudados (em torno de 1000 a 1100 cm⁻¹), comprovando a presença destas argilas nos adesivos. Ensaio de difração de raios X não detectaram picos nos adesivos preparados com as nanoargilas Cloisite® 20A e 25A, indicando esfoliamento destas ou então que a quantidade de argila utilizada foi muito

pequena. Ensaios de TEM deveriam ser realizados para se verificar a real estrutura dos adesivos.

Ensaios de DMTA apresentaram uma variação na Tg dos adesivos, principalmente no do tipo 25A com 6 phr, uma vez que a Tg deste apresentou-se em uma faixa de temperatura menor em 30°C, o que pode ser um indicativo para que este adesivo seja aplicado em condições onde a resistência à baixa temperatura seja requerida. Outro fator importante a ser destacado neste ensaio é que o módulo elástico (E') apresenta uma discrepância na ordem de 10 quando comparado o comportamento entre 3 e 6 phr de argila modificada.

Na caracterização das propriedades adesivas, foram realizados ensaios de *peel*, *shear* e *tack*. Nos ensaios de *peel* e *shear*, ocorreu um incremento nestas propriedades com aumento da quantidade de nanoargila 20A, porém ocorreu uma diminuição nestas propriedades com o aumento da quantidade de nanoargila 25A. Na propriedade *tack*, os adesivos preparados com a nanoargila 25A apresentaram resultados superiores, sendo que os adesivos preparados com a nanoargila 20A apresentaram diminuição de *tack* com aumento da quantidade de nanoargila.

Nos ensaios de propagação de chama, as fitas com adesivos preparados com nanoargilas apresentaram tempo e área de queima inferiores aos do adesivo referência e filme de PVC plastificado, substrato utilizado nas fitas adesivas deste ensaio.

2.3.2. Desafios e Oportunidades

A aplicabilidade dos nanomateriais na área de adesivos e selantes está intimamente relacionada à confiabilidade de sua produção e custo. Porém, outro ponto a ser tratado, é o da necessidade do trabalho em conjunto dos especialistas da área de nanomateriais e da área de adesivos, para que haja um perfeito entendimento da necessidade de agentes surfactantes, promotores de adesão e de molhamento, uma vez que o fenômeno da adesão é extremamente dependente da superfície. Possivelmente, o desenvolvimento desses agentes seja necessário para viabilizar-se comercialmente a utilização de nanomateriais em adesivos e selantes [9].

Atualmente, poucas empresas produzem nanomateriais em escala comercial, tornando estes produtos caros e específicos para alguns nichos de mercado. Com custos que podem chegar a 10 vezes mais o custo de materiais na micro escala, as aplicações para a nanotecnologia deverão estar focadas em produtos com alto valor agregado. A aplicação de nanomateriais em adesivos está relacionada a aplicações de alta tecnologia, especialmente em mercados em que o adesivo deva atuar em várias funções, como em aplicações aeroespaciais.

Algumas aplicações para adesivos com materiais nanocompósitos seriam [9]:

- materiais multifuncionais;
- adesivos com requisitos de alto desempenho, como adesivos estruturais;
- produtos resistentes à chama;
- produtos condutivos;
- produtos com maior resistência ao rasgo e punção;
- produtos com melhoria nas propriedades de barreira;
- melhoria de estabilidade dimensional.

2.4. Caracterização de nanocompósitos

2.4.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo). Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado termograma ou curva de decomposição térmica [52].

Os instrumentos geralmente consistem de: uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga de modo a fornecer uma atmosfera inerte (ou, em certos casos, reativa) e um microcomputador/ microprocessador para controle do instrumento e para aquisição e apresentação de dados. Existem comercialmente muitos tipos de termobalança sendo que as amostras variam de 1

mg a 100g (mais comum de 5 a 20mg). No caso do forno, a maioria compreende da temperatura ambiente até 1500°C, com uma taxa de aquecimento que varia de um número muito próximo de zero a 200°C/min [52].

Os métodos termogravimétricos estão limitados a reações de decomposição e de oxidação e a processos físicos como vaporização, sublimação e desorção. Esta técnica é muito empregada em polímeros, pois fornece informação sobre os mecanismos de decomposição dos diferentes tipos de polímeros e pode também ser usada em análise quantitativa de componentes em um material polimérico. Na Figura 25, este exemplo é ilustrado no caso de uma amostra de polietileno que foi preparada com partículas finas de negro de fumo para inibir a degradação quando da exposição à luz solar [52]:

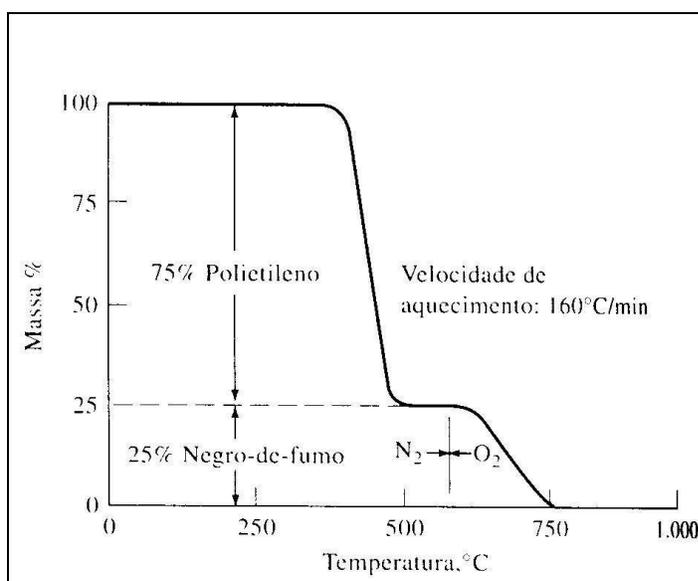


Figura 25 – Determinação termogravimétrica de negro de fumo em polietileno [52].

Su e Wilkie [53] estudaram a degradação térmica de nanocompósitos compostos de poliestireno, poliestireno de alto impacto, ABS, poli(metilmetacrilato), polipropileno e polietileno, que continham nanoargila com cátion oligomérico de amônio. Neste estudo foi utilizada a técnica do TGA, realizada com equipamento Cahn TG131, em atmosfera de nitrogênio, numa taxa de 20°C por minuto. Os nanocompósitos estudados encontravam-se em sistemas imiscíveis,

intercalados e esfoliados e os gases liberados foram semelhantes aos liberados pelo polímero virgem. No caso de materiais estirênicos, a presença de argila promoveu a produção de oligômeros, preferencialmente ao monômero. Esta alteração nos gases produzidos pode ser uma explicação do porquê de alguns polímeros apresentarem grande redução no pico da taxa de liberação de calor, enquanto outros apresentam reduções menores. Um exemplo de curva de TGA obtida neste estudo pode ser visualizada na Figura 26, para o nanocompósito de poliestireno.

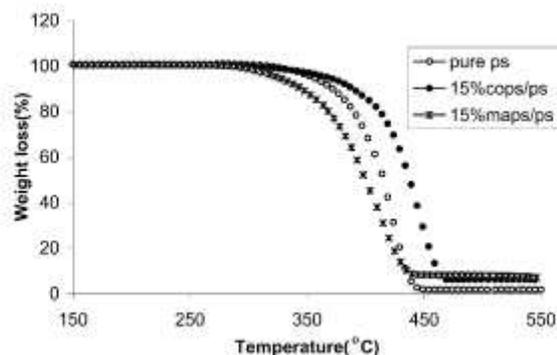


Figura 26 – Curva de TGA para o poliestireno e seus nanocompósitos de COPS e MAPS [53].

Os nanocompósitos de poliestireno (PS) foram preparados com dois tipos de argila modificadas, ambas com dois grupos metil, um hexadecil e um grupo oligomérico. Estes grupos oligoméricos variando entre um grupo estirênico (COPS) e um grupo de metil-metacrilato (MAPS). Pela curva de TGA, pôde-se observar que o nanocompósito de PS com COPS degrada-se a uma temperatura maior que o PS virgem e que o nanocompósito de PS com MAPS se decompõe a uma temperatura inferior, por formar um sistema com menor miscibilidade [53].

2.4.2. Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como propriedades mecânicas, às relaxações moleculares

associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. A análise dinâmico-mecânica consiste, de forma geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou temperatura [54], [55].

Este ensaio permite a separação da contribuição elástica e viscosa em materiais viscoelásticos, em função tanto da temperatura como do tempo. A análise dinâmico-mecânica pode ser conduzida no modo de oscilação forçada ou no modo de oscilação livre (Figura 27). No modo de oscilação forçada uma determinada amplitude é imposta ao material, variando-se a temperatura ou a frequência do experimento e mantendo-se a amplitude constante durante todo o ensaio. Na figura 26 encontra-se a representação esquemática do que ocorre com uma amostra quando submetida à tensão oscilatória no modo de tração. À medida que a roldana gira, a amostra presa a ela é estirada e comprimida uniaxialmente e de forma oscilatória. No experimento no modo de oscilação livre, a amostra é submetida a uma deformação em sua frequência natural de ressonância e registra-se o decaimento da amplitude em função do tempo [56], [57].

Assim, por meio desta análise é possível obter informações sobre transições termodinâmicas de primeira ordem, tais como a fusão e a cristalização em condições de aquecimento, bem como transições termodinâmicas de pseudo segunda ordem, como é o caso da transição vítrea e das relaxações secundárias associadas às fases cristalina e amorfa [58].

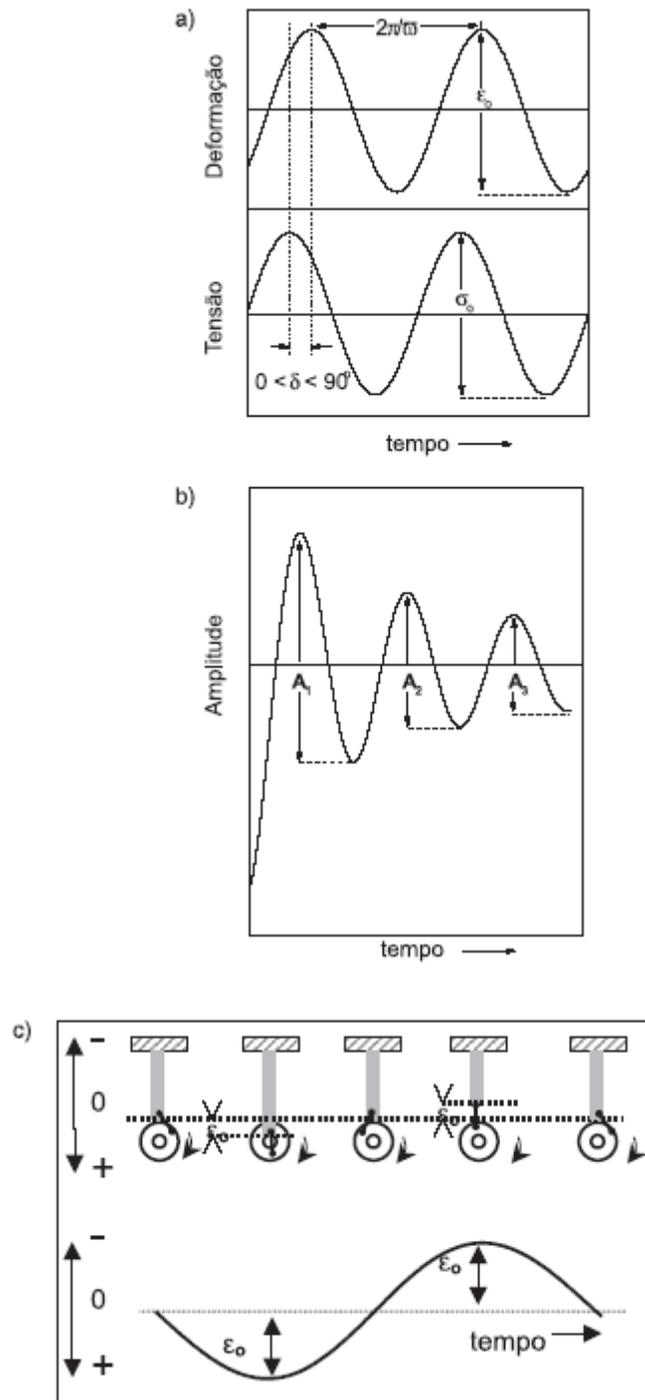


Figura 27 – Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico em diferentes modos: (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre; (c) representação da deformação sofrida por amostra viscoelástica quando submetida a uma tensão senoidal em um ensaio do tipo tração [59].

2.4.3. Espectrometria de Infra-Vermelho

A espectrometria infravermelha é uma ferramenta versátil aplicada à determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos. Suas aplicações se dividem em três categorias principais baseadas nas três regiões espectrais do infravermelho (Tabela XI). A região mais amplamente utilizada é a do infravermelho médio, que vai de 200 a 4000cm^{-1} ($2,5$ a $50\mu\text{m}$) [52].

Tabela XI – Regiões espectrais do infravermelho [52].

Região	Intervalo de comprimento de ondas, μm	Região de número de onda, cm^{-1}	Região de frequência, Hz
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Mais usada	2,5 a 15	4.000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

A radiação no infravermelho com número de onda menor do que aproximadamente 100cm^{-1} (isto é, um comprimento de onda maior do que $100\mu\text{m}$), quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. A radiação infravermelha de frequência na faixa de 10.000 a 100cm^{-1} quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas bandas de vibração-rotação, particularmente que ocorrem entre 4.000 a 666cm^{-1} , que são mais utilizadas em espectroscopia do infra-vermelho. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligações e da geometria dos átomos. Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infra-

vermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é absorção de energia radiante. As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é, $A = \log(1/T)$ [60].

Os instrumentos de infravermelho com espectrofotômetros de feixe duplo, consistem de cinco seções principais: fonte de radiação, área de amostra, fotômetro, rede de difração (monocromador) e detector (termopar). A radiação infravermelha é produzida por uma fonte aquecida eletricamente, usualmente um filamento de Nernst (óxidos de zircônio, tório e cério) ou um “Globar” (bastão de carvão de silício), a temperaturas que alcançam 1000 a 1800°C [60].

Um dos equipamentos mais recentemente desenvolvidos é o espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica usa um interferômetro de Michelson para produzir um interferograma da amostra. Um computador rapidamente transforma este interferograma nos familiares espectros de transmissão ou reflexão. Hoje, modernos instrumentos de FTIR incorporam sofisticados computadores de alta resolução com varreduras rápidas para reduzir o ruído [6].

Choi et al [61] estudaram nanocompósitos de copolímeros tribloco de poliestireno-*b*-poliisopreno-*b*-poliestireno (SIS), poliisopreno-*b*-poliestireno-*b*-polibutadieno (ISB), SIS com o bloco de poliisopreno hidroxilado (SIOHS) e ISB com o bloco de polibutadieno hidroxilado (ISBOH). Estes nanocompósitos foram preparados via solução, com nanoargilas Cloisite® 15A (sem grupos hidroxila) e Cloisite® 30B (com surfactante contendo grupos hidroxila), na proporção de 5% em massa. A técnica de FTIR foi utilizada neste estudo para caracterização dos nanocompósitos, utilizando-se um espectrômetro de infra-vermelho com transformada de Fourier 16PC, Perkin-Elmer, variando-se a temperatura de 30 a 200°C. A resolução espectral foi mantida em 4cm^{-1} , sendo utilizado argônio para

purga do compartimento da amostra, com o objetivo de redução de interferência de dióxido de carbono e água no espectro.

Com a técnica de FTIR, Choi et al [61] puderam demonstrar que não houve ligações de pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila do surfactante (na Cloisite® 30B) e os grupos hidroxila utilizados para funcionalizar o SIOHS:

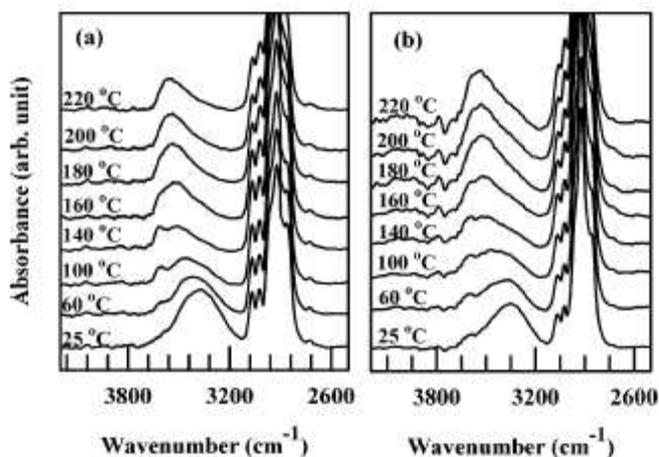


Figura 28 – FTIR em várias temperaturas (a) SIOHS com 16% em mol de grupos hidroxila; (b) nanocompósito de Cloisite 30 e SIOHS com 16% em mol de grupos hidroxila [61].

Na Figura 28, as ligações de hidrogênio e os grupos hidroxila livres aparecem na região de número de onda de 3330 a 3630 cm^{-1} , respectivamente, não se notando diferença significativa entre o nanocompósito e o copolímero mesmo com aumento da temperatura [61].

As Figura 29 e Figura 30 representam os espectros infra-vermelho para o copolímero ISBOH e seus nanocompósitos com Cloisite® 30B e 15A:

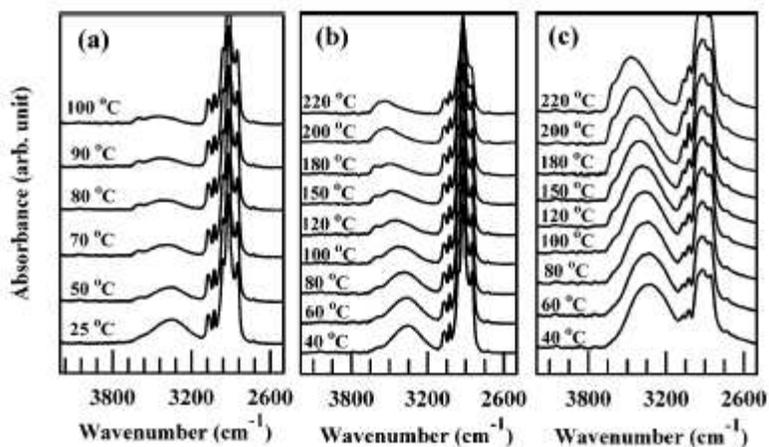


Figura 29 – Espectro infra-vermelho para várias temperaturas (a) ISBOH com 16% em mol de grupos hidroxila; (b) ISBOH com 24% em mol de grupos hidroxila; (c) ISBOH com 39% em mol de grupos hidroxila [61].

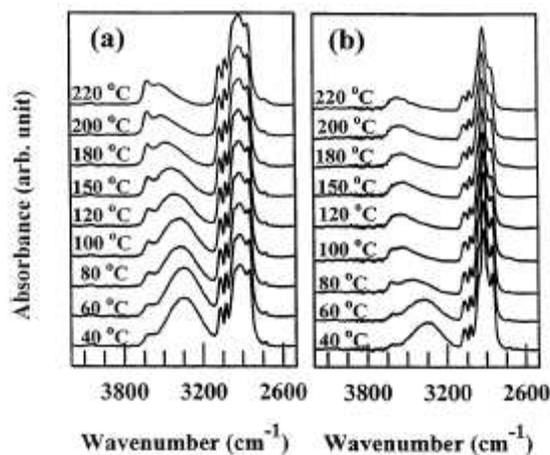


Figura 30 – Espectro infra-vermelho para várias temperaturas (a) ISBOH com 24% em mol de grupos hidroxila e Cloisite® 30B; (b) ISBOH com 24% em mol de grupos hidroxila e Cloisite® 15A [61].

Comparando-se os espectros acima, nota-se que a área sob a banda de absorção em cerca de 3330 cm^{-1} é maior para o nanocompósito ISBOH-24% com Cloisite® 30B do que para o copolímero puro. Isto indica a formação de pontes de hidrogênio entre o surfactante da nanoargila modificada e o grupo hidroxila do

copolímero funcionalizado. O mesmo já não ocorre para o Cloisite® 15A, pois este não possui grupos hidroxila [61].

2.4.4. Difratomia de Raios X

Os raios X constituem de uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimento de onda dos raios X vai de cerca de 10^{-5}Å até 100Å ; a espectroscopia de raios X convencional utiliza raios X na região de $0,1$ até 25Å [52].

A interação entre o vetor campo elétrico da radiação X e os elétrons da matéria que a radiação atravessa resulta no espalhamento. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre a interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva como destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. O resultado é a difração [52].

Na técnica de difração de raios X, um feixe de raios X incide sobre a amostra com um comprimento de onda λ . Ele é então difratado pelos planos cristalográficos (d) da amostra em diversos ângulos (2θ), satisfazendo a equação de Bragg:

$$\text{sen}\theta = n\lambda / 2d \quad (11)$$

onde: n = número inteiro positivo, λ = comprimento de onda dos raios-X, d = distância entre camadas adjacentes de átomos, θ =ângulo entre o raio incidente e os planos de difração [52].

Liao et al [62], estudaram nanocompósitos de nanoargila montmorilonita organofílica e copolímero poli(estireno-isopreno-estireno) (SBS), nas formas linear e estrela, preparados via solvente. O espaço de intercalação dos nanocompósitos e sua dispersão foram analisados por difração de raios X e espectroscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados mostraram que o SBS foi bem

intercalado nas galerias de argila, obtendo-se os nanocompósitos. As condições do difratômetro de raios X utilizadas foram: fonte de raios X de 40 kV e corrente de 100mA, ângulo de difração variando de 1 a 10°, numa taxa de 0,2°/min. A Figura 31 e Figura 32 mostram os resultados obtidos para os nanocompósitos de SBS linear e estrela, a curva identificada por OMMT representa o espaçamento basal da nanoargila modificada:

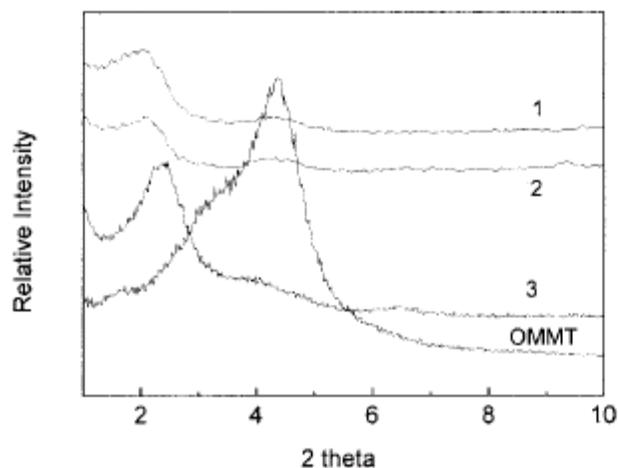


Figura 31 – Difratoograma de Raio X para nanoargila modificada e nanocompósito de copolímero estrela SBS [62].

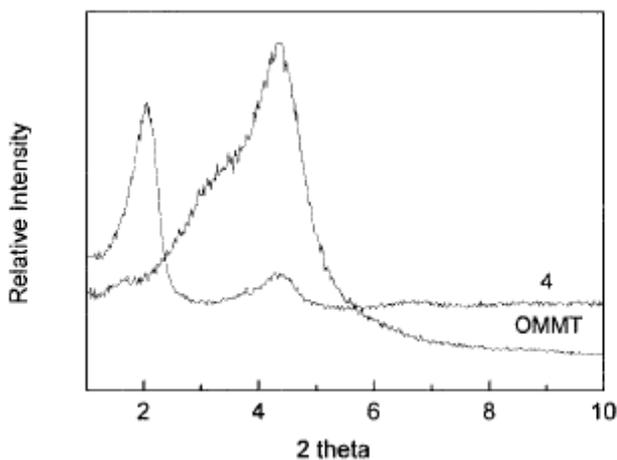


Figura 32 – Difratoograma de Raio X para nanoargila modificada e nanocompósito de copolímero linear SBS [62].

Pelas figuras acima, nota-se que o pico em 2θ referente à nanoargila modificada está em $4,38^\circ$, pela Lei de Bragg ($d=\lambda/2 \text{ sen}\theta$) o espaçamento basal característico da nanoargila modificada é de $20,2\text{\AA}$. Quando a nanoargila é

adicionada ao copolímero SBS estrela na proporção de 2,5 phr (curva 1), observa-se um aumento no espaçamento basal da nanoargila (41,8 Å) indicando uma intercalação. Porém, com aumento da quantidade de argila adicionada ao copolímero, há uma diminuição no espaçamento basal da argila comparado ao nanocompósito com 2,5phr. As curvas 2 e 3 referem-se às quantidades de 5 e 7,5phr de nanoargila, respectivamente e nestes casos, observam-se as distâncias basais de 39,8 e 37,1 Å. Na Figura 32, referente ao copolímero linear, o espaçamento basal é de 42,9 Å, indicando a intercalação da nanoargila [62].

2.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica em que elétrons são acelerados de um canhão e encaminhados para a amostra por lentes condensadoras. Um sistema de formação de imagem focaliza os elétrons transmitidos pela amostra para formar uma imagem eletrônica aumentada e então a transmite para um sistema de conversão de imagem que a registra na forma de micrografia [63].

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permite analisar de forma qualitativa a estrutura interna, distribuição espacial de várias fases e defeitos estruturais através da visualização direta e complementa resultados obtidos por difração de raios X, o que permite identificar a morfologia do nanocompósito [63].

Hasegawa e Usuki [64], do centro de pesquisas da Toyota, utilizaram a técnica do TEM para mostrar que a formação da estrutura de microdomínios em nanocompósitos de copolímeros e nanoargila, são induzidas e controladas pela interação das camadas de silicato, que atuam como padrões. Os nanocompósitos foram preparados com copolímero de estireno-butadieno-estireno hidrogenado (SEBS) e argila montmorilonita organofílica, via intercalação do fundido, com extrusora dupla rosca. Para caracterização via TEM, foi feita deposição de RuO₄, para fornecer contraste. As amostras foram analisadas em equipamento Jeol-2000

EX TEM, com aceleração de voltagem de 200kV. As imagens obtidas podem ser observadas na Figura 33.

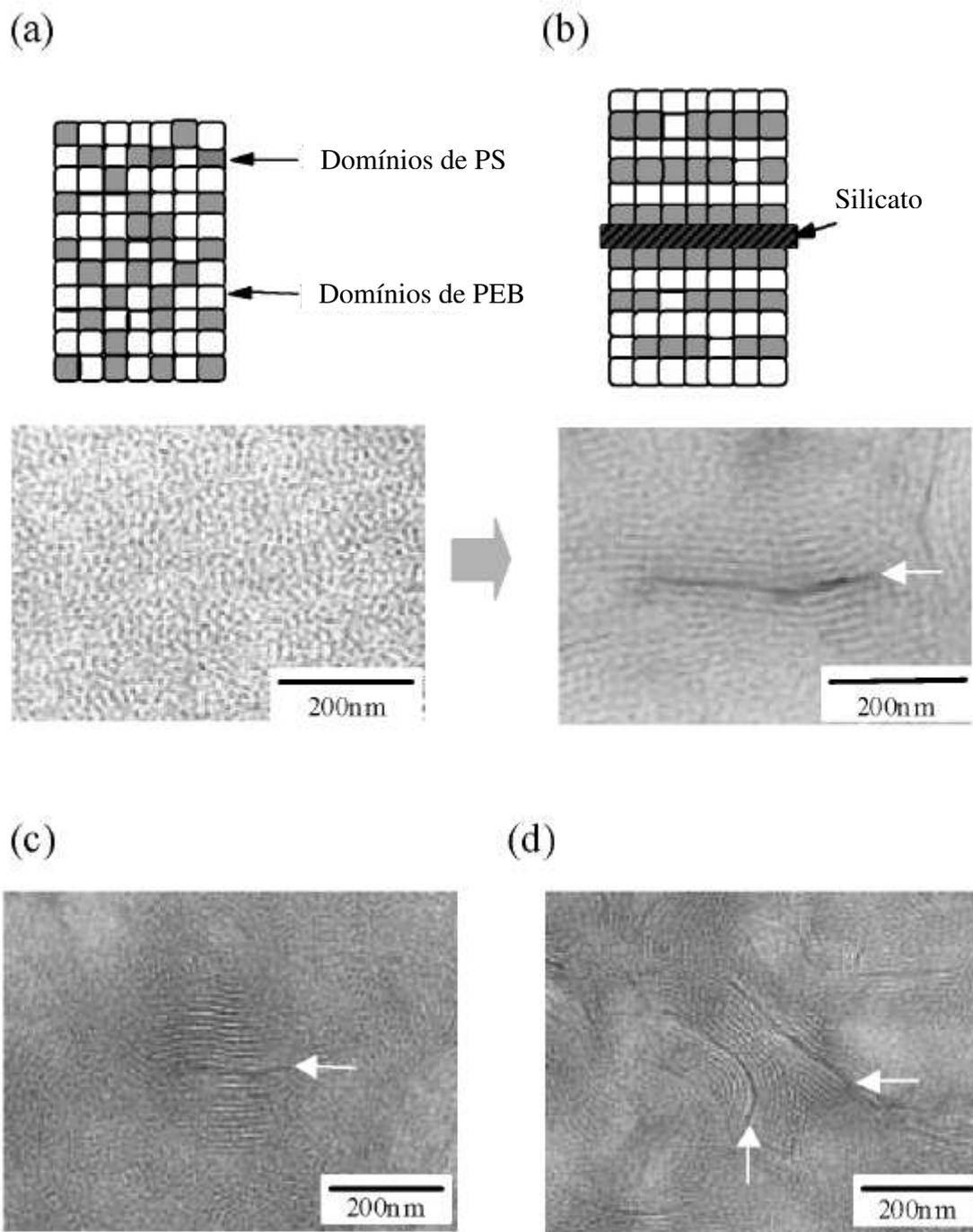


Figura 33 – Imagens de TEM para SEBS e seu nanocompósito; (a) SEBS – áreas acinzentadas representam microdomínios de poliestireno segregados e regiões claras representam segmentos hidrogenados de polibutadieno; (b) Nanocompósito de SEBS e nanoargila com microdomínios acompanhando o formato alongado da

camada de silicato; (c) Estruturas organizadas ao redor de uma folha de silicato; (d) Estruturas organizadas ao redor de uma camada curva e reta de silicato [64].

3. Materiais e Métodos:

3.1. Materiais

3.1.1. Borracha Termoplástica

A borracha termoplástica utilizada foi o copolímero em bloco linear SIS, Kraton® D 1161, com massa molar média de 222kg/mol, índice de fluidez de 14 a 19g/10min, Tg aproximada de -60°C e porcentagem de estireno de 13,5 a 16,5%.

3.1.2. Nanoargilas

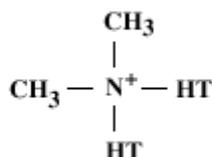
Dois tipos de nanoargila organicamente modificadas foram utilizadas: Cloisite® 20 e 25A, fornecidas pela Sourthen Clay Products Inc (SCP).

Seguem as principais propriedades destas argilas:

Cloisite® 20A:

<u>Propriedades</u>	Modificador Orgânico	Concentração modificador	% Umidade	% perda de massa ignição
Cloisite® 20A	2M2HT *	95 meq/100g clay	< 2%	38%

Fórmula do modificador orgânico:



Onde HT é uma gordura hidrogenada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). Ânion: cloreto.

* 2M2HT: dimetil, gordura-dihidrogenada, sal de amônio quaternário.

Tamanho típico de partículas: (µm, por volume)

10% menores que:	50% menores que:	90% menores que:
2µ	6µ	13µ

Densidade:

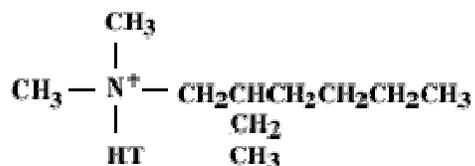
Livre, g/cm ³	Empacotado, g/cm ³	Gravidade Específica, g/cm ³
0,12	0,22	1,77

Distância basal medida por difratometria de raios X: $d_{001} = 24,2\text{Å}$

Cloisite® 25A:

<u>Propriedades:</u>	Modificador Orgânico	Concentração modificador	% Umidade	% perda de massa ignição
Cloisite® 25A	2MHTL8 *	95 meq/100g clay	< 2%	34%

Fórmula do modificador orgânico:



Onde HT é uma gordura hidrogenada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). Ânion: sulfato de metila.

* 2MHTL8: dimetil, gordura-dihidrogenada, 2-etil-hexil, sal de amônio quaternário.

Tamanho típico de partícula: (µm, por volume)

10% menores que:	50% menores que:	90% menores que:
2µ	6µ	13µ

Densidade:

Livre, g/cm ³	Empacotado, g/cm ³	Gravidade específica, g/cm ³
0,19	0,33	1,87

Distância basal medida por difratometria de raios X: $d_{001} = 18,6\text{\AA}$

3.1.3. Resina Hidrocarbônica

A resina hidrocarbônica Escorez® 1310LC, do tipo C5 (proveniente da fração C5 do petróleo), da *Exxon Mobil Chemical* foi utilizada nos experimentos. Esta resina apresenta ponto de amolecimento de 94°C, massa molar numérica média (Mn) de 1100 g/mol e Tg de 50°C.

3.1.4. Antioxidantes

Foram utilizados dois tipos de antioxidantes: Irganox® 1076, antioxidante fenólico que previne a formação de radicais livres (formados por oxidação térmica), fornecido pela *Cyba Specialty Chemicals* e também o Cyanox® LTDP (antioxidante secundário) fornecido pela *Cytec*.

3.1.5. Filme de poliéster

Para preparação das fitas adesivas, foi utilizado filme de poliéster com gramatura de 50 g/m², do fornecedor Therphane.

3.2. Métodos

A preparação dos compostos adesivos foi realizada em duas etapas, utilizando-se uma extrusora dupla-rosca:

- i) preparação de concentrados ou *masterbatches* de nanoargilas e resina hidrocarbônica;
- ii) diluição destes concentrados (em duas proporções distintas) nos compostos de borracha termoplástica SIS.

3.2.1. Preparação do masterbatch de resina e nanoargila

A preparação do *masterbatch* consistiu da adição das nanoargilas à resina hidrocarbônica, na quantidade nominal de 20% e anti-oxidantes na concentração de 1,78%.

O primeiro passo para isso foi a realização de uma pré-mistura, num misturador modelo MH4 da MH equipamentos (Figura 34):



Figura 34 – Misturador MH4, da MH Equipamentos.

Em seguida, o processo de intercalação do fundido foi então executado numa extrusora dupla-rosca co-rotacional interpenetrante da APV Chemical Machinery, modelo APV-MPC/V30 DE (diâmetro da rosca de 29mm, comprimento de 389mm), com zona de mistura composta de 13 elementos de mistura, posicionados num ângulo de 90°, formando uma configuração KB90/13/104 (K = malaxage, B = bloco, 90 = ângulo de posicionamento dos elementos, 13 = número de discos, 104 = comprimento total - mm). O perfil de temperatura da extrusora foi de: 35°C na zona 1, 94°C na zona 2, 130°C na zona 3 e 150°C na zona 4. A velocidade da rosca nesta etapa do processamento foi de 100rpm. Na Figura 35 pode ser visto o perfil da extrusora dupla rosca utilizada:

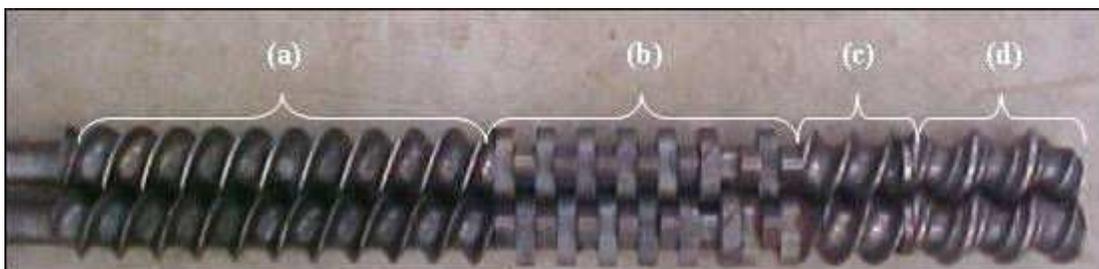


Figura 35 – Perfil da extrusora dupla rosca com seqüência de elementos de condução (EC) e mistura (EM): a) EC: transporte e plastificação; b) EM: Mistura (discos à 90º); c) EC: transporte; d) EC: dosagem.

3.2.2. Preparação dos adesivos

Na preparação dos adesivos (compostos de borracha termoplástica - SIS), a mesma extrusora dupla-rosca foi utilizada, porém com o seguinte perfil de temperatura: 100°C na zona 1, 120°C na zona 2, 140°C na zona 3 e 160°C na zona 4. A velocidade da rosca foi de 100rpm. Um planejamento fatorial (2^2) foi proposto para se estudar as variáveis de formulação dos PSAs: tipo de nanoargila e concentração. Os adesivos foram então preparados com duas concentrações de nanoargila, para cada tipo de nanoargila: 5 e 10 phr. Também foi preparado um adesivo referência, sem adição de nanoargila. Na Tabela XII, são apresentadas as formulações dos adesivos com nanoargila e na Tabela XIII, a formulação do adesivo referência:

Tabela XII – Formulações dos adesivos para 5 e 10 phr de nanoargila.

Componentes	Formulação #5		Formulação #10	
	phr	%	phr	%
Borracha	100	48,31%	100	47,17%
Resina	100	48,31%	100	47,17%
Nanoargila	5	2,42%	10	4,72%
Anti-oxidantes	2	0,97%	2	0,94%

Tabela XIII – Formulação do adesivo referência.

Componente	phr	%
Borracha	100	49,50
Resina	100	49,50
Antioxidantes	2	0,99

3.2.3. Caracterização dos masterbatches e compostos adesivos

As nanoargilas, *masterbatches* e adesivos foram caracterizados pelas seguintes técnicas e respectivos equipamentos:

i) Análises de FTIR foram realizadas em equipamento Nicolet Nexus 470 Thermo, varredura de 128 scan, e resolução de 4 cm^{-1} , na 3M do Brasil Ltda.

ii) Análises de TGA foram realizadas em equipamento DP Union TGA Q500, em atmosfera inerte com faixa de temperatura de 30°C a 900°C , numa taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, na 3M do Brasil Ltda.

iii) Para as análises de difração de raios X, realizadas na Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, foi utilizado o equipamento Rigaku Co DMAX 2200, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5405\text{ \AA}$), tensão de 40 KV e corrente de 30mA. A varredura foi feita com passo de $0,05^{\circ}$, tempo de 1s, variando-se o 2θ de $1,5$ a 10° . As amostras de *masterbatch* foram trituradas e comprimidas diretamente no porta amostra de alumínio e vidro, para realização das análises. As amostras de adesivo foram solubilizadas em tolueno (50%) e aplicadas no porta amostra (na janela de vidro), deixando-se o tolueno evaporar em temperatura ambiente por 48h.



Figura 36 – Porta amostra para ensaios de DRX

iv) Análises de DMTA, realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Carlos, foram executadas no modo de cisalhamento, em equipamento da PL Laboratories, modelo DMTA II. A temperatura variou de -70°C a 120°C , freqüência de 1 Hz, taxa de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e amostra em formato de disco de

12mm. Para realização destas análises as amostras dos compostos adesivos foram solubilizadas em tolueno (50%) e aplicadas em papel siliconizado (liner), com propriedades anti-aderentes, deixando-se o tolueno evaporar em temperatura ambiente por 48h. As espessuras das amostras removidas do liner e utilizadas nas análises variaram conforme a Tabela XIV e na Figura 37, pode ser visto o dispositivo utilizado nos ensaios DMTA, modo de cisalhamento:

Tabela XIV – Espessura das amostras de adesivos PSA utilizados na realização de análises DMTA.

Amostra	Espessura (mm)
Referência	3,67
Duplicata referência	2,67
20A – 5phr	2,50
20A – 10phr	2,00
25A – 5phr	2,57
25A – 10phr	2,40

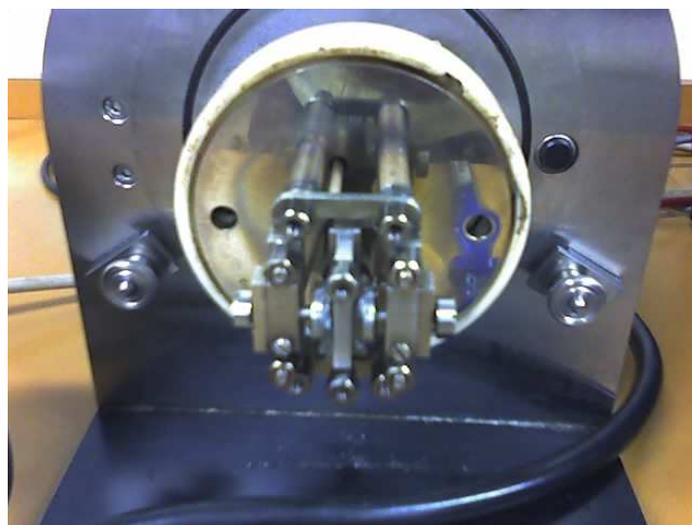


Figura 37 – Dispositivo para realização de ensaios DMTA no modo de cisalhamento.

Para se verificar a influência da variação de espessura nos resultados dos ensaios de DMTA, realizou-se uma duplicata da análise com o composto adesivo

referência, não demonstrando este, variabilidade significativa (conforme seção 4.2.4).

v) As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos *masterbatches*, realizados no Instituto de Química da Unicamp, com filmes finos de 40nm, foram realizadas com o equipamento Carl Zeiss CEM 902 (tensão de 80 kV). A preparação das amostras se deu da seguinte forma: corte das amostras em crio-ultramicrotomo Leica EM FC6, utilizando-se faca de diamante Diatome Ultra 45, em temperatura ambiente, na velocidade de 2,5mm/s.

vi) As análises MET dos compostos de borracha, realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Carlos, foram feitas com filmes finos, em um equipamento da Philips CM120 (tensão de 120 kV). A preparação destas amostras foi realizada conforme o seguinte procedimento: corte das amostras em um crio-ultramicrotomo da marca RMC modelo MT7000, usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo CryoHisto 45° com a temperatura de corte de -75°C resfriada com nitrogênio líquido, com velocidade de corte de 0,5mm/s e espessura de corte entre 50 a 90nm.

3.2.4. Caracterização das propriedades adesivas

Inicialmente, desejava-se preparar as fitas adesivas para caracterização de suas propriedades utilizando-se o processo de cobrimento via *hot melt*, em equipamento cobrideira piloto da Nordson, no laboratório da Kraton Polymers do Brasil. Porém alguns dos compostos adesivos preparados apresentaram alta viscosidade, dificultando, ou até mesmo impedindo a realização deste processo de cobrimento. Isto não ocorreria em processo contínuo industrial, onde logo após a extrusão do adesivo, a matriz da extrusora produz um filme adesivo, aplicado diretamente no substrato, obtendo-se a fita adesiva. Como neste trabalho não havia disponibilidade de um equipamento contínuo de extrusão e cobrimento para preparação das fitas adesivas, o adesivo foi preparado pelo processo *hot melt* e as fitas foram cobertas em substrato de poliéster pelo processo via solvente.

Assim, para caracterização das propriedades adesivas, as amostras de compostos adesivos foram então solubilizadas em tolueno (50%) utilizando-se um agitador automático, até a formação de uma mistura homogênea (transparente). Este adesivo em solução foi então aplicado em filme de poliéster de 50g/m², utilizando-se o equipamento de recobrimento manual da Braive Instruments, modelo 4340-3 (Figura 38). As camadas de adesivo obtidas apresentaram a gramatura de 22 ± 2 g/m², gramatura típica para fitas adesivas de uso geral. A estas amostras dá-se o nome de fita adesiva (Figura 39).

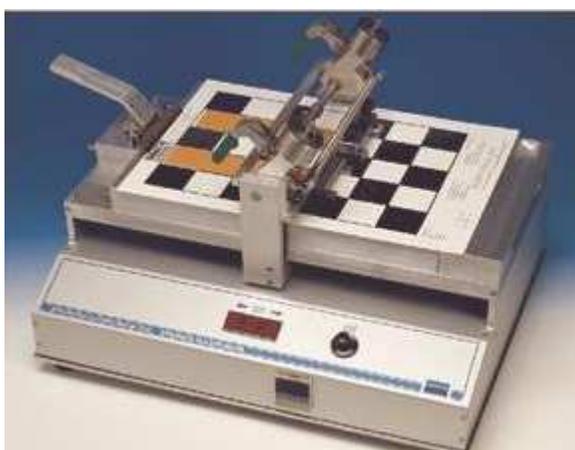


Figura 38 – Equipamento de recobrimentos da Braive Instruments



Figura 39 – Fotografia de uma típica fita adesiva PSA.

Nas fitas adesivas PSA com nanocompósitos de SIS ou adesivo referência, foram então realizados os seguintes ensaios:

i) *Peel* ao aço: ensaio foi realizado de acordo com norma ASTM D3330 [65], em equipamento Instron, com ângulo de 180° de remoção, velocidade de 300mm/min, placa de aço inox e fita adesiva na largura de 25mm.

ii) *Peel* ao vidro: ensaio foi realizado de acordo com norma ASTM D3330 [65], em equipamento 3M, com ângulo de 180° para remoção, velocidade de 2250mm/min (90pol/min), placa de vidro comum e fita adesiva na largura de 25mm.

iii) *Shear* à temperatura ambiente: ensaio foi realizado de acordo com ASTM D3654 [66], em placa de aço inox, com área de fita sobre a placa de 25mm x 25mm e massa de 1Kg.

iv) *Shear* à 70°C e 93°C: ensaio foi realizado de acordo com ASTM D3654 [66], em placa de aço inox, com área de fita sobre a placa de 12,5mm x 12,5mm e massa de 0,50kg.

v) *Loop Tack*: ensaio foi realizado de acordo com ASTM D6195 [67], em equipamento Instron, em placa de aço inox e fita adesiva na largura de 25mm.

vi) *SAFT (Shear Adhesion Failure Temperature)*: ensaio realizado de acordo com método Kraton, em placa de aço inox, numa área de 25 x 25mm², com taxa de aquecimento de 0,37°C/min e massa de 0,5Kg.

3.2.5. Ensaios de Flamabilidade:

Os testes foram realizados conforme a NBR 5057/1982 [68]. Fita foi colocada na posição vertical com um papel na forma triangular na extremidade. Uma marca de 50mm foi feita na fita, na direção oposta ao papel. A queima foi iniciada no triângulo de papel com um Bico de Bunsen e então o tempo de queima foi controlado.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização térmica, estrutural e morfológica das nanoargilas e dos masterbatches

4.1.1. Análise via espectrometria no Infra-vermelho (FTIR):

A Figura 40 apresenta o espectro infra-vermelho obtido para o masterbatch (a) e sua respectiva nanoargila Cloisite® 20A (b). No espectro do masterbatch pode-se notar a presença da resina hidrocarbônica devido à: picos na faixa de 2850 e 2950 cm^{-1} , referentes às vibrações dos grupos CH_2 e CH_3 e picos na faixa de 1350 e 1450 cm^{-1} , referentes às vibrações das ligações CH (de acordo com banco de dados do equipamento). Já os picos na região de 1000 a 1100 cm^{-1} , aparecem devido às ligações SiO , presentes na nanoargila. Espectros similares foram obtidos para a Cloisite® 25A, Figura 41 (b) e seu respectivo masterbatch (a).

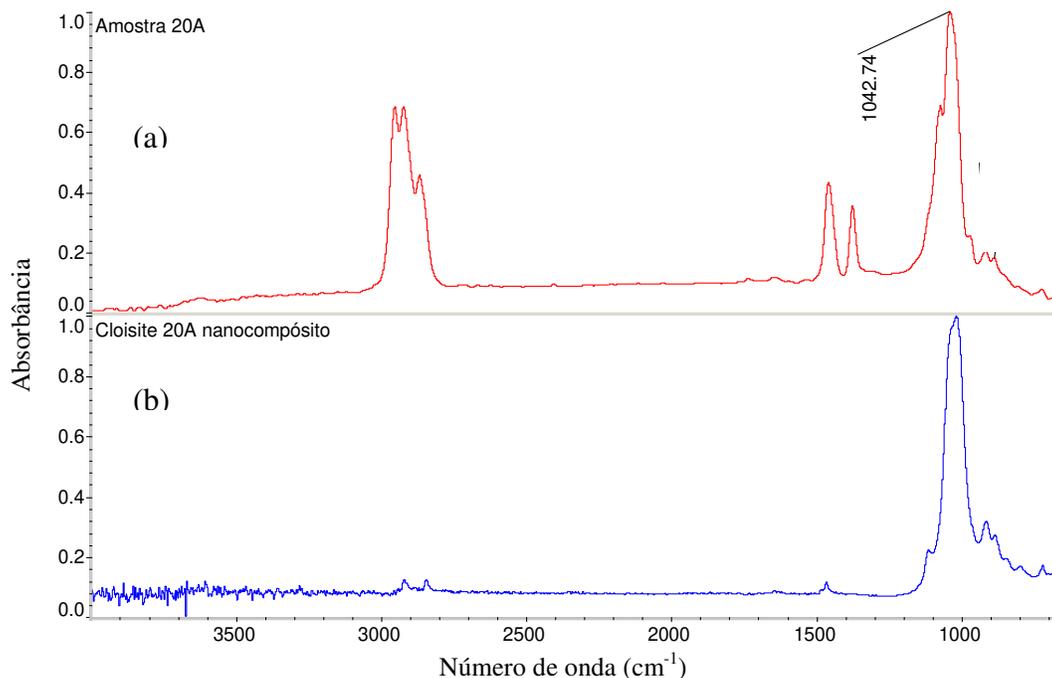


Figura 40 – Espectro no infra-vermelho do *masterbatch* preparado com nanoargila Cloisite® 20A (a) e nanoargila Cloisite® 20A (b).

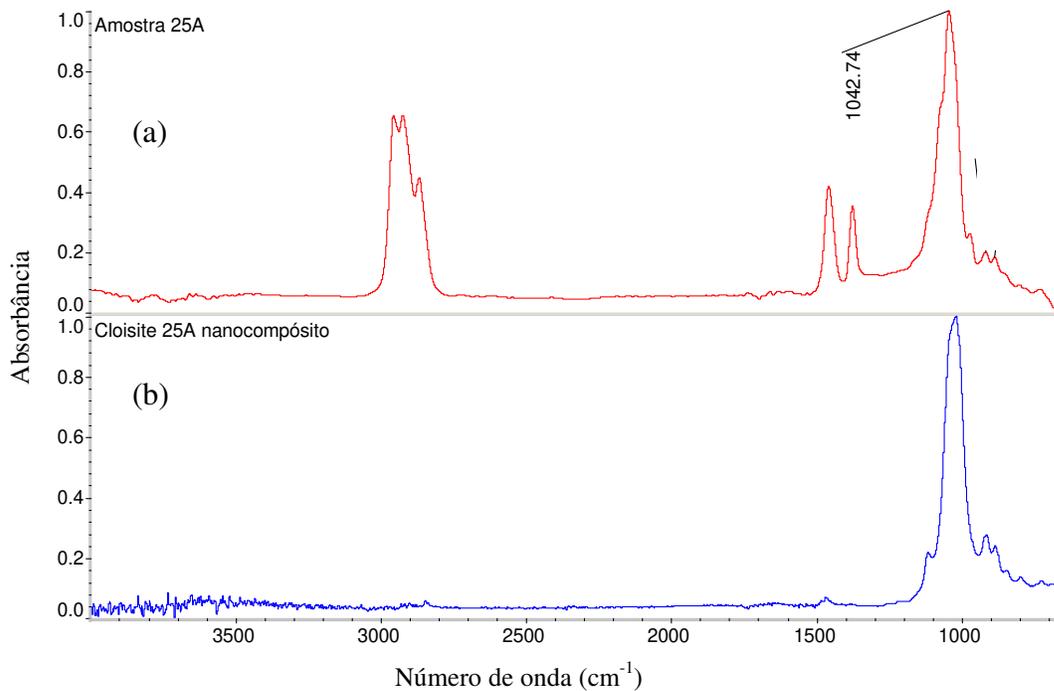


Figura 41 – Espectro no infra-vermelho do *masterbatch* preparado com nanoargila Cloisite® 25A (a) e nanoargila Cloisite® 25A (b).

4.1.2. Análise por termogravimetria (TGA):

Ensaio de TGA realizados nas nanoargilas Cloisite® 20A e 25A podem ser vistos na Figura 42 e Figura 43, respectivamente. A massa da amostra de nanoargila Cloisite® 20A utilizada no teste foi de 10,3580mg e esta apresentou perda de massa de 39,7%, enquanto que para a Cloisite® 25A, utilizou-se uma massa para teste de 10,3470mg e esta apresentou perda de massa de 34,6%. Esta maior perda de massa da nanoargila Cloisite® 20A na faixa de 800° C, já era esperada devido à maior quantidade de gorduras hidrogenadas presentes no modificador orgânico desta nanoargila, apresentando maior massa que as da nanoargila 25A.

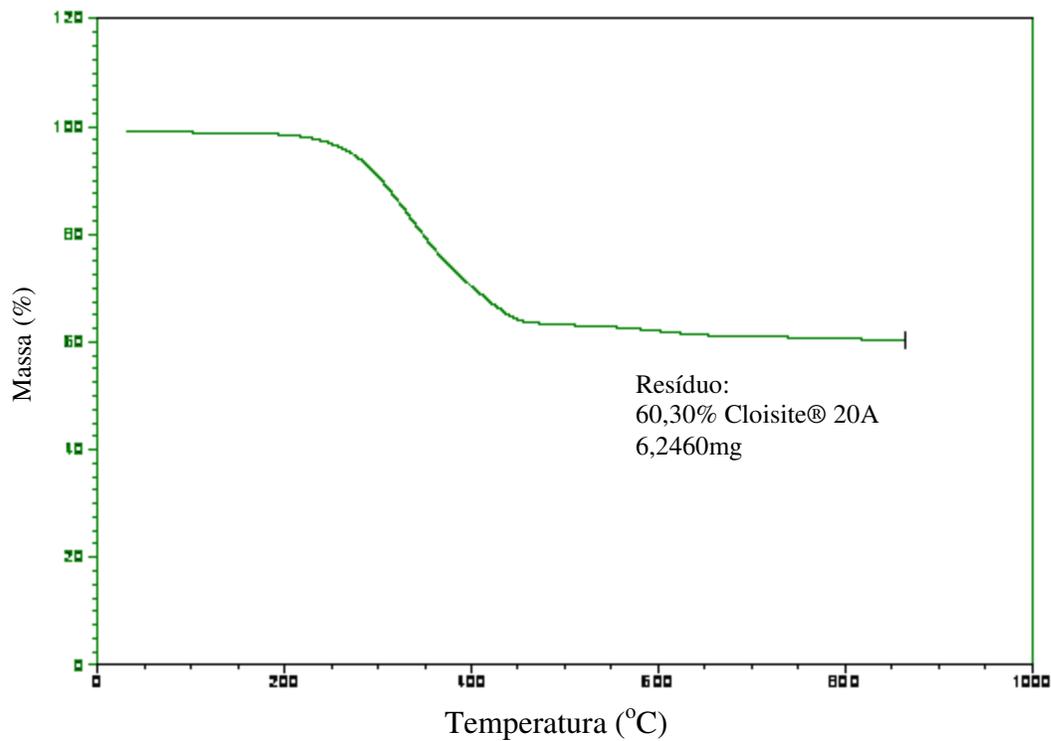


Figura 42 – Termograma da nanoargila Cloisite® 20A

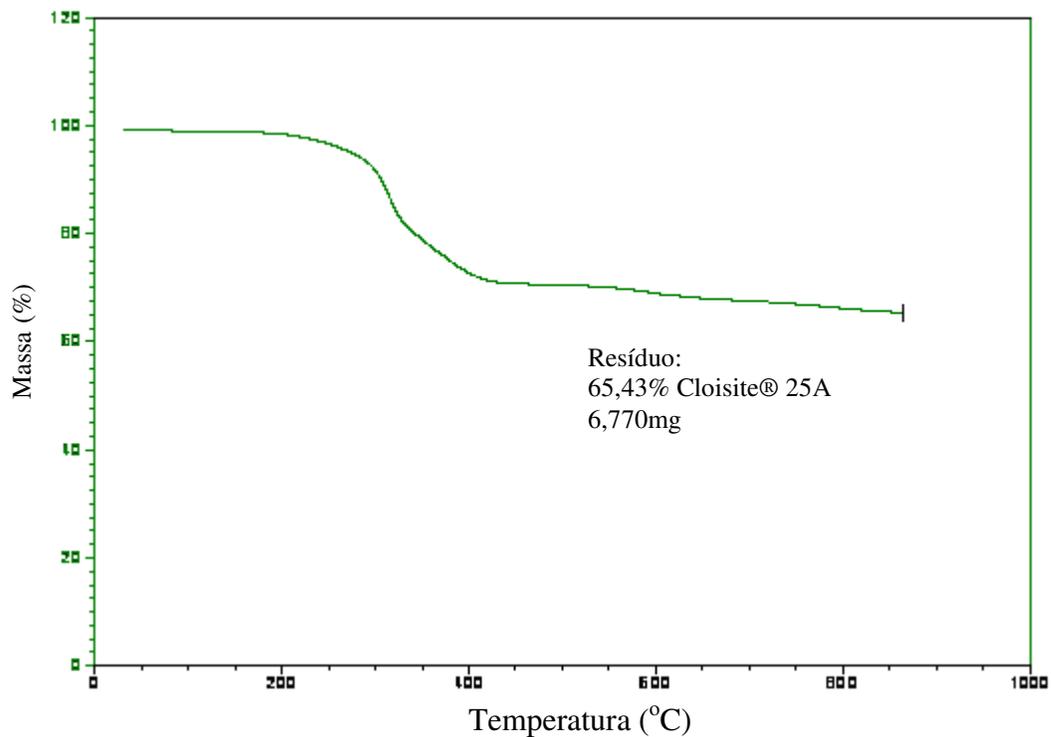


Figura 43 – Termograma da nanoargila Cloisite® 25A

Os termogramas obtidos nos ensaios de TGA, com amostras de *masterbatches* preparados com as nanoargilas Cloisite® 20A e 25A, podem ser

vistos na Figura 44 e Figura 45, respectivamente. No caso do *masterbatch* preparado com a nanoargila Cloisite® 20A, a massa utilizada no ensaio foi de 9,8030mg e observa-se um resíduo inorgânico de 11,4%, o que corresponde a uma perda de massa de 88,6%. Como a nanoargila Cloisite® 20A apresenta uma perda de massa de 39,7% e o resíduo inorgânico restante no *masterbatch* se refere à nanoargila, pode-se então assumir que a concentração real da nanoargila Cloisite® 20A neste *masterbatch* foi de 18,9%, próximo ao valor nominal de 20%. No caso do *masterbatch* preparado com a nanoargila Cloisite® 25A (Figura 45), utilizou-se uma massa de 9,7910mg e nota-se um resíduo inorgânico de 12,5%, ou uma perda de massa de 87,5%. Como a Cloisite® 25A apresenta uma perda de massa de 34,6%, pode-se assumir que a concentração real desta nanoargila no *masterbatch* foi de 19,1%, também muito próximo do valor nominal de 20%.

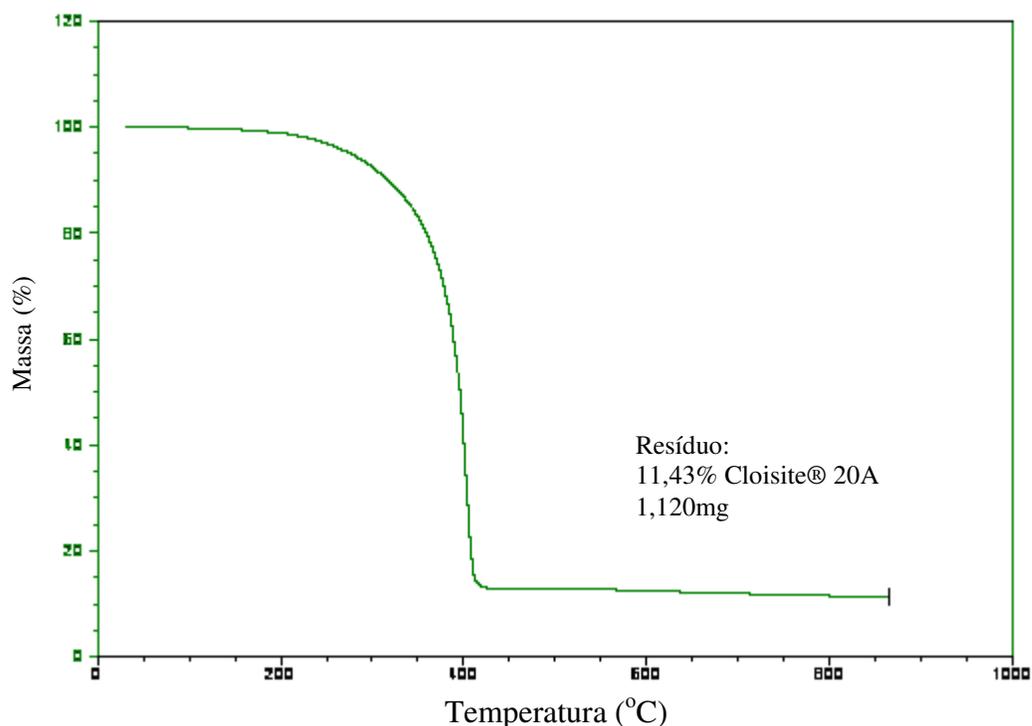


Figura 44 – Termograma do *masterbatch* preparado com a nanoargila Cloisite® 20A

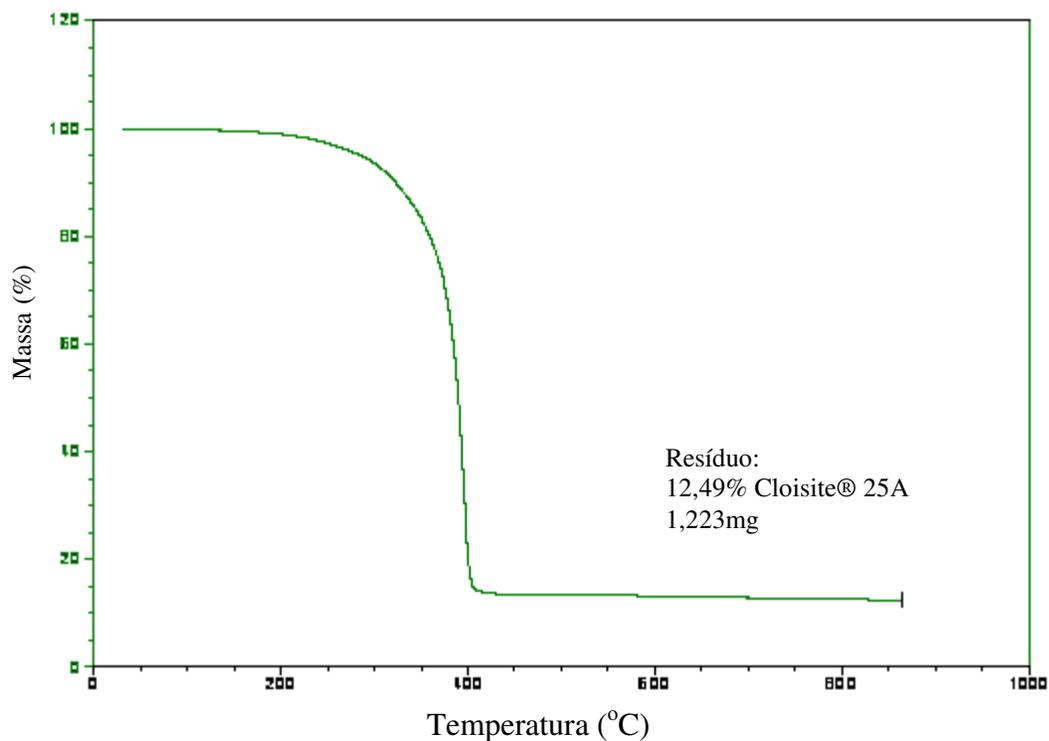


Figura 45 – Termograma do *masterbatch* preparado com nanoargila Cloisite® 25A

4.1.3. Análise por espectroscopia de difração de raios X:

A Figura 46 apresenta os espectros de difração de raios X das nanoargilas Cloisite® 20A e 25A. Nestes espectros, pode ser visto um pico bem definido em $2\theta=3,5^\circ$ para a Cloisite® 20A e em $2\theta=4,6^\circ$ para a Cloisite® 25A . Pela Lei de Bragg ($d = \lambda/2\sin\theta$), a distância entre as camadas de nanoargila são: 25,21 Å para a Cloisite 20A e 19,19 Å para a Cloisite® 25A.

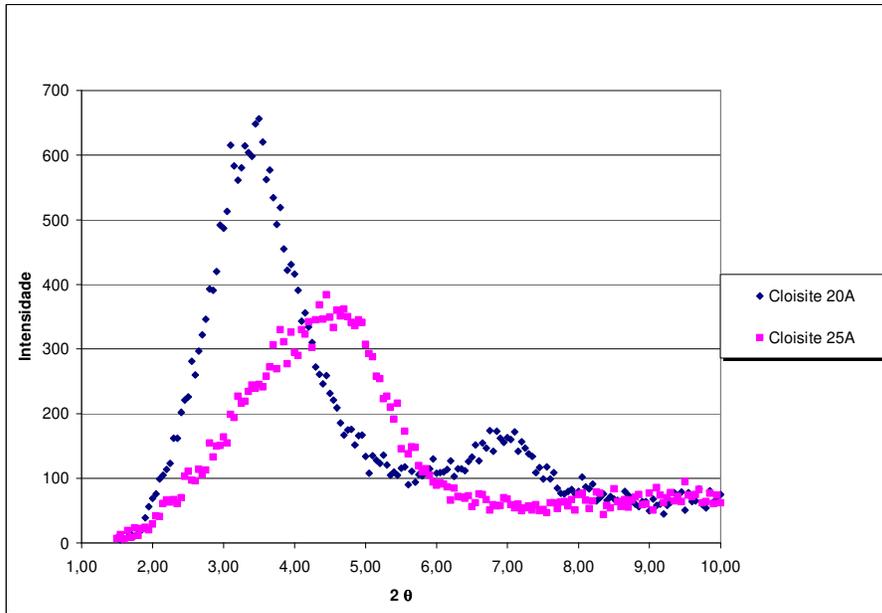


Figura 46 – Espectro de DRX das nanoargilas Cloisite® 20A e 25A

O espectro de DRX do *masterbatch* preparado com a nanoargila Cloisite® 20A pode ser visto na Figura 47. O pico em $2\theta=3,5^\circ$, característico da nanoargila, não é detectado no espectro do *masterbatch*. Isto sugere que provavelmente houve uma esfoliação da nanoargila Cloisite® 20A na resina hidrocarbônica e que um nanocompósito tenha sido obtido, através da dispersão das cadeias de resina entre as camadas da nanoargila [69] . Entretanto, o mesmo fato não foi observado no caso do *masterbatch* preparado com a Cloisite® 25A (Figura 48), pois o pico característico desta nanoargila (em $2\theta=4,6^\circ$) é detectado no espectro do *masterbatch*. Desta forma, é sugerido que a nanoargila Cloisite® 25A não foi esfoliada na resina hidrocarbônica.

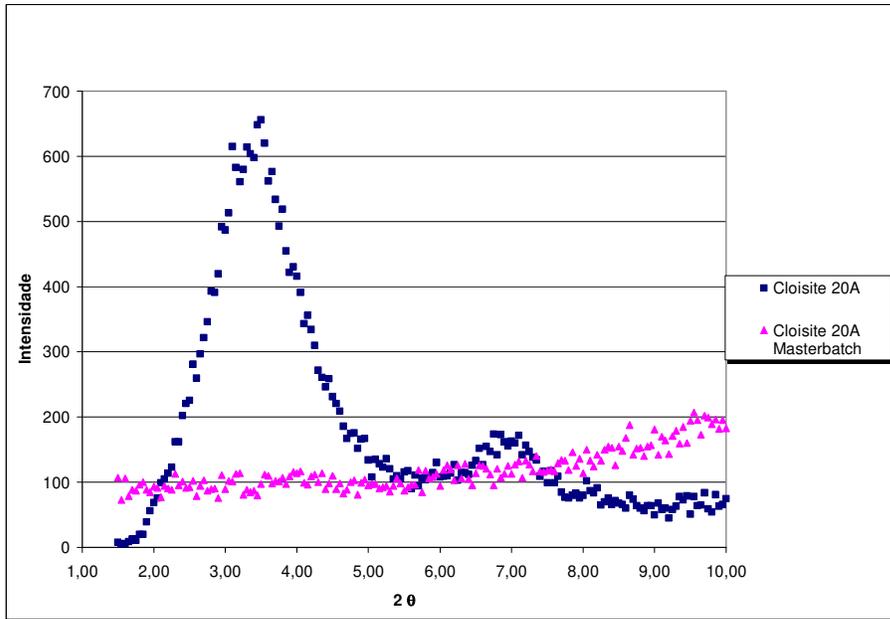


Figura 47 – Espectros de DRX da nanoargila Cloisite® 20A e do *masterbatch* preparado com esta nanoargila.

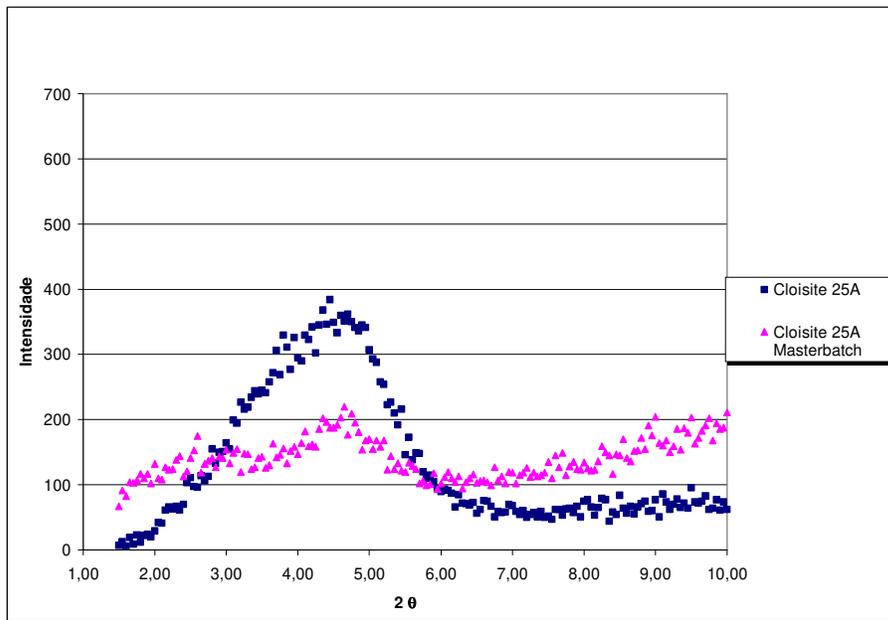


Figura 48 - Espectros de DRX da nanoargila Cloisite® 25A e do *masterbatch* preparado com esta nanoargila.

4.1.4. Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET):

A esfoliação da Cloisite® 20A na resina hidrocarbônica pode também ser sugerida pelas análises realizadas em microscopia eletrônica de transmissão

(MET). Na Figura 49, as linhas escuras nas micrografias com escala de 50nm, são as vistas transversais das camadas individuais de nanoargila.

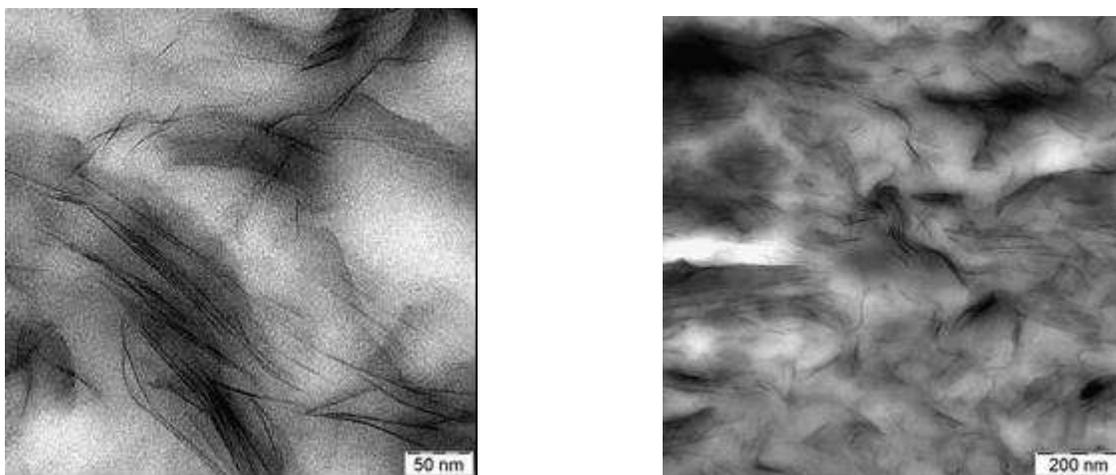


Figura 49 – Micrografias de MET do masterbatch preparado com nanoargila Cloisite® 20A: esquerda – escala de 50nm; direita – escala de 200nm.

Já no caso do *masterbatch* preparado com a Cloisite® 25A, as micrografias com escala de 100nm de MET, apresentam as camadas sobrepostas de nanoargila, mais espessas e aglomeradas que a Cloisite® 20A, indicando que não houve a esfoliação (Figura 50).

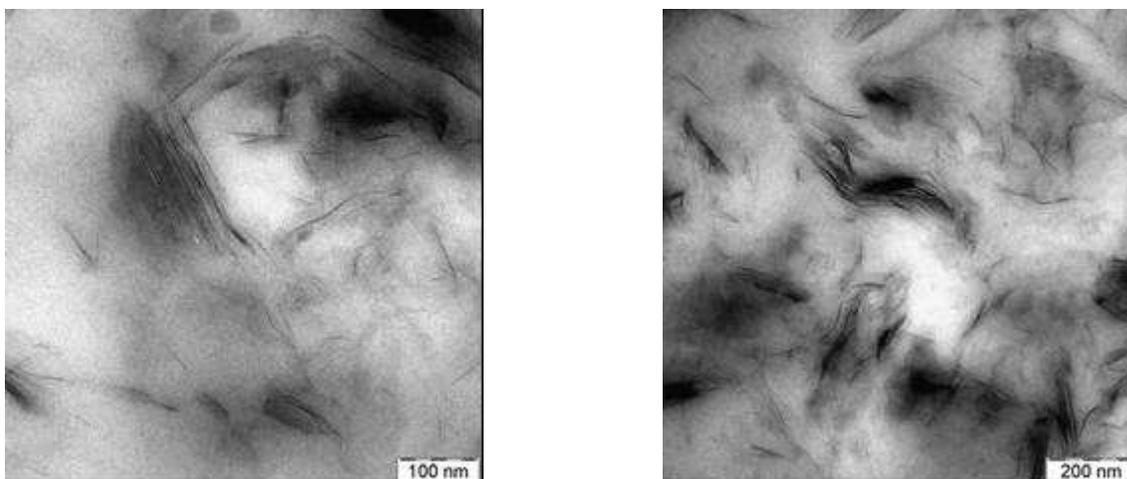


Figura 50 – Micrografias de MET do masterbatch preparado com nanoargila Cloisite® 25A: esquerda – escala de 100nm; direita – escala de 200nm.

Assim, tanto as análises de DRX como as de MET sugerem que houve uma esfoliação da nanoargila Cloisite® 20A na resina hidrocarbônica, gerando um nanocompósito, sendo que o mesmo não ocorreu no caso da nanoargila Cloisite® 25A. Isto pode ser explicado devido à nanoargila Cloisite® 20A ser mais organofílica que a Cloisite® 25A, resultando numa melhor afinidade química e interagindo então mais facilmente com a resina hidrocarbônica.

4.2. Caracterização térmica, estrutural e morfológica dos compostos adesivos de SIS

4.2.1. Análise das concentrações de nanoargilas nos adesivos:

Foram preparadas quatro formulações de compostos adesivos a base de SIS, pelo processo *hot melt*: adesivo com Cloisite® 20A nas concentrações de 5phr (20A-5) e 10phr (20A-10) e adesivo com Cloisite® 25A nas concentrações de 5phr (25A-5) e 10phr (25A-10).

A Figura 51 mostra o termograma para o composto adesivo 20A-5. Neste ensaio a massa de amostra utilizada foi de 11,240mg e no termograma observa-se uma perda de massa de 98,21%, (resíduo de 1,79%), como a nanoargila Cloisite® 20A tem uma perda de massa de 39,70%, tem-se então que a concentração real de nanoargila neste adesivo é de 2,50% (sendo a concentração nominal de 2,42% - Tabela XII).

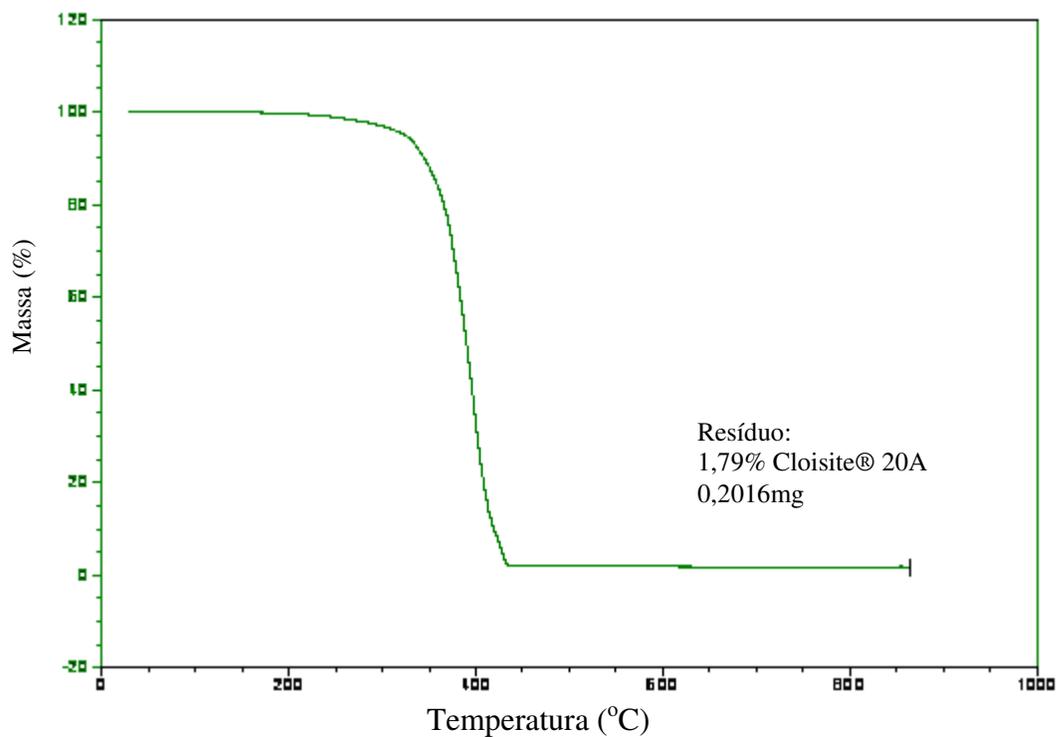


Figura 51 – Termograma do composto adesivo 20A-5.

Já para o composto adesivo 20A-10 (Figura 52), utilizou-se uma massa de 11,2060mg para realização do ensaio e foi obtida uma perda de massa de 96,67% (resíduo de 3,33%), considerando-se a perda de massa da nanoargila Cloisite® 20A, a concentração real da nanoargila neste adesivo é de 4,65% (sendo a concentração nominal de 4,72% - Tabela XII).

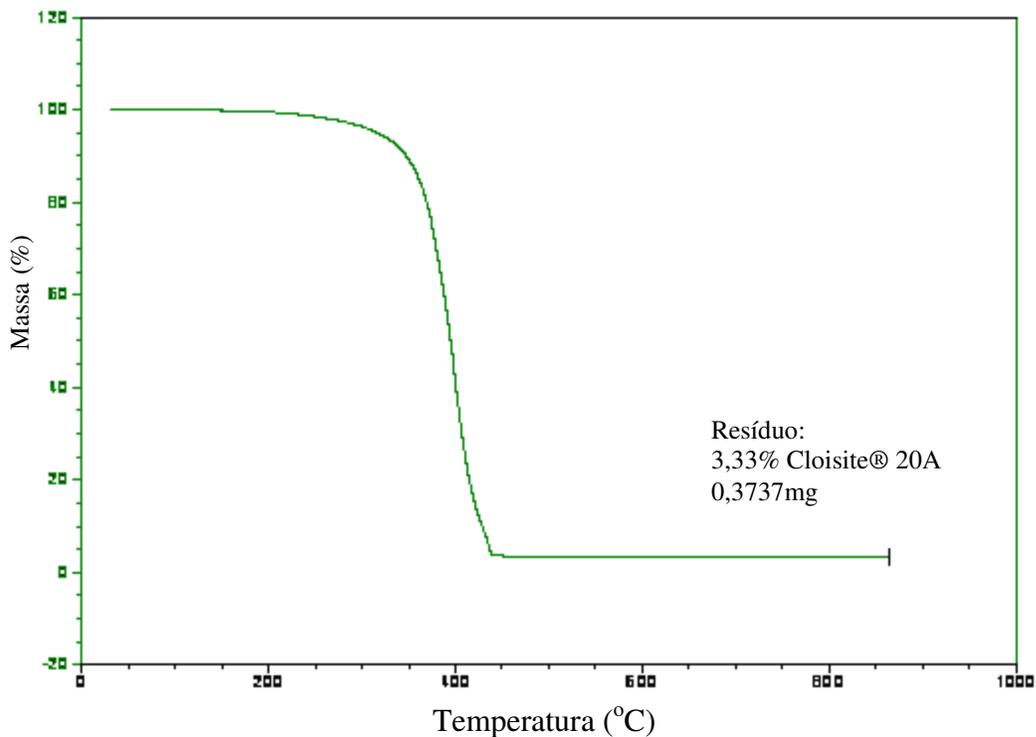


Figura 52 – Termograma do composto adesivo 20A-10.

Na Figura 53 pode ser visto o termograma do composto adesivo 25A-5. Para este composto, a massa utilizada no ensaio foi de 11,2370mg e a perda de massa foi de 98,10% pois o resíduo obtido foi de 1,90%. Considerando-se a perda de massa da nanoargila Cloisite® 25A, a concentração real desta nanoargila no adesivo foi de 2,56%, sendo a concentração nominal de 2,42%.

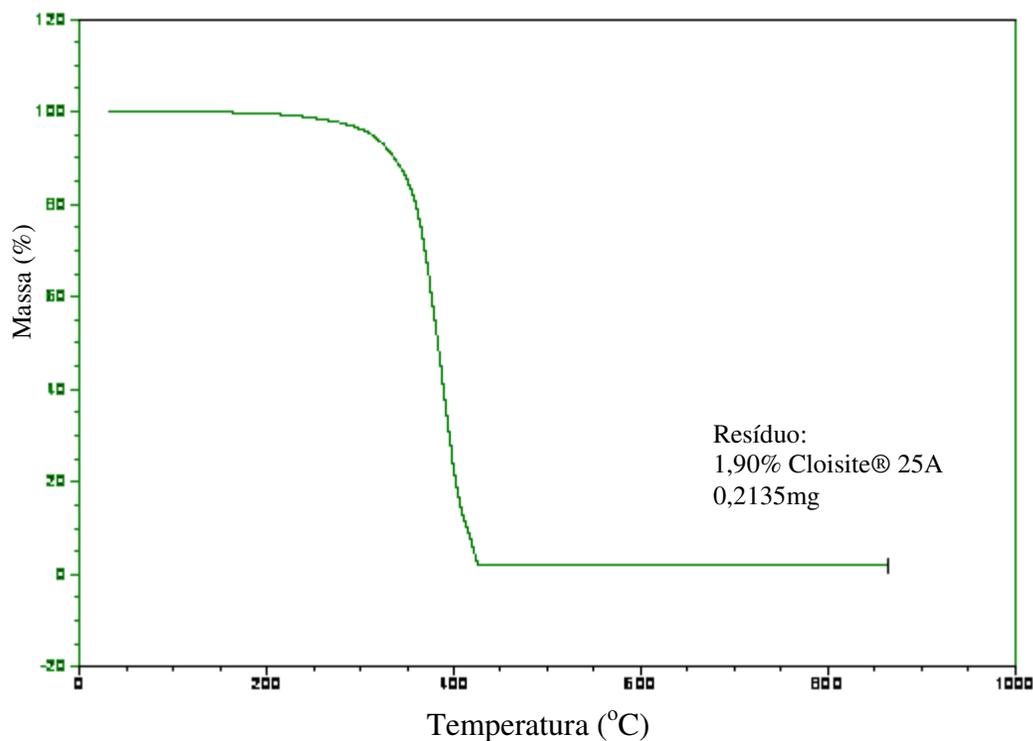


Figura 53 – Termograma do composto adesivo 25A-5.

Para o composto adesivo 25A-10, o termograma pode ser visto na Figura 54. Neste caso, foi utilizada uma massa de 11,2370mg para o ensaio e uma perda de massa de 96,59% foi obtida (resíduo de 3,41%). Assim, a concentração real da nanoargila neste adesivo é de 4,59%, sendo a concentração nominal de 4,72%.

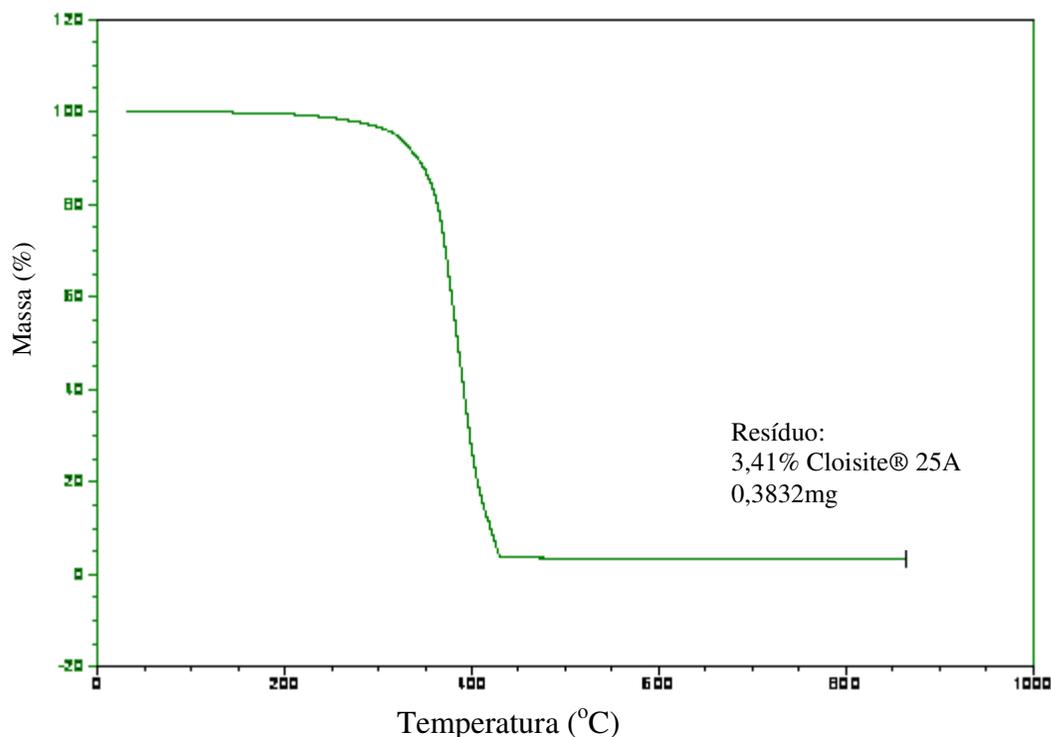


Figura 54 – Termograma do composto adesivo 25A-10.

Verifica-se portanto que as concentrações experimentais obtidas nos compostos adesivos foram muito próximas dos valores nominais, demonstrando um bom controle do processo. Estes resultados são apresentados na Tabela XV.

Tabela XV – Concentrações reais e nominais em massa dos compostos PSA.

Adesivo	Concentração Real (%)	Concentração nominal (%)	Erro
20A-5	2,50	2,42	3,31%
20A-10	4,65	4,72	-1,48%
25A-5	2,56	2,42	5,79%
25A-10	4,59	4,72	-2,75%

4.2.2. Análise Estrutural por difração de raios X (DRX):

Na Figura 55 podem ser vistos os espectros de DRX dos compostos adesivos preparados com a nanoargila Cloisite® 20A e do composto adesivo referência. Como já observado no *masterbatch* preparado com esta nanoargila, não é detectado nenhum pico característico da nanoargila Cloisite® 20A, em

$2\theta=3,5^\circ$ mas, para a amostra 20A-5, há um pico de baixa intensidade em $2,5^\circ$, sugerindo-se portanto que uma esfoliação da Cloisite® 20A tenha ocorrido no composto de SIS.

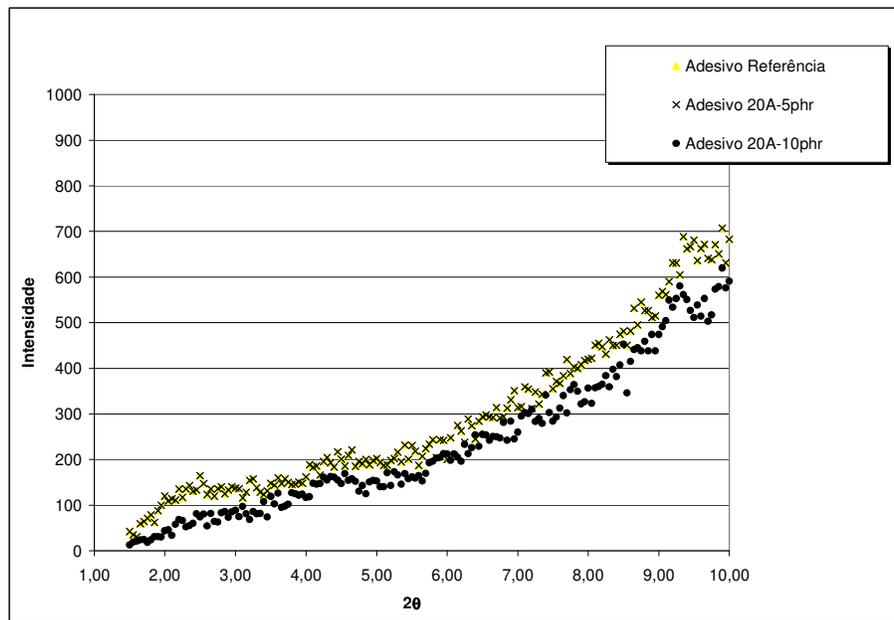


Figura 55 – Espectros de DRX dos compostos adesivos preparados com nanoargila Cloisite® 20A e composto adesivo referência.

Os espectros de DRX para os compostos adesivos preparados com a nanoargila Cloisite® 25A e composto adesivo referência podem ser vistos na Figura 56. Para estes compostos adesivos também não foi detectado nenhum pico referente à nanoargila Cloisite® 25A (em $4,6^\circ$), mas detectou-se um pico de baixa intensidade em $2\theta=2,5^\circ$ para a amostra 25A-10, sugerindo-se portanto a esfoliação da Cloisite® 25A no composto de SIS.

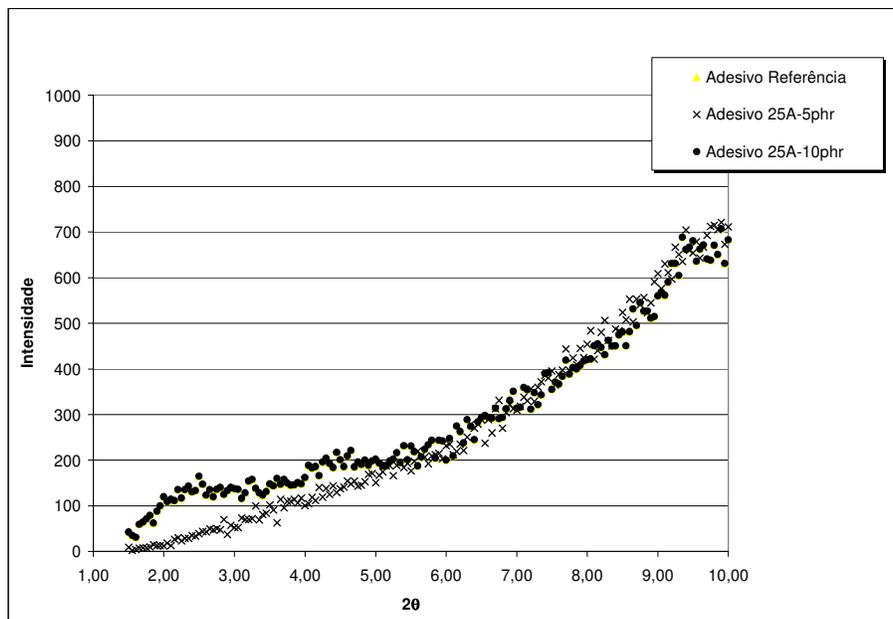


Figura 56 - Espectros de DRX dos compostos adesivos preparados com nanoargila Cloisite® 25A e composto adesivo referência.

Entretanto, como os resultados de DRX das amostras analisadas são considerados apenas preliminares, por não mostrar a distribuição morfológica das camadas de silicato, análises de MET foram também realizadas nos adesivos [70].

4.2.3. Análise Morfológica dos compostos adesivos por MET:

A Figura 57 apresenta as micrografias MET para os compostos adesivos 20A-5 (a) e 20A-10 (b) e a Figura 58, as micrografias para os compostos adesivos 25A-5 (a) e 25A-10 (b). Pode-se notar uma melhor esfoliação no composto adesivo preparado com a Cloisite® 20A na concentração de 10phr, comparativamente a outras amostras, variando a concentração ou tipo de argila. Neste caso, notam-se muitas camadas simples de nanoargilas, ou multicamadas empilhadas, mas também finas. Nos demais compostos, notam-se empilhamentos mais espessos das camadas das nanoargilas.

A melhor afinidade química entre o silicato modificado da Cloisite® 20A e os componentes do adesivo está contribuindo para a intercalação das cadeias poliméricas por difusão direta. Isto ocorre pois esta nanoargila possui o dobro de

ramificações longas de gordura hidrogenada no seu modificador orgânico, tornando-a mais organofílica que a Cloisite® 25A.

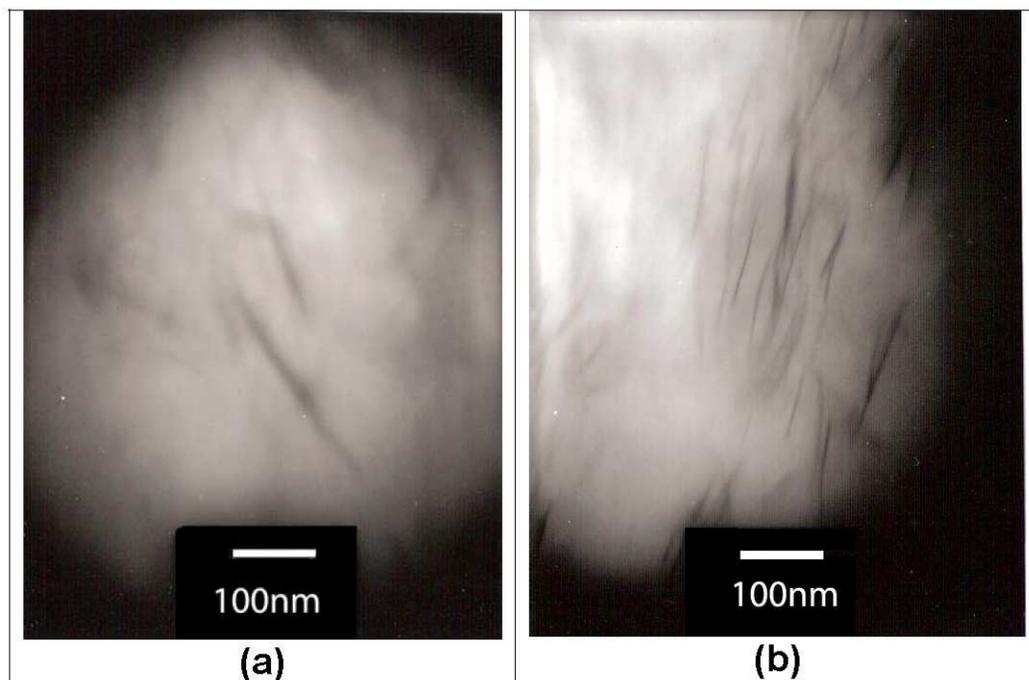


Figura 57 – Micrografia MET de adesivos com Cloisite® 20A: (a) 5phr; (b) 10phr.

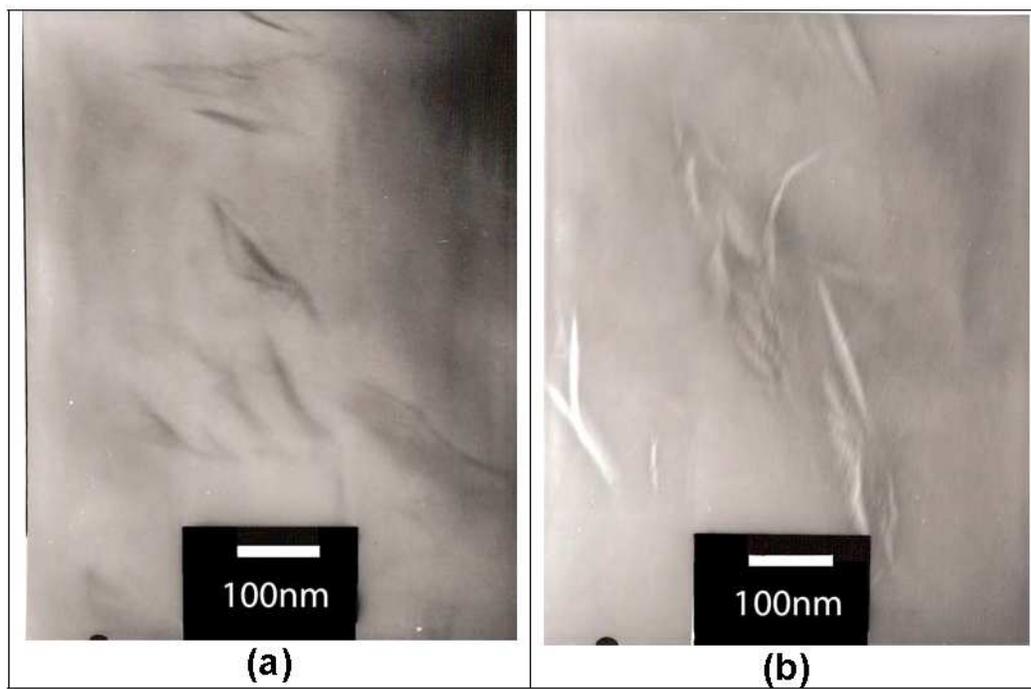


Figura 58 - Micrografia MET de adesivos com Cloisite® 25A: (a) 5phr; (b) 10phr.

4.2.4. Análise das propriedades dinâmico-mecânicas dos compostos adesivos (DMTA)

A fim de caracterizar as propriedades viscoelásticas dos adesivos, foram realizados ensaios de DMTA no modo de cisalhamento. Os resultados do módulo de armazenamento G' em função da temperatura podem ser visualizados na Figura 59.

Na região elástica, região de baixas temperaturas, os compostos adesivos referência e os compostos adesivos preparados com Cloisite® 25A apresentaram módulo elástico ou de armazenamento, superior aos adesivos preparados com Cloisite® 20A.

Com o aumento da temperatura são observados módulos de menor valor para os compostos preparados com a Cloisite® 20A, este fato pode estar relacionado com o efeito plastificante das nanoargilas esfoliadas nestes adesivos quando o comportamento viscoso é governante. Com a maior dispersão da argila tem-se uma maior área superficial de contato da argila com o composto adesivo, gerando o efeito plastificante. Estes dados coincidem com as análises de DRX e MET, que sugerem a melhor esfoliação da Cloisite® 20A quando comparada à Cloisite® 25A. Nota-se também que estes compostos preparados com a Cloisite® 20A apresentam uma queda mais acentuada do módulo em função da temperatura, após o platô do módulo G' , comparando-se com os compostos preparados com a Cloisite® 25A. Isto parece indicar que as nanoargilas Cloisite® 20A, tendo melhor afinidade química com a resina hidrocarbônica (visto nas análises de DRX e MET dos *masterbatches*), provavelmente estariam plastificando estes compostos adesivos, com uma diferença de temperatura de cerca de 40° C abaixo das temperaturas verificadas para os compostos preparados com a Cloisite® 25A, para os mesmos módulos G' .

Wagener et al. [71] sugerem um método de análise para esfoliação de nanoargilas em PBT, utilizando reometria com geometria de placas paralelas. Neste estudo foi verificada a diminuição da viscosidade gerada nos nanocompósitos PBT / argila, devido à esfoliação da nanoargila. Lotti [72]

apresenta também a correlação entre propriedades reológicas e o nível de esfoliação de nanocompósitos, sugerindo que o expoente n das leis das potências ($\eta = A\omega^n$, onde η =viscosidade, A =constante, ω = freqüência, n = expoente de pseudoplasticidade) pode ser um indicativo do grau de esfoliação e delaminação de nanocompósitos. Quanto mais próximo de 1 está o valor de n , maior o grau de dispersão do nanocompósito, indicando um maior grau de orientação da argila sob fluxo. Assim, o comportamento pseudoplástico acentuado tem sido atribuído a uma característica típica de nanocompósitos verdadeiramente nanodispersos.

Observa-se então, pela Figura 59, um comportamento diferenciado dos módulos G' obtidos com os adesivos preparados com a nanoargila Cloisite® 20A, sugerindo a formação de nanocompósitos.

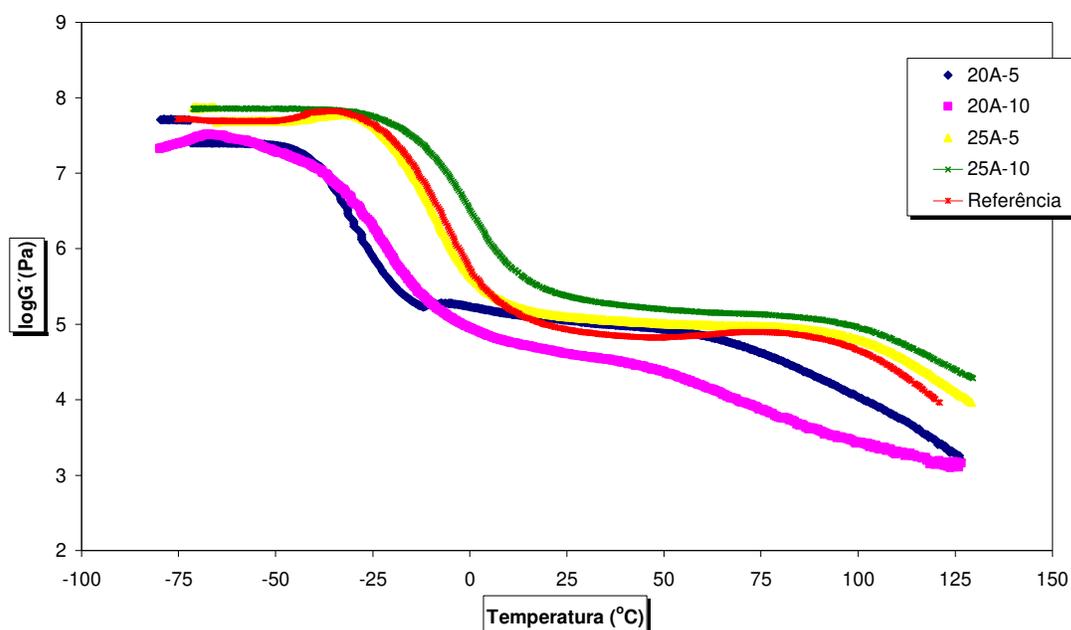


Figura 59 – Módulo de armazenamento em função da temperatura para os compostos adesivos.

Como já mencionado na seção 3.2.3, durante a preparação das amostras para ensaio de DMTA foram obtidas variações nas espessuras das amostras. Por isso, o ensaio com a amostra referência foi realizado em duplicata e não foram verificadas variações significativas nestas amostras, validando assim, a metodologia utilizada (Figura 60).

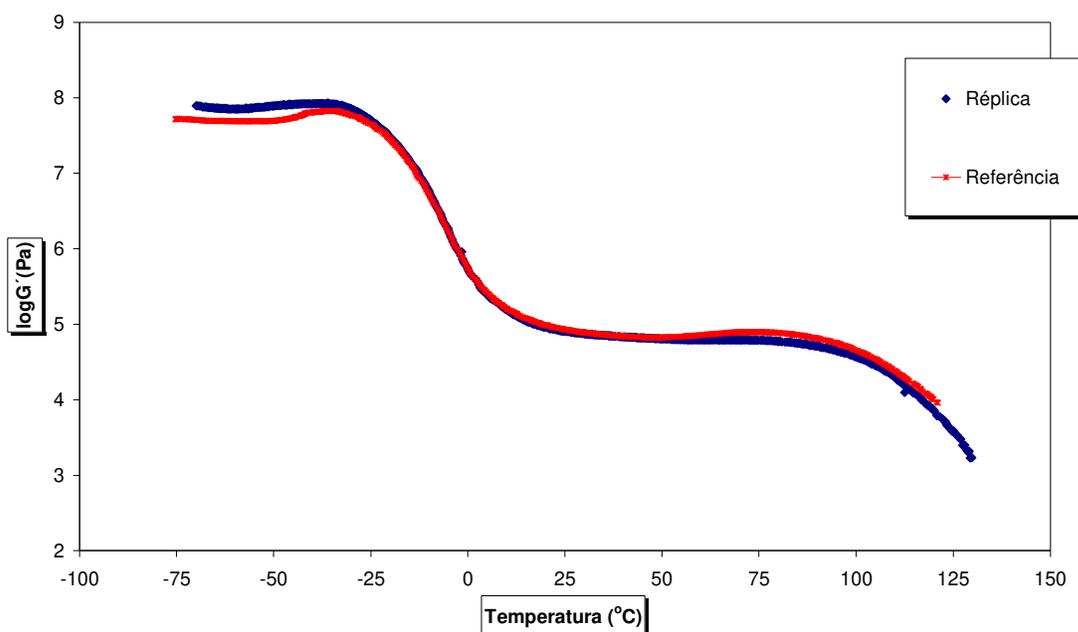


Figura 60 – Módulo de Armazenamento G' em função da temperatura para o composto adesivo referência e réplica.

Segundo a literatura [6], valores típicos de G' para PSAs na temperatura de 25°C estão na faixa de 5×10^4 a 2×10^5 Pa. Assim, apenas os adesivos com concentração de 10phr de nanoargilas apresentaram resultados fora desta faixa, à temperatura ambiente. O adesivo 20A-10 apresentou menor módulo e o 25A-10, maior módulo (Tabela XVI).

Tabela XVI – Resultados de G' e T_g dos compostos adesivos.

Amostra	25°C		Tg (°C)
	Log G' (Pa)	G' (Pa)	DMTA
Referência	4,93	8,5E+04	0,2
20A - 5	5,00	1,0E+05	-24,5
20A - 10	4,60	4,0E+04	-18,2
25 A - 5	5,10	1,3E+05	-2,5
25 A - 10	5,38	2,4E+05	7,2

Analisando-se os resultados de $\tan\delta$ obtidos (Figura 61), nota-se que a T_g dos compostos adesivos preparados com a Cloisite® 20A apresentaram valores

menores que o adesivo referência e os preparados com a Cloisite® 25A, indicando a maior interação da Cloisite® 20A com o composto adesivo. Esta redução na Tg pode ter sido ocasionada pelo aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas, proveniente da esfoliação das nanoargilas em lamelas individuais ou da ordem nanométrica, levando ao afastamento das cadeias poliméricas. Por outro lado, o composto adesivo com a nanoargila Cloisite® 25A tem um comportamento semelhante ao composto adesivo de referência, indicando que a incorporação desta nanoargila no adesivo não tem efeito significativo no módulo de cisalhamento, sugerindo nenhuma interação com o composto adesivo ou com a resina hidrocarbônica.

Observando-se também a altura dos picos, nota-se que o pico do adesivo referência é o mais alto e que esta altura diminui com o aumento da concentração da nanorgila, pois nestes casos diminui-se a quantidade de material da matriz, aumentando-se a influência da argila.

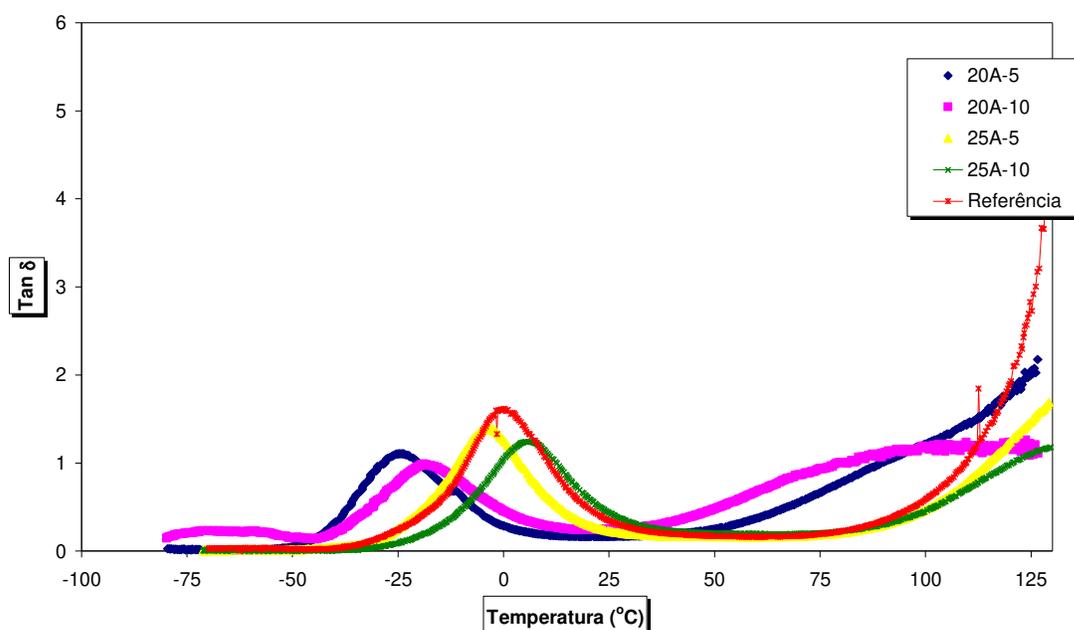


Figura 61 – Tan δ em função da temperatura para os adesivos.

4.2.5. Análise das propriedades adesivas

4.2.5.1. Peel

Ensaio de *peel* a 180° sobre placa de aço, foram realizados nas fitas adesivas cobertas com os compostos adesivos referência, adesivo com Cloisite® 20A e com Cloisite® 25A. As amostras foram testadas em triplicata e os resultados destes ensaios podem ser vistos na Figura 62 (gráfico *boxplot* de variáveis e seus níveis).

Para o peel a 180° tem-se que [6]:

$$P = wt_a\sigma_0 / 2E \quad (12)$$

Onde:

P = força *peel*

w = largura da fita

t_a = espessura do adesivo

σ₀ = resistência à tração do adesivo

E = módulo elástico

Portanto, com o aumento do módulo elástico ocorre uma redução do *peel*.

Estes dados se correlacionam com os dados de DMTA obtidos, pois à temperatura ambiente, os valores do módulo G' estão próximos para os adesivos referência, 20A-5, 25A-5 e 25A-10, assim como os dados de *peel* ao aço. O adesivo 20A-10, por sua vez, apresenta um menor módulo G' e correspondente maior *peel* ao aço. Isto pode ser explicado pois um aumento do módulo reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo a adesão medida pelo *peel* [6].

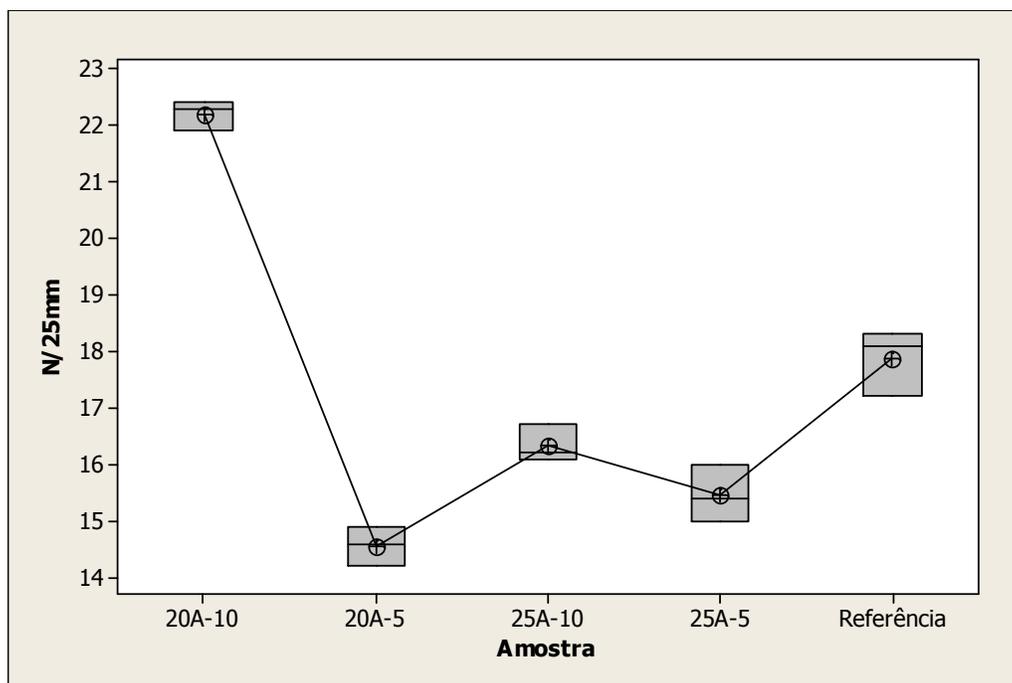


Figura 62 – Resultados de *peel* ao aço para os compostos adesivos.

Com os mesmos compostos adesivos, foram realizados ensaios de *peel* sobre o vidro, também com ângulo de 180°. Estes resultados podem ser visualizados na Figura 63.

Como observado nos resultados de *peel* ao aço, os resultados obtidos com os adesivos referência, 20A-5, 25A-5 e 25A-10 foram bem próximos, porém para o adesivo 20A-10 obteve-se um resultado inverso, uma redução no *peel* ao vidro.

Dae-Jun et al. [73] estudaram o efeito de diferentes substratos como aço e vidro na força *peel* de adesivos preparados com SIS. Nestes estudos, aço e vidro foram classificados como substratos de alta adesão. Entretanto, nos resultados apresentados na Figura 63, para o adesivo 20A-10 houve uma grande redução no *peel*. Isto pode ser explicado porque alguns substratos polares, como o vidro, quando expostos ao ar, adsorvem camadas de umidade em sua superfície e neste caso, o adesivo deve ainda molhar e solubilizar estas camadas superficiais. Esta molhabilidade é facilitada se o adesivo possuir grupos polares em sua composição. Sendo a nanoargila Cloisite® 20A mais hidrofóbica que a Cloisite® 25A, um aumento da concentração desta no adesivo, poderia ser a causa de uma redução do *peel* ao vidro [74].

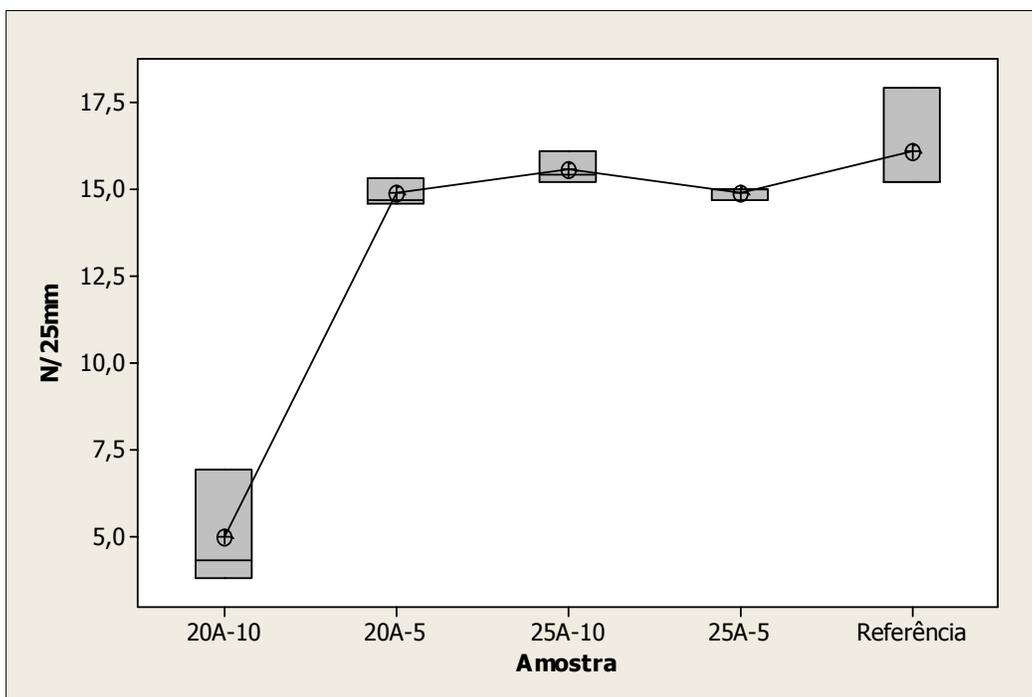


Figura 63 – Resultados de *peel* ao vidro para os compostos adesivos.

Com os resultados obtidos de *peel* ao vidro e ao aço foi realizada análise fatorial, para se estudar os efeitos do tipo de argila e da concentração destas, na resposta *peel*. Como a variável tipo de argila é uma variável discreta, foi utilizada uma correlação entre o número de carbonos dos modificadores orgânicos destas argilas, para transformar a variável tipo de argila numa variável contínua. Assim é possível construir um modelo matemático para explicar o comportamento do *peel* em função destas duas variáveis. Como a Cloisite® 20A apresenta duas ramificações com gorduras hidrogenadas com o seguinte número de carbonos: ~65% C18; ~30% C16; ~5% C14, esta nanoargila possui então, em média, duas ramificações com 17,2 carbonos. O fator tipo de argila para a Cloisite® 20A assumido na análise fatorial foi então de 1 ($1 = 17,2 / 17,2$). Assumiu-se o mesmo raciocínio para a Cloisite® 25A e como esta nanoargila possui uma ramificação de 17,2 carbonos e outra de 8 carbonos, seu fator tipo de argila obtido foi então de 0,465 ($0,465 = 8 / 17,2$).

Realizando-se a análise fatorial com nível de confiança de 90% e com os fatores: tipo de argila e concentração, ambos foram significativos para explicar o comportamento do *peel* ao aço (Anexo A) e ao vidro (Anexo B), bem como a

interação entre eles, gerando então os seguintes modelos matemáticos para estas respostas:

$$P(\text{aço}) = 21,26 - 14,33a - b + 2,53ab \quad (R^2 = 98,98\%) \quad (13)$$

$$P(\text{vidro}) = 5,11 + 19,62a + 1,96b - 3,94ab \quad (R^2 = 97,33\%) \quad (14)$$

Onde:

P = Peel (N/25mm)

a = tipo de argila

b = concentração de argila (phr)

Observa-se também que o valor de R^2 para os modelos obtidos foram elevados, justificando a validade dos mesmos. Abaixo, são apresentados estes modelos graficamente (Figura 64 e Figura 65 – *peel* ao aço e Figura 66 e Figura 67 – *peel* ao vidro):

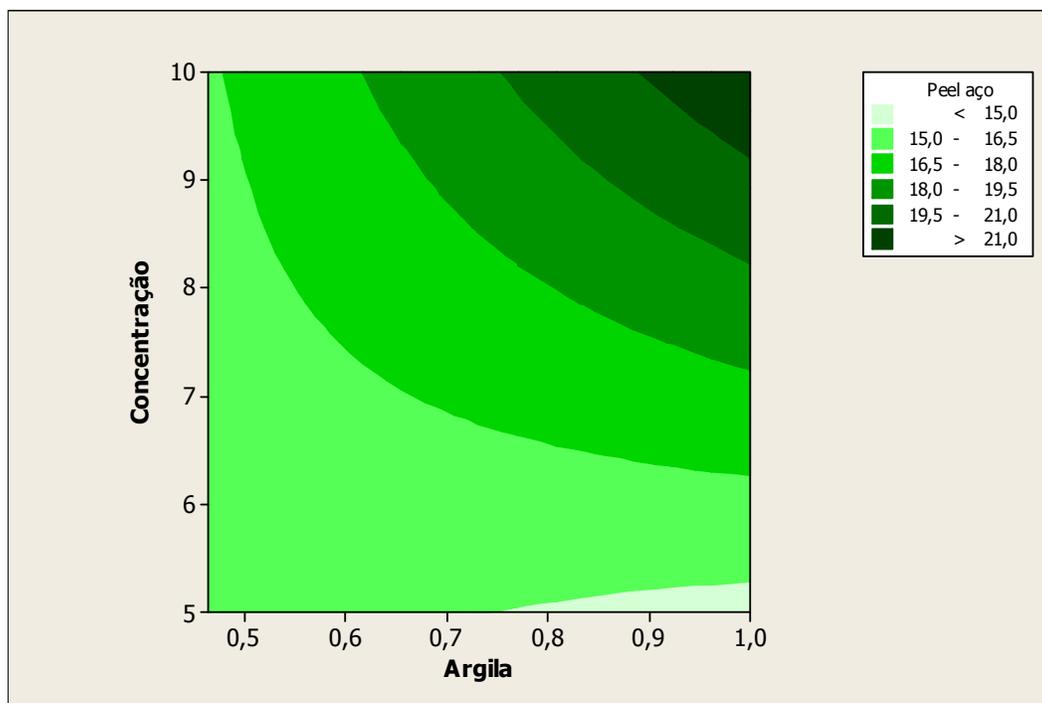


Figura 64 – Curva de contorno para *peel* ao aço.

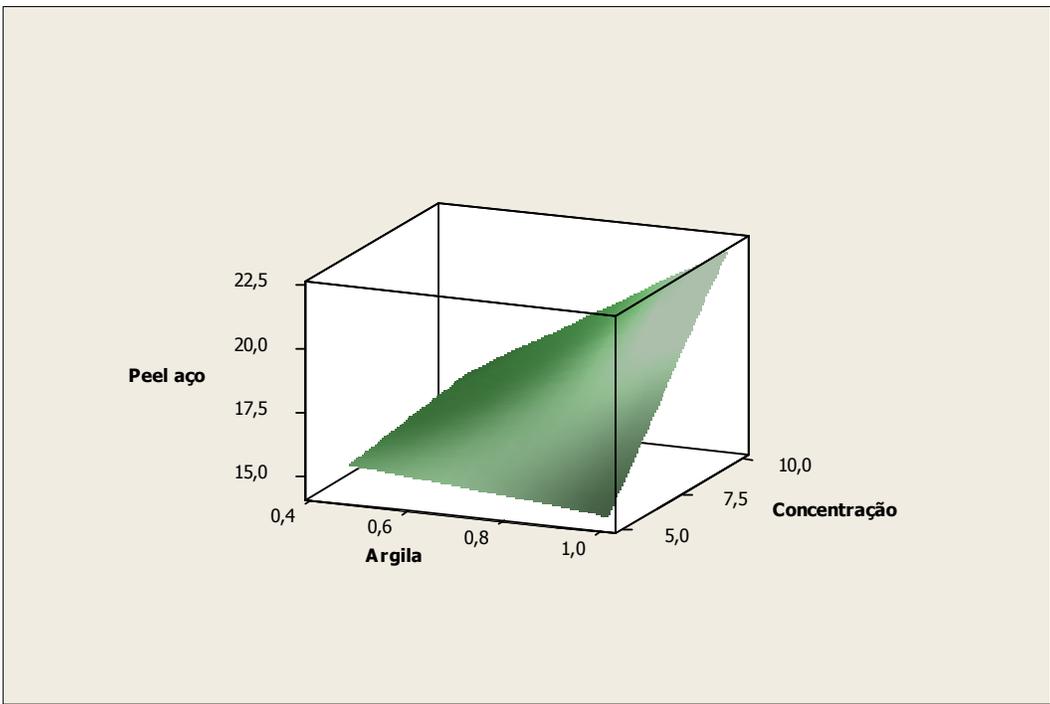


Figura 65 – Gráfico de superfície para *peel* ao aço.

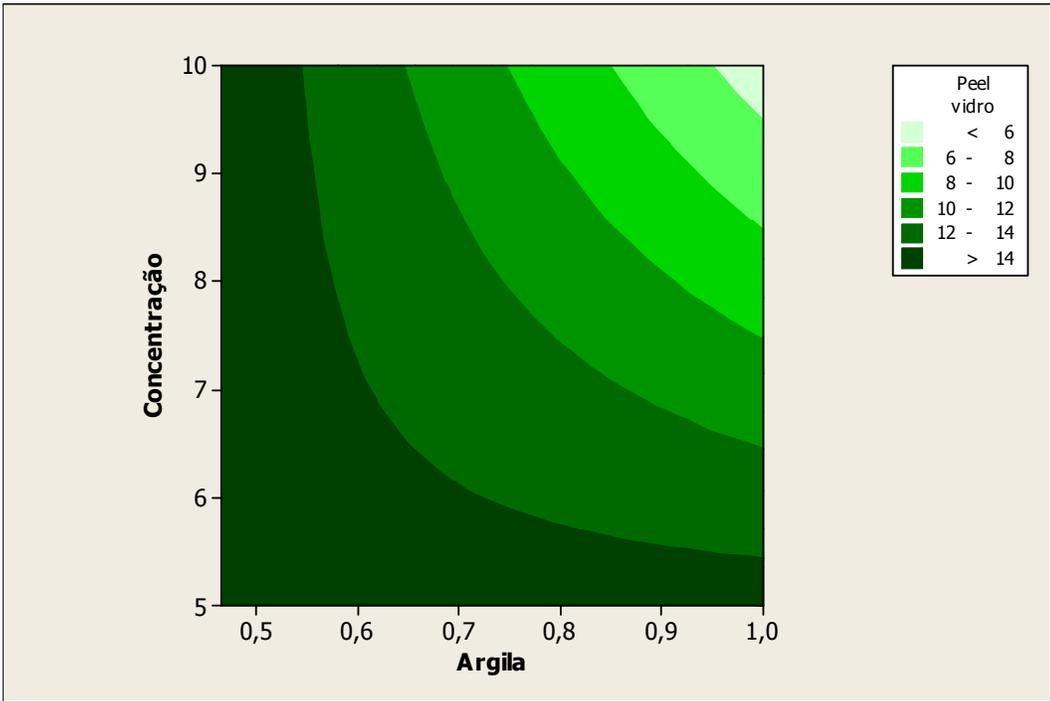


Figura 66 – Curva de contorno para *peel* ao vidro.

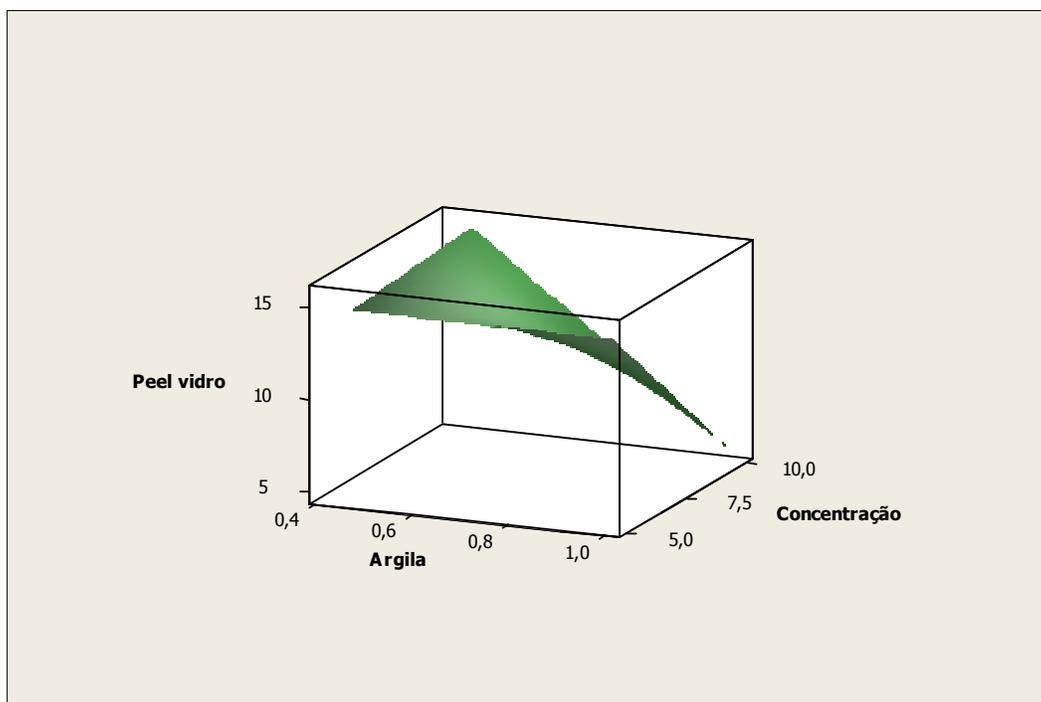


Figura 67 – Gráfico de superfície para *peel* ao vidro.

Nota-se então que para o *peel* ao aço, o aumento da concentração de nanoargila leva a um aumento do *peel* e que quanto mais organofílica é a argila, maior o *peel*. Nesta propriedade nota-se também que o efeito da interação entre tipo de nanoargila e concentração desta leva a um aumento de *peel* (coeficiente positivo para $a*b$). No caso do *peel* ao vidro, um comportamento oposto é observado. Um aumento da concentração de nanoargila leva a uma redução do *peel* e quanto mais organofílica é esta argila, menor é o *peel*. A interação aqui também tem o efeito oposto do *peel* ao aço, pois apresenta coeficiente negativo, reduzindo o *peel* ao vidro.

4.2.5.2. Tack

Resultados de ensaio de Loop tack podem ser vistos na Figura 68 (amostras em triplicata):

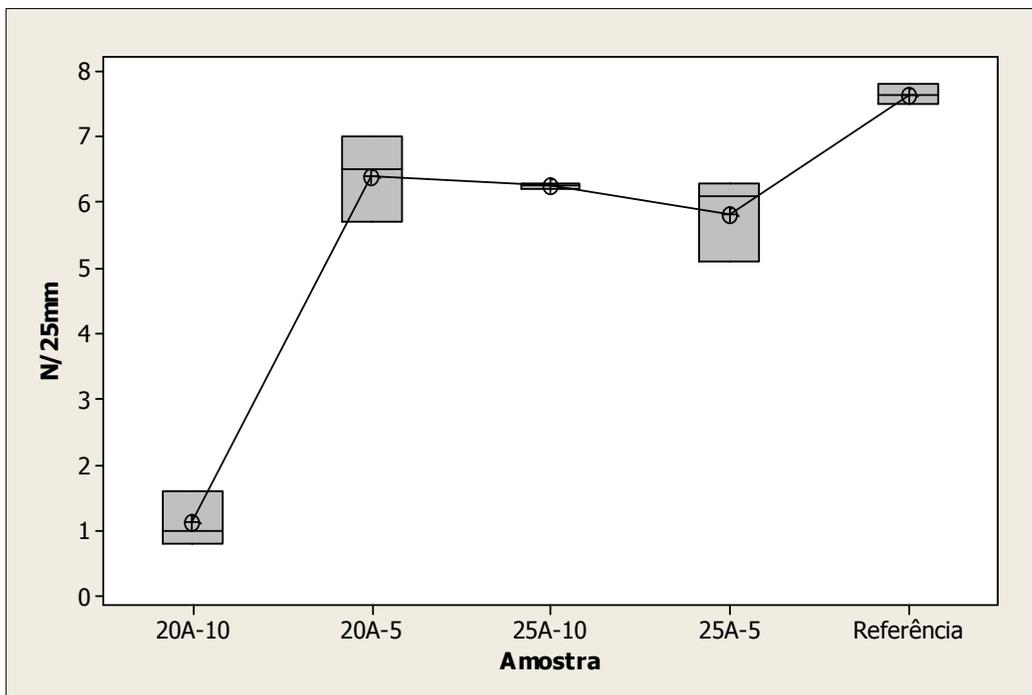


Figura 68 – Resultados de Loop Tack para os compostos adesivos.

Como esperado, a adição de aditivos inorgânicos (como argilas) nos adesivos provocou uma diminuição do tack [6] e novamente um comportamento mais discordante foi observado para o adesivo 20A-10. Esta diminuição mais acentuada do *tack* para o adesivo 20A-10 se correlaciona com os dados de DMTA e *peel* obtidos, pois uma maior esfoliação da argila em maior concentração neste adesivo levou a uma redução mais significativa do *tack*.

Utilizando-se as mesmas considerações feitas para análise fatorial do *peel*, foi realizada a análise fatorial do *loop tack*. Neste caso, todos os fatores (tipo de argila, concentração e interação entre estes fatores) também foram significativos para explicação da resposta *loop tack* (Anexo C). O modelo matemático é então dado por:

$$LT = 0,02 + 11,65a + 1,07b - 2,12ab \quad (R^2 = 96,56\%) \quad (15)$$

Onde:

LT = *loop tack* (N/25mm)

E sua representação gráfica pode ser vista na Figura 69 e na Figura 70:

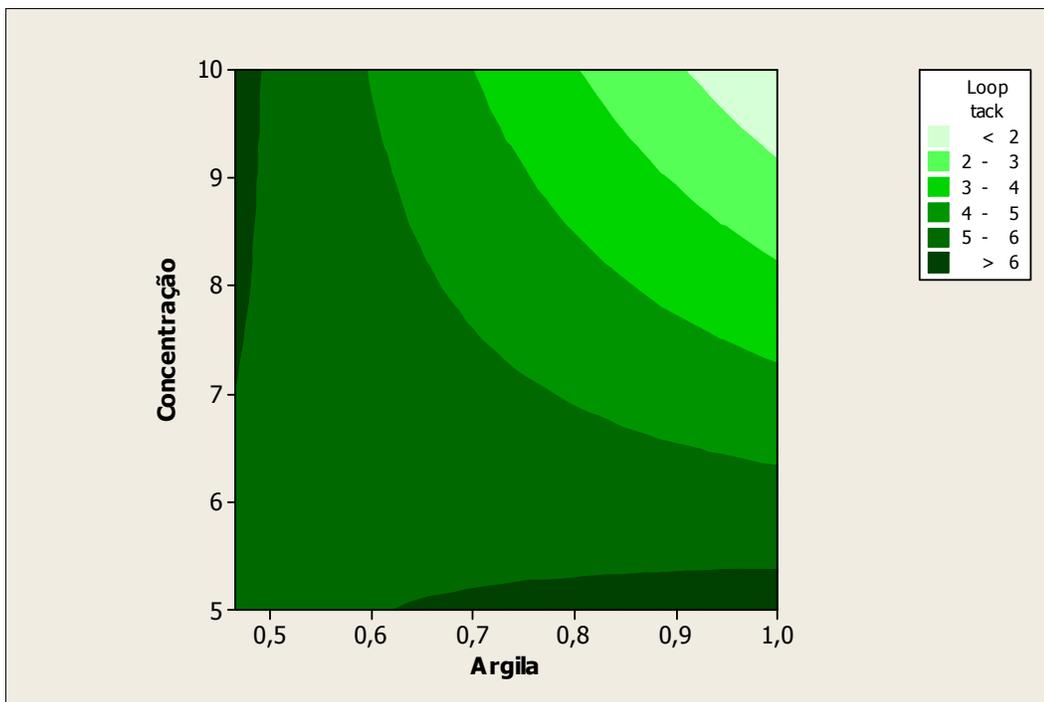


Figura 69 – Curva de contorno para Loop Tack.

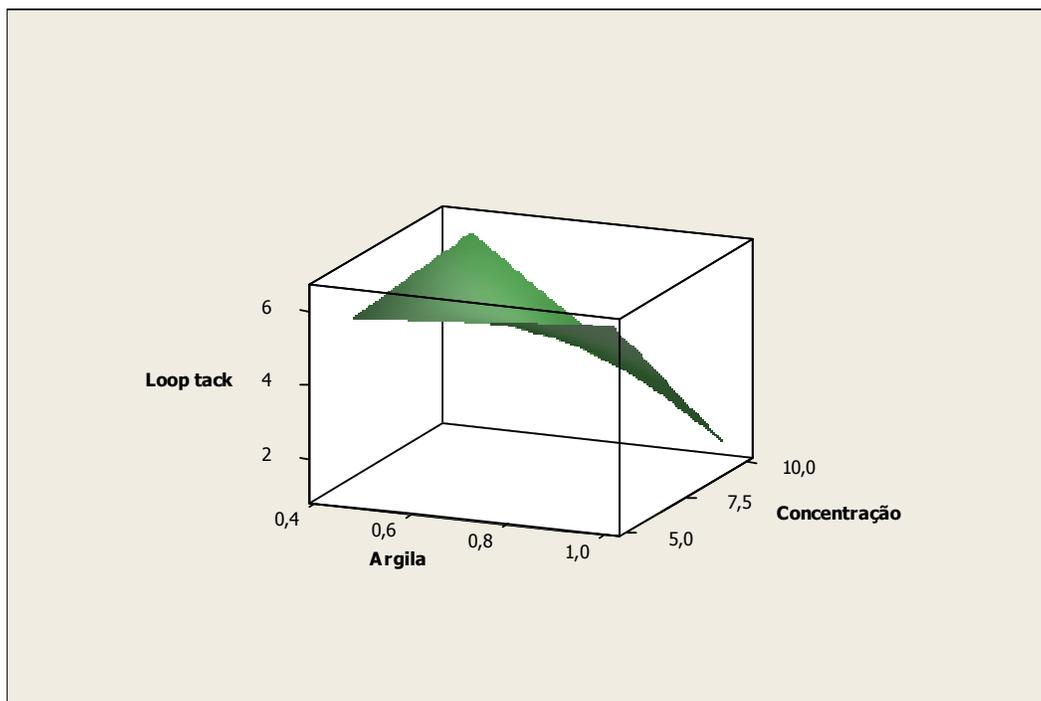


Figura 70 – Gráfico de superfície para *loop tack*.

Nota-se neste caso que quanto mais organofílica é a nanoargila e quanto maior sua concentração, menor é o loop tack. A interação entre os fatores tipo de

nanoargila e concentração apresentou efeito negativo (coeficiente negativo) levando a uma redução de *loop tack*.

4.2.5.3. Shear

Resultados de resistência ao *shear* à temperatura ambiente foram realizados nas fitas adesivas preparadas (amostras em triplicata) e os testes foram finalizados após as fitas suportarem uma massa de 1,00Kg (ou carga de 10N) por um tempo máximo de 4000 min. Todos os adesivos suportaram este teste. O interessante seria realizar o teste até o descolamento total da fita da placa de aço, porém por falta de disponibilidade do equipamento por um período de tempo maior, o ensaio foi finalizado em 4000 min. Em trabalhos futuros estes testes devem ser repetidos até o descolamento espontâneo da fita da placa de aço.

A Figura 71 apresenta os resultados de resistência ao *shear* para uma temperatura de 70°C e a Figura 72, para uma temperatura de 93°C. Com exceção do adesivo 20A-10, as nanoargilas provocaram um aumento da resistência ao *shear* com temperatura. Este aumento de resistência ao *shear* é ainda mais evidenciado para a temperatura de 93°C e adesivo 20A-5.

Novamente, os dados obtidos pelo ensaio DMTA foram relevantes para justificar o desempenho dos adesivos na resistência ao *shear*. Os adesivos preparados com a Cloisite® 20A, que apresentaram melhor esfoliação, apresentaram os comportamentos mais destoantes do adesivo referência. O adesivo 20A-5 apresentou uma melhora significativa na resistência ao *shear* (principalmente à 93°C). Pela Figura 59, este adesivo apresentou também um valor de módulo intermediário na faixa de temperatura de 70 a 93°C, sugerindo que um módulo ótimo tenha sido obtido para este adesivo, pois geralmente o aumento do módulo leva a uma maior resistência ao *shear* (maior coesão), mas um módulo muito elevado leva a uma baixa molhabilidade do adesivo no substrato. Para o adesivo 20A-10, foram obtidos resultados muito inferiores de resistência ao *shear* e também resultados inferiores de módulo. Como já discutido anteriormente, os valores inferiores de módulo se referem ao efeito plastificante das nanoargilas esfoliadas, gerando uma redução de viscosidade neste adesivo e conseqüente redução do módulo e resistência ao *shear*.

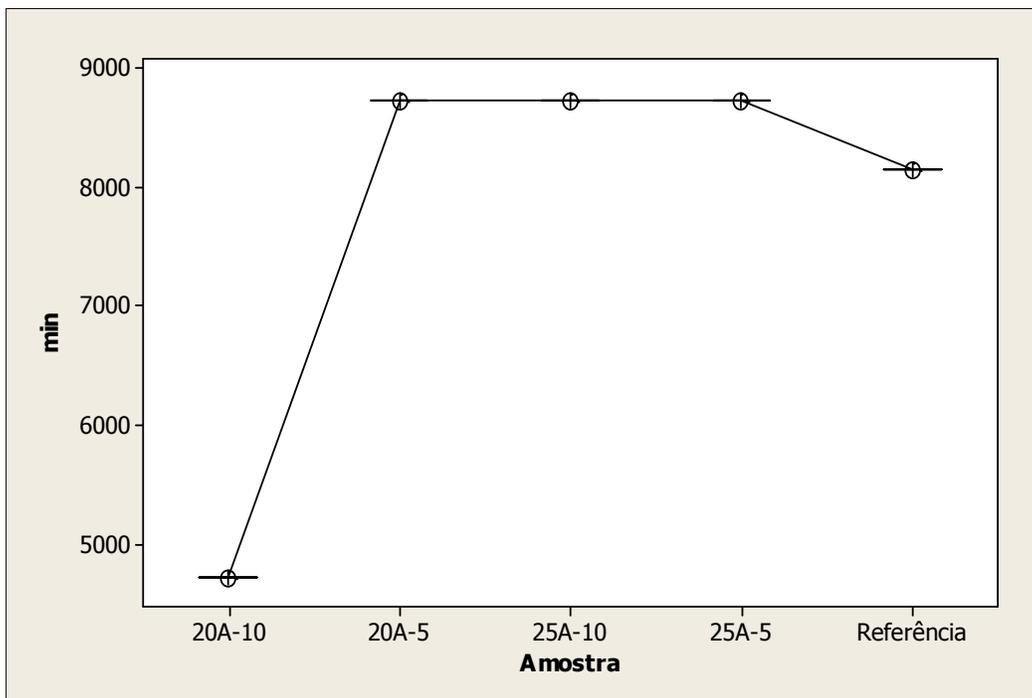


Figura 71 – Resultados de *Shear* à 70°C para os compostos adesivos.

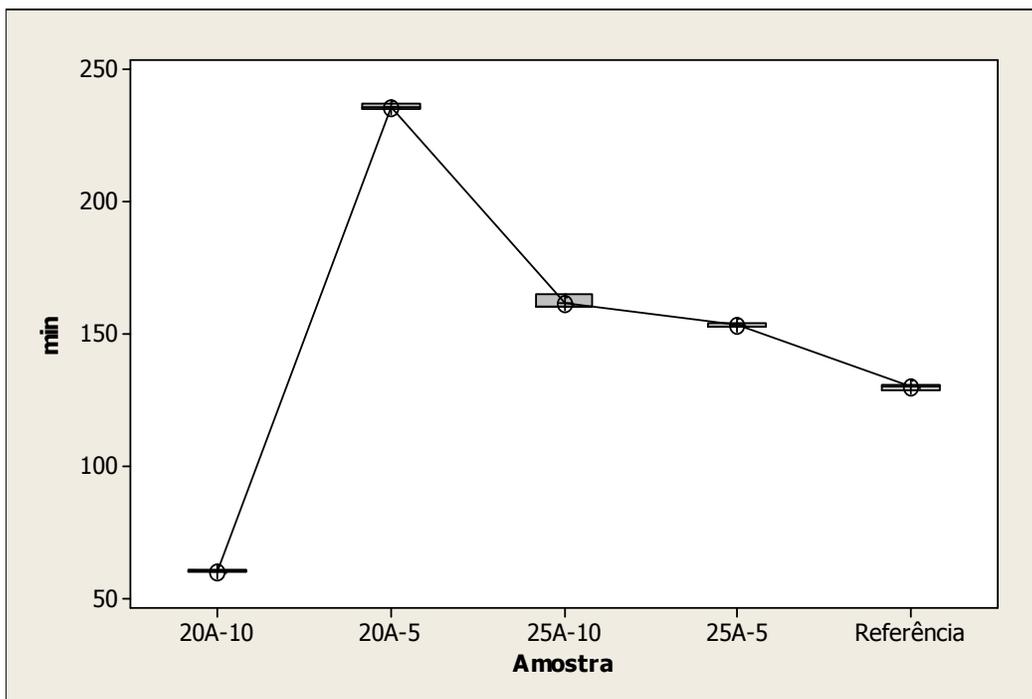


Figura 72 – Resultados de *Shear* à 93°C para os compostos adesivos.

Realizando-se a análise fatorial para o *shear* à 70° C e 93° C, obteve-se também resultados de que os fatores tipo de argila, contração e interação entre estes fatores foram significativos para a explicação das respostas de *shear* à 70°

C e 93° C, com 90% de nível de confiança (Anexos D e E). Os modelos matemáticos podem ser então dados por:

$$S70 = 5237,99 + 7504,67a + 697,94b - 1500,81ab \quad (R^2=100\%) \quad (16)$$

$$S93 = -86,78 + 498,44a + 33,65b - 68,79ab \quad (R^2 = 99,96\%) \quad (17)$$

Onde:

S70 = *Shear* à 70° C (min)

S93 = *Shear* à 93° C (min)

Os modelos matemáticos podem ser vistos graficamente na

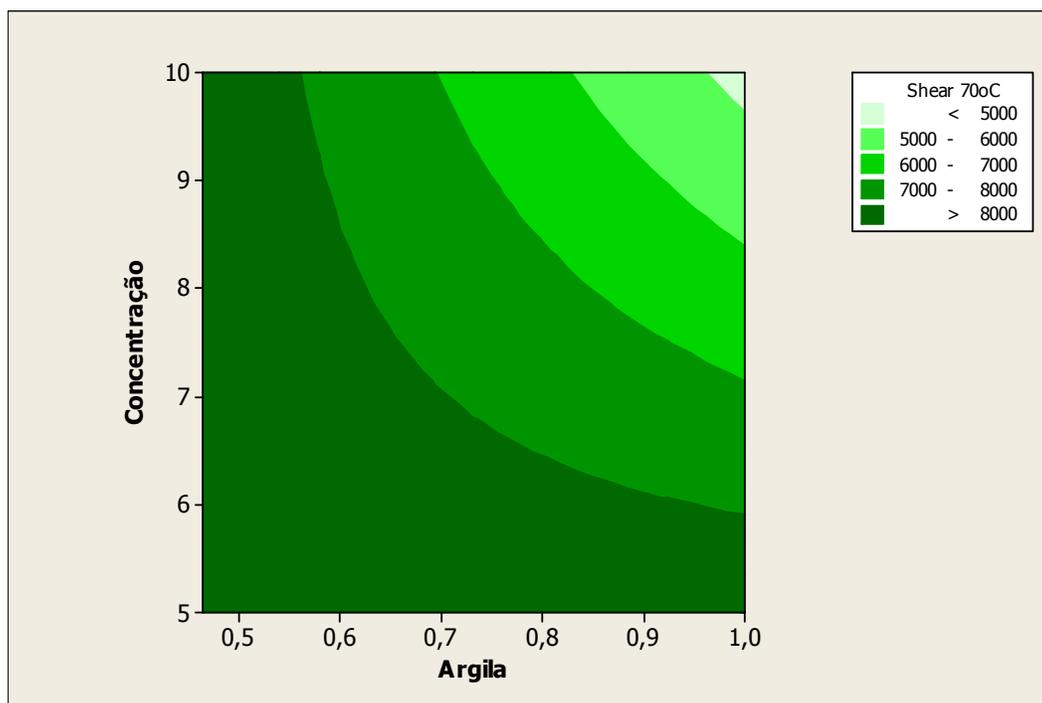


Figura 73 – Curva de contorno para *Shear* 70° C.

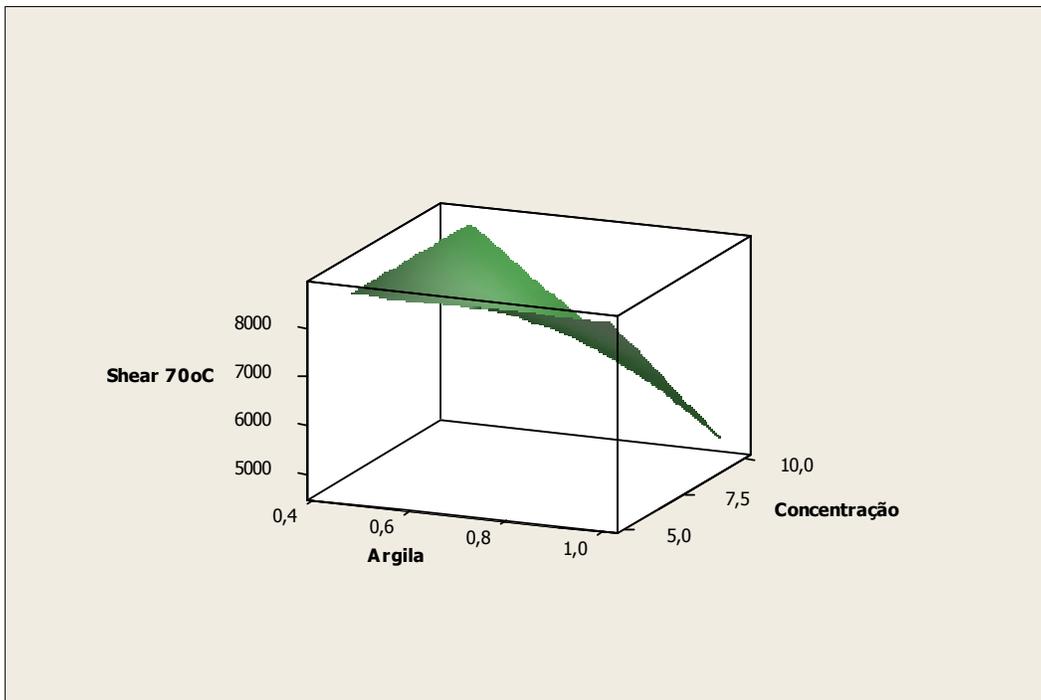


Figura 74 – Gráfico de superfície para *Shear 70^o C.*

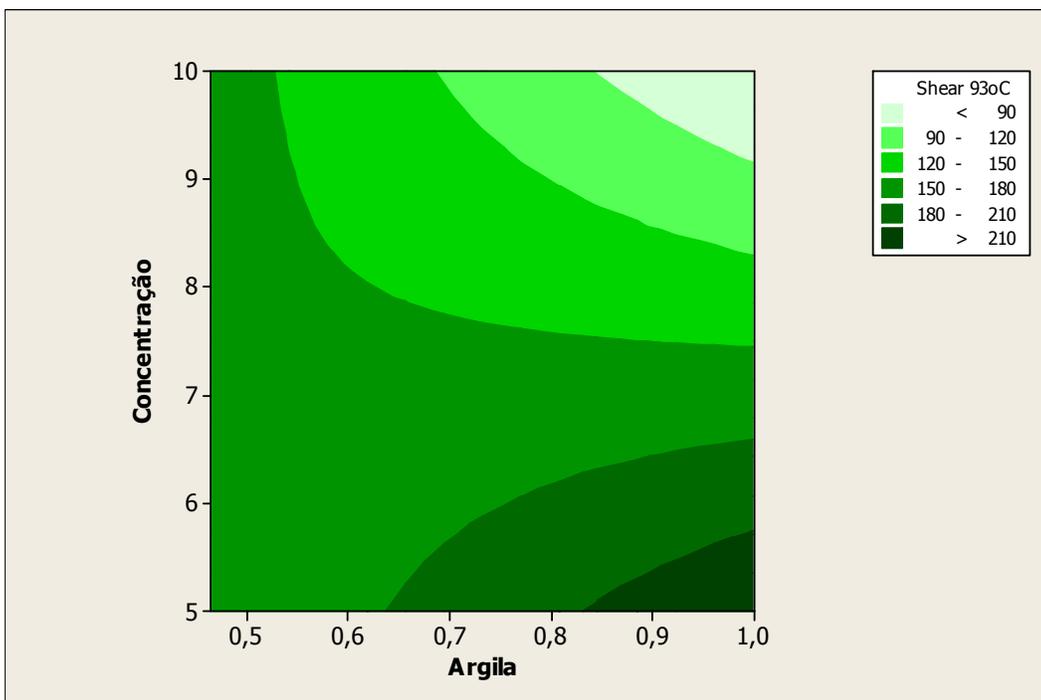


Figura 75 – Curva de contorno para *Shear 93^o C.*

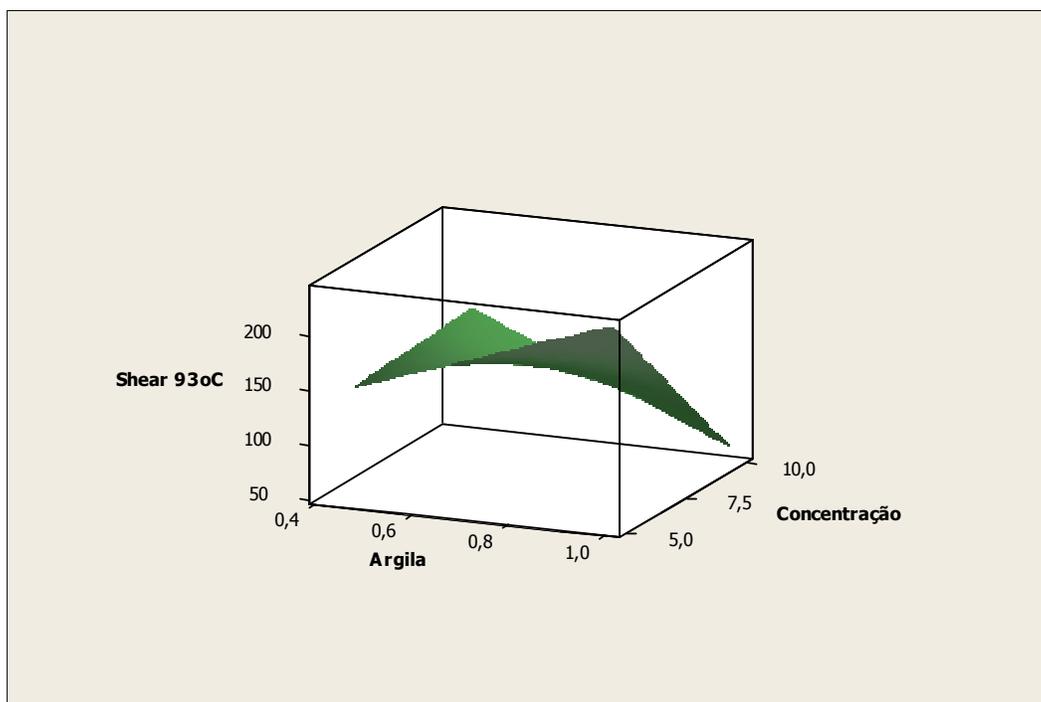


Figura 76 – Gráfico de superfície para *Shear* 93° C.

Observa-se uma curvatura tanto no *shear* à 70° C quanto no *shear* à 93° C, mas de forma geral, para o *shear* à 70° C, quanto mais organofílica a nanoargila e quanto maior a sua concentração, menor o *shear* à 70° C. Uma exceção seria o ponto do adesivo 20A-5 (adesivo = 1 e concentração = 5), onde nota-se um pico de *shear* à 70° C. Para o *shear* à 93° C, em concentrações abaixo de 7phr, quanto mais organofílica é a nanoargila, maior o *shear* e em concentrações acima de 7phr, quanto mais organifílica é a nanoargila, menor é o *shear* à 93° C. O efeito da interação entre os fatores tipo de nanoargila e concentração, em ambas respostas de *shear*, levou a uma redução no tempo de resistência ao *shear* (coeficientes negativos).

Foi também realizada análise fatorial para os módulos G' à temperatura de 25° C, 70 e 93° C, porém nenhum dos fatores mostrou-se significativo para explicar um modelo matemático para estes módulos, com 90% de nível de confiança. Isto pode ter ocorrido pois os ensaios de DMTA foram realizado apenas uma única vez, sem duplicatas.

4.2.5.4. SAFT

Resultados do ensaio de SAFT (*Shear Adhesion Failure Temperature*) podem ser vistos na Figura 77. Estes dados representam amostras em triplicata e são concordantes com os resultados de *shear* à temperatura de 93°C. A adição da nanoargila gerou um aumento do SAFT, com exceção do adesivo 20A-10 (redução do módulo devido ao efeito plastificante das nanoargilas), sendo que o melhor valor de SAFT obtido foi para o adesivo 20A-5 (módulo ótimo).

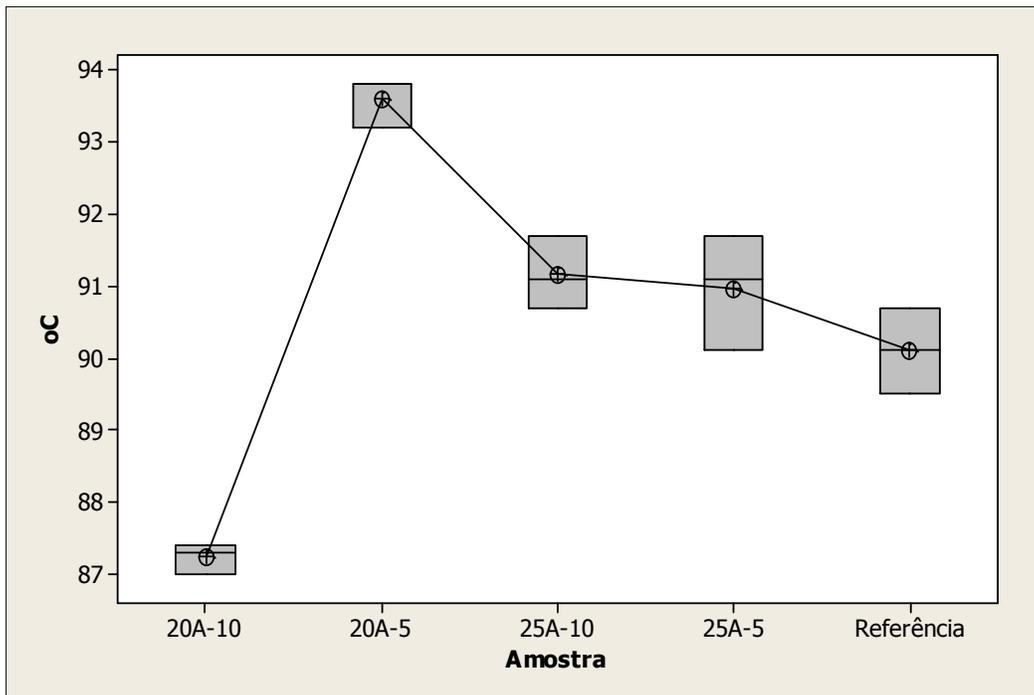


Figura 77 – Resultados de SAFT para os compostos adesivos.

Na análise fatorial do SAFT (Anexo I), todos os fatores foram significativos para explicação da resposta (tipo de nanoargila, concentração e interação entre eles). O modelo matemático pode ser dado por:

$$\text{SAFT} = 82,40 + 17,57a + 1,26b - 2,53ab \quad (R^2=96,46\%) \quad (18)$$

Onde:

SAFT = *Shear adhesion failure temperature* (°C)

E sua visualização gráfica está na Figura 78 e Figura 79:

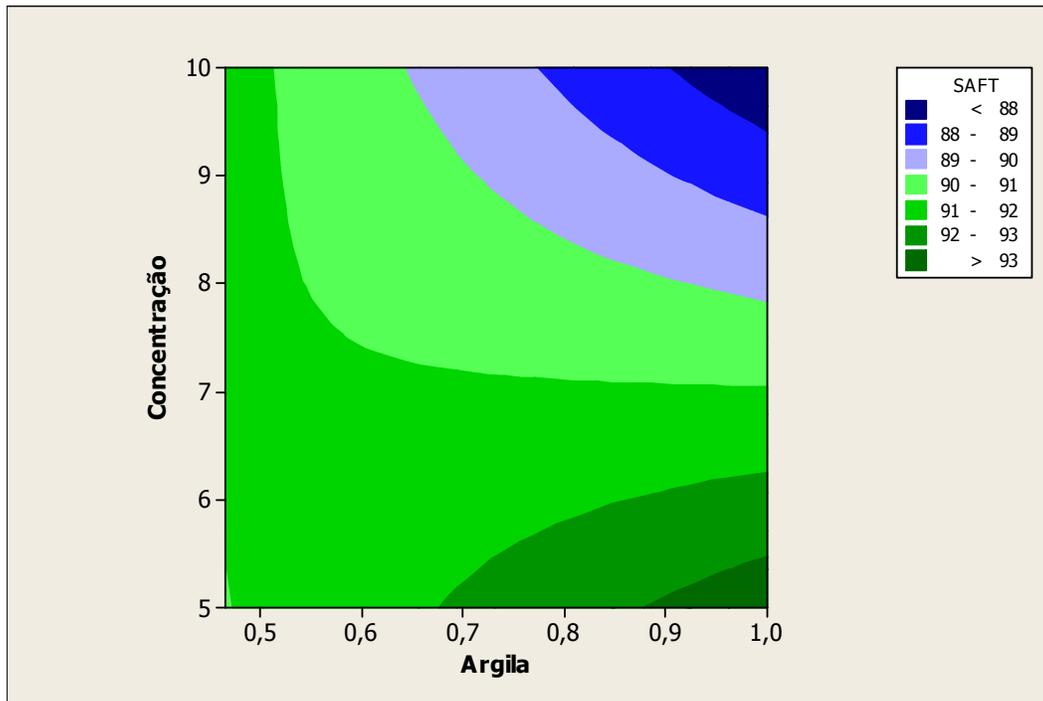


Figura 78 – Curvas de contorno para SAFT.

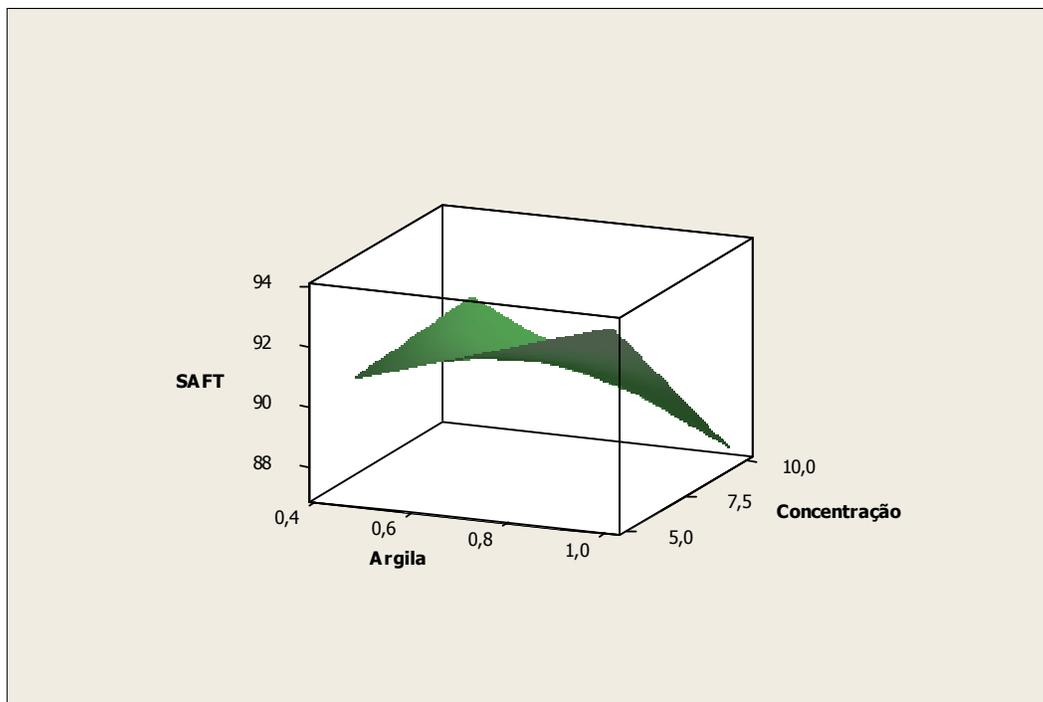


Figura 79 – Gráfico de superfície para SAFT.

O comportamento obtido no modelo para o SAFT é muito parecido ao modelo obtido para o *shear* 93º C. Em concentrações inferiores à 7phr, argilas mais organofílicas levam a um aumento do SAFT e em concentrações abaixo de 7phr, argilas mais organofílicas levam à uma redução do SAFT. Quanto à interação entre os fatores tipo de argila e concentração, um comportamento semelhante ao *shear* foi também observado. Esta interação leva a uma redução do SAFT, pois o coeficiente do modelo é negativo.

4.2.6. Análise de flamabilidade

Ensaio de flamabilidade foram realizados nas fitas adesivas preparadas. Como todas as fitas apresentaram-se inflamáveis (todas atingiram a marca de 50mm), foi medido então, o tempo de queima para que a chama atingisse a marca de 50mm. Os resultados estão na Figura 80.

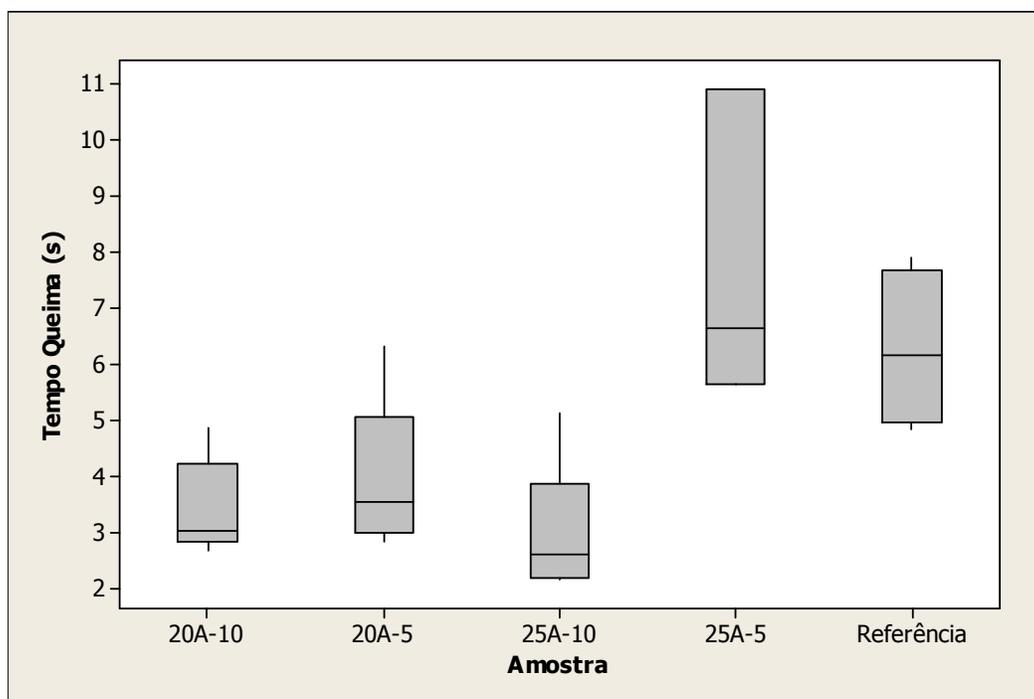


Figura 80 – Tempo de queima de fitas adesivas.

Os adesivos com nanoargilas apresentaram tempo de queima menor que o adesivo referência, com exceção do adesivo 25A-5, porém este adesivo apresentou também maior variabilidade. Um menor tempo de queima significa que a fita adesiva queimou mais rapidamente.

Estes ensaios de flamabilidade foram realizados em fitas cobertas em filme de poliéster, filme que não possui propriedades retardantes de chama. Para trabalhos futuros, o indicado seria realizar os cobrimentos em filme de PVC, que possui propriedades anti-chama.

Na análise fatorial dos ensaios de flamabilidade, não se obteve influência significativa dos fatores tipo de argila, concentração e interação entre eles, pois houve muita variabilidade nos resultados obtidos (Anexo J). O indicado seria repetir esta análise em trabalhos futuros.

4.3. Discussões Gerais

Pelas propriedades adesivas discutidas anteriormente, pode-se afirmar que o composto adesivo que apresentou as propriedades maior equilíbrio de propriedades foi o composto adesivo 20A-5, pois os resultados obtidos neste caso foram de *peel* e *tack* próximos à referência (não houve grande redução de *peel* e *tack*), melhorando as propriedades de *shear* na temperatura de 93° C e SAFT.

Comparativamente a outros trabalhos já realizados de PSAs reforçados com nanoargilas, o trabalho aqui discutido apresentou resultados significativos de melhoria de resistência ao *shear* à temperatura, principalmente à 93° C. A Tabela XVII apresenta a % de melhoria obtida para os ensaios de *shear* com temperatura e SAFT:

Tabela XVII – Melhorias obtidas nos ensaios de *shear* com temperatura e SAFT.

Nanoargila	Concentração (phr)	Shear 70oC (min)	Shear 93oC (min)	SAFT (oC)	Shear 70oC % melhoria	Shear 93oC % melhoria	SAFT % melhoria
0	0	8144	130	90,1	-	-	-
25A	5	8728	153	91,0	7%	18%	1%
25A	10	8728	162	91,2	7%	24%	1%
20A	5	8728	236	93,6	7%	82%	4%
20A	10	4714	60	87,2	-42%	-54%	-3%

Nos ensaios realizados por Zhou [10], foram obtidos, para os adesivos preparados com borracha termoplástica radial (sendo provavelmente esta a base de SIS), uma melhoria no *shear* à 93° C de 35% (Tabela XVIII). Comparando-se em valores absolutos, o tempo obtido nos experimentos, Zhou obteve um *shear* máximo de 7000 min, enquanto neste estudo foi obtido um *shear* máximo de 236 min. Todavia, Zhou utilizou um processo de cura adicional em seu adesivo preparado por borracha termoplástica radial (cura por feixe de elétrons), conferindo então ao adesivo, uma maior resistência ao *shear*. Contudo, Zhou não apresenta em seu trabalho, os resultados obtidos nos ensaios de *peel* para estes compostos adesivos. Possivelmente, estes resultados tenham bem sido inferiores aos resultados de seu adesivo referência, pois após adição de nanoargila e processo de cura por feixe de elétrons, pode ter ocorrido um aumento do módulo G' para um nível muito elevado, favorecendo os resultados de resistência ao *shear*, em detrimento aos resultados de *peel*.

Tabela XVIII – Resultados de Zhou para borracha termoplástica [10].

Experimento	Resina	Elastômero	Cloisite 20A %	Processo	Cura	Shear 93°C (min)
C2	Escorez 1310	Copolímero em bloco radial	0	Extrusora dupla-roscas	Feixe de elétrons	5171
4	Escorez 1310	Copolímero em bloco radial	0,7	Extrusora dupla-roscas	Feixe de elétrons	7000
5	Escorez 1310	Copolímero em bloco radial	1,3	Extrusora dupla-roscas	Feixe de elétrons	7000
6	Escorez 1310	Copolímero em bloco radial	2,2	Extrusora dupla-roscas	Feixe de elétrons	7000

Outros estudos realizados em adesivos reforçados com nanoargilas não utilizaram borracha termoplástica, mas borracha natural e látex de borracha natural. Nestes casos as melhorias obtidas em ensaios de *shear* (também chamado *bond*) foram relativamente superiores aos encontrados neste estudo. Zanin [22] obteve uma melhoria de 7 vezes para seu adesivo preparado com a Cloisite® 20A na concentração de 6phr (Tabela XIX) e Lofton [51], uma melhoria de 74 vezes para um adesivo preparado a partir de látex nanocompósito (Tabela XX). Entretanto, quando comparados a este estudo em valores absolutos, o melhor resultado de *shear* obtido por Zanin foi de 261 min em temperatura ambiente e área de 0,25pol², enquanto os adesivos a base de SIS resistiram a um tempo de pelo menos 4000min em temperatura ambiente e área de 1 pol² e de até 236 min, na temperatura de 93º C, para a mesma área de 0,25 pol². Lofton obteve, em valores absolutos, um shear máximo de 13500 min, a temperatura ambiente e área de adesão de 0,5 pol².

Tabela XIX – Resultados de *shear (bond)* obtidos por Zanin [22].

Amostra	Bond (min)
Padrão	31
3 20A	122
6 20A	261
3 25A	125
6 25A	140

Tabela XX – Resultados de *shear* e SAFT obtidos por Lofton [51].

	Shear 0.5x 1"	SAFT 1x1"	SAFT 0.5x1"
Amostra	min	°C	°C
Controle	180	84	66
2% argila	3840	205	126
4% argila	13500	205	131

Zhou [10] trabalhou também com adesivo preparado à base de borracha natural (Tabela XXI) e assim como Zanin e Lofton, obteve melhorias bem superiores aos obtidos com a borracha termoplástica, na ordem de 8 vezes. Mas também, quando comparam-se os resultados absolutos obtidos por Zhou e os obtidos neste estudo nota-se um shear máximo de 238 min, à 70º C, obtido por Zhou e um shear máximo de 236 min, à 93º C, obtido neste estudo.

Tabela XXI – Resultados de adesivo a base de borracha natural obtidos por Zhou [10[10].

Experimento	Resina	Elastômero	Cloisite 20A	Cloisite Na+	Utilização de "concentrado" de nanoargila	Processo	Cura	Shear 70°C (min)
C1	Escorez 1310	Borracha natural	0	0	sim	Extrusora dupla-rosca	Feixe de elétrons	31.0
1	Escorez 1310	Borracha natural	3	0	sim	Extrusora dupla-rosca	Feixe de elétrons	118.0
2	Escorez 1310	Borracha natural	6	0	sim	Extrusora dupla-rosca	Feixe de elétrons	238.0
C3	Escorez 1310	Borracha natural	0	0	não	Misturador batelada - Brabender	Não foi feita	9.7
C5	Escorez 1310	Borracha natural	0	6	não	Misturador batelada - Brabender	Não foi feita	38.0
8	Escorez 1310	Borracha natural	6	0	não	Misturador batelada - Brabender	Não foi feita	93.8

Apesar de apresentar resultados de melhoria relativa inferiores aos apresentados pelos adesivos preparados a base de borracha natural, os adesivos preparados com borrachas termoplásticas apresentam uma grande vantagem de processamento pois podem ser processados em processos contínuos como cobrideiras *hot melt* de alta velocidade (adesivos são preparados e aplicados em um mesmo equipamento/processo). Ainda, quando aplicados em processo com solvente, solubilizam mais rapidamente que os adesivos a base de borracha natural. Para preparação de um adesivo a base de borracha natural esta deve passar por um processo de moagem antes de ser solubilizada para preparação do

adesivo e depois este adesivo é aplicado pelo cobrimento via solvente, sendo este processo como um todo, mais longo e dispendioso que o processo via *hot melt* [6].

As maiores aplicações das borrachas termoplásticas na indústria de *PSA* estão na confecção de fitas adesivas de uso geral (como fitas crepe / fitas de mascaramento), fitas de reforço (como *silver tape*) e etiquetas. Apesar do processo *hot melt* não ser indicado para confecção de fitas adesivas para aplicações em altas temperaturas, este estudo demonstra a viabilidade da utilização destas formulações (principalmente a 20A-5) em aplicações de temperaturas intermediárias como o mascaramento da pintura de automóveis em oficinas de reparo e fitas isolantes elétricas de uso geral (ambas aplicações com temperaturas médias de 80º C). Aplicações não indicadas para o adesivo *hot melt* à base de borracha termoplástica seriam o processo de mascaramento em montadoras de automóveis (onde as estufas de pintura podem atingir 170º C) e fitas usadas na manufatura de componentes elétricos (fitas adesivas devem resistir a uma temperatura de serviço de 180º C), neste caso os adesivos a base de borracha natural, reticulados devem ser utilizados [6].

Considerando-se os custos para que se tenha um adesivo nanocompósito, dados do ano 2004 apresentavam um custo da nanoargila de cerca de R\$ 1.692,00/ 20kg. Assim, para que se tenha um adesivo com 5 phr de nanoargila, o acréscimo no custo seria de R\$0,20 e para o adesivo de 10 phr, o acréscimo seria de R\$0,40.

Uma outra forma de melhorar a resistência à temperatura dos adesivos preparados a base de borracha termoplástica seria reticulando estes adesivos, através de um agente reticulante como compostos doadores de enxofre ou sistemas de cura por peróxido. Porém, estes processos de cura ocorrem por temperatura e por isso somente podem ser utilizados em processamento via solvente (no caso do processamento via *hot melt* ocorreria a cura na linha de produção / bombeamento do adesivo). Uma forma de melhorar a resistência à temperatura destes adesivos preparados pelo processo *hot melt*, seria utilizando o processo de cura por radiação, como feixe de elétrons ou UV [6].

5. Conclusões:

Foram obtidos *masterbatches* de resina hidrocarbônica (*tackificante*) e nanoargilas Cloisite® 20A e 25A preparados pelo processo de intercalação do fundido, através de uma extrusora dupla-rosca. Análises de FTIR detectaram a incorporação das nanoargilas na resina e análises de TGA foram importantes para verificar a concentração real das nanoargilas nos *masterbatches* (ambos *masterbatches* apresentaram valores de concentração real muito próximos à concentração nominal de 20%, demonstrando um bom controle de processo).

Análises de DRX sugerem a esfoliação da nanoargila Cloisite® 20A na resina e apenas a dispersão da Cloisite® 25A. Estes dados foram também verificados nas análises de MET. A sugerida esfoliação da Cloisite® 20A está relacionada ao fato desta nanoargila ser mais organofílica que a Cloisite® 25A, que foi apenas dispersa na resina.

Os compostos adesivos SIS foram preparados com estes dois *masterbatches* em duas concentrações diferentes: 5 e 10phr. Também, as análises de TGA apresentaram resultados de concentração real muito próximos do valor nominal, demonstrando um bom controle do processo de extrusão na preparação dos adesivos.

Pela análise DMTA, as amostras preparadas com a argila Cloisite® 20A apresentaram maior deslocamento da Tg, -24,5 e -18,2° C para os compostos 20A-5 e 20A-10, respectivamente, sugerindo a formação de nanocompósitos esfoliados. Os resultados dos compostos preparados com a Cloisite® 25A foram bem próximos do composto adesivo de referência: -2,5 e 7,2° C, para os compostos 25A-5 e 25A-10, respectivamente e 0,2° C para o composto referência. Os resultados do módulo de armazenamento (G') também foram diferenciados para os adesivos com Cloisite® 20A. Estes adesivos apresentaram redução do módulo devido ao efeito plastificante das nanoargilas esfoliadas, ocasionado pelo aumento do volume livre entre as camadas poliméricas. A esfoliação das nanoargilas no adesivo foi confirmada por análise de DRX e MET, sendo que o adesivo que apresentou maior nível de esfoliação apresentou também o menor módulo (adesivo 20A-10).

Nos ensaios para avaliação das propriedades adesivas, modelos matemáticos foram obtidos para explicar a influência dos fatores tipo de nanoargila e concentração em função das respostas de *peel* ao aço e ao vidro, *loop tack*, *shear* à 70° C e 93° C e SAFT. Os modelos obtidos apresentaram ótimo coeficiente de correlação (R^2), todos acima de 95%.

Nos ensaios de *peel* ao aço, sendo esta propriedade inversamente proporcional ao módulo, a amostra de menor módulo (20A-10) a apresentou maior *peel*, as demais amostras ficaram próximas da referência. Já nos ensaios de *peel* ao vidro, esta mesma amostra, 20A-10, apresentou menor *peel* pois possui maior concentração de nanoargilas organofílicas, que não apresentam boa interação com a umidade adsorvida na superfície do vidro.

No caso dos ensaios de *loop tack*, os resultados obtidos foram inferiores, porém próximos à referência, com exceção mais uma vez do adesivo 20A-10, que apresentou menor módulo e conseqüentemente, menor *tack*.

Para os ensaios de *shear* à temperatura de 70° C, houve uma melhora significativa de 7% nos adesivos com nanoargilas, com exceção novamente do adesivo 20A-10, que apresentou uma piora de 42%, devido ao seu menor módulo. Para o *shear* à 93° C, a melhora obtida com os adesivos preparados com nanoargilas foi mais significativa (de 18 a 24%) sendo que a do adesivo 20A-5 foi ainda maior, atingindo 82%. A exceção está novamente no adesivo 20A-10, que apresentou piora na resistência ao *shear* 93° C, correspondente ao seu menor módulo. Analisando-se os módulos dos adesivos que apresentaram melhora na resistência ao *shear*, sugere-se a existência de um módulo ótimo para resistência ao *shear*, pois o adesivo 20A-5 apresentou módulo intermediário e ao mesmo tempo, maior resistência ao *shear*. O módulo ótimo está relacionado à propriedade de “molhabilidade” do adesivo, sendo que o módulo intermediário permite ao adesivo molhar a superfície a ser aderida ainda sem perder coesão e resistência ao *shear*. O mesmo comportamento e considerações são válidos para os resultados obtidos nos ensaios de SAFT.

Assim, conclui-se que o adesivo que apresentou melhor equilíbrio de propriedades, seria o adesivo 20A-5, pois além de não perder significativamente as propriedades de *peel* e *tack*, apresentou melhorias nas propriedades de *shear* à 70; 93° C e SAFT, sendo passível de ser utilizado em aplicações práticas como

fitas de mascaramento para oficinas de reparo ou fitas isolantes de uso geral (temperatura média de aplicação de 80° C).

6. Trabalhos Futuros:

Em trabalhos futuros, poderiam ser realizados novos ensaios de resistência ao shear em temperatura ambiente, sem finalizar o teste em um tempo pré-determinado, para se determinar o tempo exato em que as fitas adesivas suportariam a massa de 1kg.

Como os ensaios de flamabilidade não foram conclusivos, pois as amostras foram consideradas todas inflamáveis e o tempo de queima medido durante os ensaios apresentou muita variabilidade. Como sugestão para trabalhos futuros, poderia ser realizado cobrimento em filme de PVC para avaliação desta propriedade.

Outro ponto a ser considerado em trabalhos futuros, seria o estudo do efeito de outros componentes (variação nas proporções de borracha e resina ou adição de óleo) nas propriedades adesivas dos nanocompósitos, bem como suas propriedades reológicas.

7. Referências Bibliográficas:

- [1] Skeist, I. Handbook of Adhesives. 3rd edition, Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [2] Pizzi, A. Mittal, K. L. Handbook of adhesive Technology. 1st edition. New York: Marcel Dekker, Inc, 1994, 680p.
- [3] Gandur, M. C. Adesão e Adesivos. 3M do Brasil Ltda, Sumaré, 1997.
- [4] “Glossary of Terms used in Pressure Sensitive Tape Industry”, Pressure Sensitive Tape Council (PSTC), Glenview, IL 1959.
- [5] Steuben, K. C. Adhesives Age 20(6):16, Junho 1977.
- [6] Satas, D. Handbook of pressure sensitive adhesives technology. 2nd edition, Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [7] Tawn, A.R.H. J. Oil Col. Chem Assoc. 51:782 (1968).
- [8] Petrie, E. Looking toward the future – pressure sensitive tapes.
www.specialchem4adhesives.com, 17/10/2005, 19:12.
- [9] Petrie, E. Nanomaterials in adhesives and sealants.
www.specialchem4adhesives.com, 31/08/2004, 17:00.
- [10] 3M Innovative Properties Company, Woodbury, MN (US), Zhou et al. Hot Melt processable pressure sensitive adhesive comprising organophilic clay plate-like particles, a method of making, and articles made therefrom. US 2003/0021989 A1. Jan. 30, 2003.
- [11] Cagle, C. V. Handbook of adhesive bonding. Chicago: McGraw-Hill Company, 1982. Cap. 2: Adhesion Theory and Review, p. 2-1, 2-16.

- [12] Young, T. Phil. Trans. Roy. Soc. 95: 65 (1805).
- [13] Fowkes, F.M, Mostafa, M. A. Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev 17:3 (1978).
- [14] Comyn, J. Adhesion Science. RSC Paperbacks, 1997. Cap. 6: Pressure-sensitive Adhesives, p. 70-72.
- [15] Kraton® Polymers for adhesives and sealants, Shell Chemical Company.
- [16] Polímeros Kraton® para adesivos, selantes e revestimentos. Kraton Polymers do Brasil S/A, 2005.
- [17] Klemchuk, P. Ulman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Publishers, Atlanta, June 1990, p.21.
- [18] Benedek, I. Pressure Sensitive Adhesives and Applications, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2004.
- [19] Elias, H. An Introduction to Polymer Science, 1st ed., VCH Publishers, Germany, 1997.
- [20] Sperling, L. H. Physical Polymer Science, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 2001.
- [21] Adhesives Age, (9) 37, 1988.
- [22] Zanin, A. N. F. Análise de adesivos sensíveis à pressão a base de nanocompósitos de borracha e argila. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 160p. Tese (Mestrado).

[23] Sousa, J. A; Hage Jr, E. Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos, módulo 4: Extrusão de termoplásticos, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais: São Carlos, Julho de 2002.

[24] Tadmor, Z; Gogos, C. Principles of Polymer Processing, 2nd ed., Wiley-Interscience, New Jersey, 2006.

[25] Dean, D., et al. Adhesives Age, Big Things in Small Packages, abril/maio, 2003.

[26] Feynman, R. P. There's plenty of room at the bottom – An invitation to enter a new field of physics. www.zyvex.com/nanotech/feynman.html, 06/11/2005, 13:40.

[27] American Ceramic Society (2004).

[28] Thostenson, E. T., et al. Nanocomposites in context. Composites and Science Technology, 65 (2005), 491 – 516.

[29] Fischer, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. Materials Science and Engineering C, 23 (2003), 763 – 772.

[30] Lee, J., Takekoshi, T., Giannelis, E. P. Fire retardant polyetherimide nanocomposites. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1997, 457, 513.

[31] Lofton, L. Clay/Polymer Nanocomposite for Pressure Sensitive Adhesive. www.specialchem4adhesives.com, 17/09/2005, 15:00.

[32] Ray, S. S., Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, 28 (2003) 1539 – 1641.

[33] Reinecke, H. Nanocompuestos y materiales plásticos: una pareja con un futuro brillante. Conversión, 4^a ed., vol. 13, 2004.

- [34] Kojima, Y., et al. Synthesis of nylon 6 – clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1993, 31, 983.
- [35] Santos, P. S. Tecnologia de Argilas, vol. 1, 1^a ed., Edgar Blucher Ltda., São Paulo, 1975.
- [36] Yano, K., et al. J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem. 31 (1993) 2493.
- [37] Okada, A., et al., US Patent 4,739,007 (1988).
- [38] Gao, F. Clay/Polymer composites: the story. Materials Today, November, 2004.
- [39] Krishnamoorti, R., et al. Linear Viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites. Macromolecules, 33 (2000), 3739-3746.
- [40] Krishnamoorti, R., et al. Rheological properties of diblock copolymer/layered-silicate nanocomposites. Journal of Polymer Science: Part B, 40 (2002), 1434-1443.
- [41] Vaia, R. A., et al. Kinetics of polymer melts intercalation. Macromolecules, 28 (1995), 8080-8085.
- [42] Vaia, R. A., et al. Polymers melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. Macromolecules, 30 (1997), 8000-8009.
- [43] Balazs, A. C., et al. Modeling the interactions between the polymers and clay surfaces through self-consistent field theory. Macromolecules, 31 (1998), 8370 – 8381.

[44] Balazs, A. C., et al. Calculating phase diagrams of polymer – platelet mixtures using density functional theory: implication for polymer/clay composites. *Macromolecules*, 32 (1999), 5681 – 5688.

[45] Sadhu, S., et al. Preparation and properties of styrene-butadiene rubber based nanocomposites: the influence of structural and processing parameters. *Journal of Appl. Sci.*, 92 (2004), 698 – 709.

[46] Sadhu, S., et al. Effect of nanoclay on the dynamic mechanical properties of styrene butadiene and acrylonitrile butadiene rubber vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 78 (2005), 321 – 336.

[47] Zhang, H., et al. Study on flammability of montmorillonite/styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 97 (2005), 844 – 849.

[48] Xu, H., et al. Studies on the poly(styrene-b-butadiene-b-styrene)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation. *Journal of applied polymer science*, 98 (2005), 146 – 152.

[49] Murday, J. AMPTIAC Newsletter. Vol. 6, N^o 1, 2002, p. 5.

[50] Moraes, D. Faltam recursos, mas sobra criatividade. *Revista da Indústria*, 109, julho de 2005.

[51] Lofton, L. Clay/polymer nanocomposites for pressure sensitive adhesives. www.specialchem4adhesives.com, 17/10/2005, 19:20.

[52] Skoog, D., et al. *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a edição, Bookman, Porto Alegre, 2002.

[53] Su, S., Wilkie, C. A. The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay. *Polymer Degradation and Stability*, 83 (2004), 347 – 362.

[54] Turi, E. *Thermal Characterization of polymeric materials*, 2nd edition, Academic Press Inc., New York, 1997, vol 1, p. 305.

[55] Wetton, R. E., et al. *Developments in Polymer Characterization*, Elsevier Applied Sci. Publishers: London, 1986, p. 179.

[56] McCrum, N. G., et al. *Principles of Polymer Engineering*, 2nd edition, Oxford University Press Inc.: New York, 1997, cap 4.

[57] Nielsen, L. W. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker Inc.: New York, 1974, vol. 1 e 2.

[58] Murayama, T., et al. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd edition, John Wiley & Sons: New York, 1988, vol. 5, p. 299.

[59] Felisberti, M. I., Cassu, S. N. Comportamento Dinâmico-Mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas, *Química Nova*, 28 (2005), 255-263.

[60] Silverstein, R. M., et al. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 3^a edição, Editora Guanabara: Rio de Janeiro, 1979, cap. 3.

[61] Choi, S., et al. Effects of triblock copolymer architecture and the degree of functionalization on the organoclay dispersion and rheology of nanocomposites. *Macromolecules*, 37 (2004), 7649 – 7662.

[62] Liao, M., et al. Preparation and Structure and Mechanical Properties of Poly(styrene-b-butadiene) / clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2004), 3430 – 3434.

[63] Paiva, Lucilene Bertega. Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno grafitizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 127p. Tese (Mestrado).

[64] Hasegawa, N., Usuki, A. Arranged Microdomain structures induced by clay silicate layers in block copolymer-clay nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 51 (2003), 77 – 83.

[65] American Society for Testing and Materials, Pennsylvania, ASTM D 3330, 2004, 6p.

[66] American Society for Testing and Materials, Pennsylvania, ASTM D 3654, 2006, 6p.

[67] American Society for Testing and Materials, Pennsylvania, ASTM D 6195, 2003, 5p.

[68] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5057: “FITAS ADESIVAS SENSÍVEIS À PRESSÃO PARA FINS DE ISOLAÇÃO ELÉTRICA” (Prescreve método de ensaio das fitas adesivas sensíveis à pressão para fins de isolação elétrica), 1982

[69] Arroyo, M. et al. *Composites Science and Technology*. 2006, doi:10.1016/j.compscitech.2006.09.019.

[70] Valadares, L. F. Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 81p. Tese (Mestrado).

[71] Wagener, R., et al. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. *Polymer*, 44 (2003), 7513 – 7518.

[72] Lotti, C. Reologia de nanocompósitos poliméricos. Plastshow 2006.

[73] Dae-Jun, K., et al. Effect of substrate and tackifier on peel strength of SIS (styrene-isoprene-styrene)-based HMPSAs. International Journal of Adhesion & Adhesives, 25 (2005), 288 – 295.

[74] Gent, A. N. et al. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, 2002, Standard Article - Adhesion, p. 218 – 256.

[75] Werkema, M. C. C. Ferramentas estatísticas básicas para o gerenciamento de processos, 1ª edição, Editora da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005, Anexo A.

8. ANEXOS

ANEXO A – Análise Fatorial de Peel ao aço:

Factorial Fit: Peel aço versus Argila; Concentração

Estimated Effects and Coefficients for Peel aço (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		17,142	0,1070	160,14	0,000
Argila	2,483	1,242	0,1070	11,60	0,000
Concentração	4,250	2,125	0,1070	19,85	0,000
Argila*Concentração	3,383	1,692	0,1070	15,80	0,000

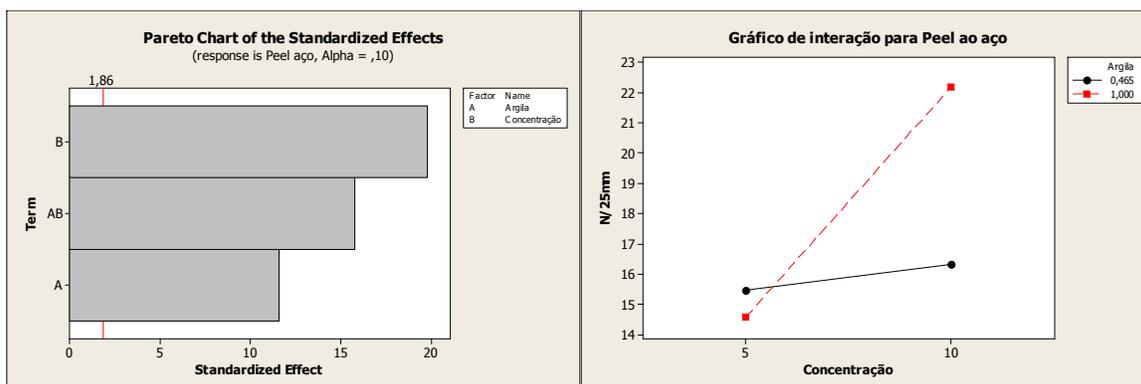
S = 0,370810 R-Sq = 98,98% R-Sq(adj) = 98,60%

Analysis of Variance for Peel aço (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	72,688	72,688	36,3442	264,32	0,000
2-Way Interactions	1	34,341	34,341	34,3408	249,75	0,000
Residual Error	8	1,100	1,100	0,1375		
Pure Error	8	1,100	1,100	0,1375		
Total	11	108,129				

Estimated Coefficients for Peel aço using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	21,2636
Argila	-14,3302
Concentração	-1,00293
Argila*Concentração	2,52960



ANEXO B: Análise Fatorial de Peel ao vidro:

Factorial Fit: Peel vidro versus Argila; Concentração

Estimated Effects and Coefficients for Peel vidro (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		12,583	0,2569	48,99	0,000
Argila	-5,300	-2,650	0,2569	-10,32	0,000
Concentração	-4,600	-2,300	0,2569	-8,95	0,000
Argila*Concentração	-5,267	-2,633	0,2569	-10,25	0,000

S = 0,889757 R-Sq = 97,33% R-Sq(adj) = 96,33%

Analysis of Variance for Peel vidro (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	147,750	147,750	73,8750	93,32	0,000
2-Way Interactions	1	83,213	83,213	83,2133	105,11	0,000
Residual Error	8	6,333	6,333	0,7917		
Pure Error	8	6,333	6,333	0,7917		
Total	11	237,297				

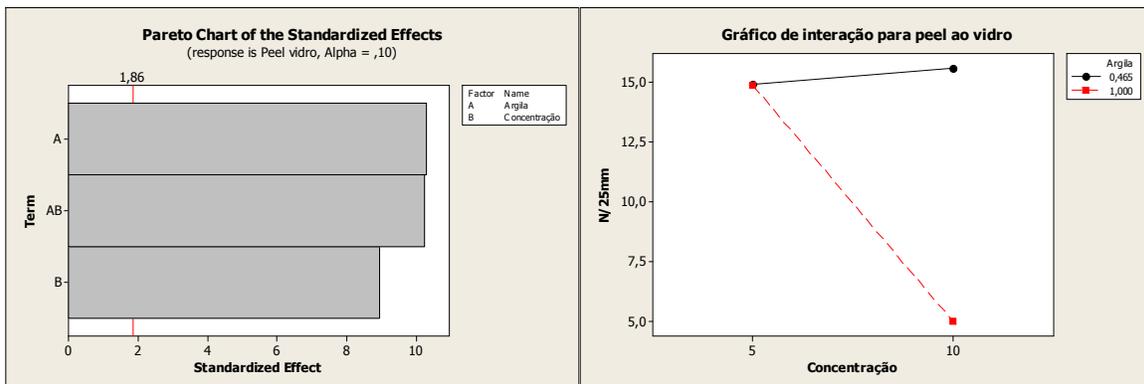
Unusual Observations for Peel vidro

Obs	StdOrder	Peel vidro	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
3	3	6,9000	5,0000	0,5137	1,9000	2,62R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Estimated Coefficients for Peel vidro using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	5,10717
Argila	19,6262
Concentração	1,96436
Argila*Concentração	-3,93769



ANEXO C: Análise Fatorial de Loop Tack:

Factorial Fit: Loop tack versus Argila; Concentração

Estimated Effects and Coefficients for Loop tack (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		4,900	0,1458	33,61	0,000
Argila	-2,267	-1,133	0,1458	-7,77	0,000
Concentração	-2,433	-1,217	0,1458	-8,35	0,000
Argila*Concentração	-2,833	-1,417	0,1458	-9,72	0,000

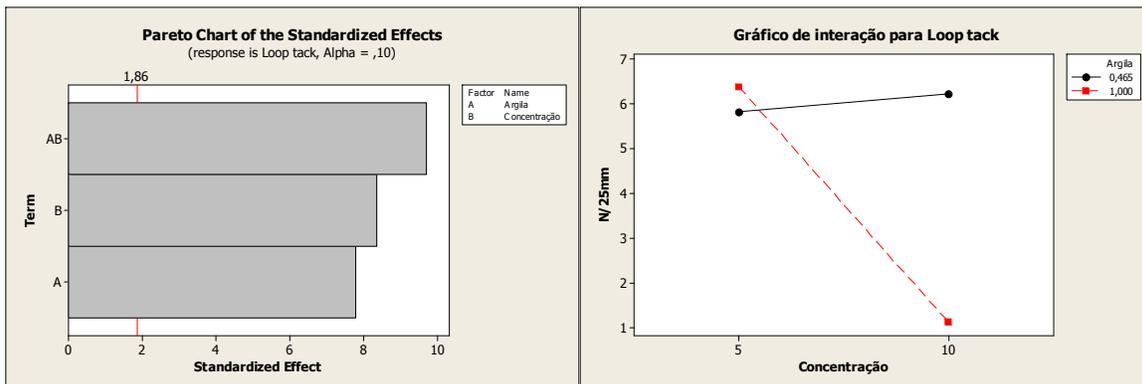
S = 0,504975 R-Sq = 96,56% R-Sq(adj) = 95,27%

Analysis of Variance for Loop tack (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	33,177	33,177	16,5883	65,05	0,000
2-Way Interactions	1	24,083	24,083	24,0833	94,44	0,000
Residual Error	8	2,040	2,040	0,2550		
Pure Error	8	2,040	2,040	0,2550		
Total	11	59,300				

Estimated Coefficients for Loop tack using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	0,01558
Argila	11,6511
Concentração	1,06505
Argila*Concentração	-2,11838



ANEXO D: Análise Fatorial de Shear 70º C:

Factorial Fit: Shear 70oC versus Argila; Concentração

Estimated Effects and Coefficients for Shear 70oC (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		7725	0,2764	27948,90	0,000
Argila	-2007	-1004	0,2764	-3630,80	0,000
Concentração	-2007	-1003	0,2764	-3630,80	0,000
Argila*Concentração	-2007	-1004	0,2764	-3631,40	0,000

S = 0,957427 R-Sq = 100,00% R-Sq(adj) = 100,00%

Analysis of Variance for Shear 70oC (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	24168294	24168294	12084147	13182705,82	0,000
2-Way Interactions	1	12088161	12088161	12088161	13187085,09	0,000
Residual Error	8	7	7	1		
Pure Error	8	7	7	1		
Total	11	36256463				

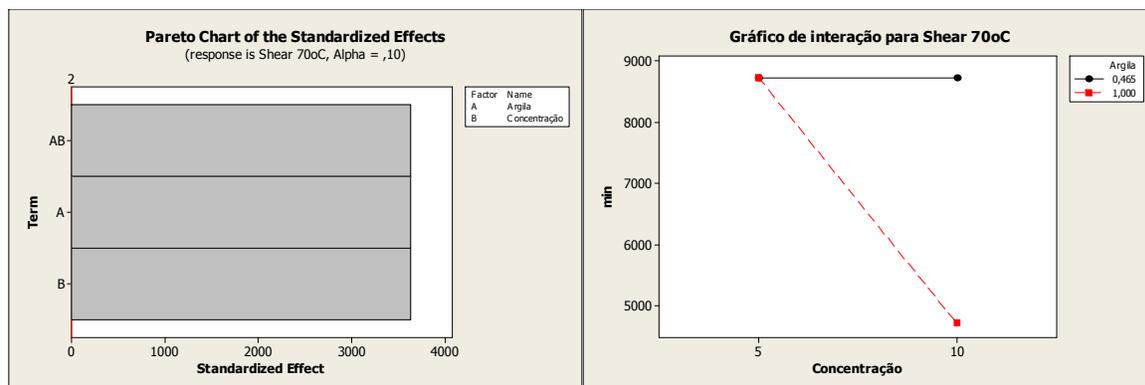
Unusual Observations for Shear 70oC

Obs	StdOrder	Shear 70oC	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
3	3	4712,00	4714,00	0,55	-2,00	-2,56R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Estimated Coefficients for Shear 70oC using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	5237,99
Argila	7504,67
Concentração	697,943
Argila*Concentração	-1500,81



ANEXO E: Análise Fatorial de Shear 93º C:

Factorial Fit: Shear 93oC versus Argila; Concentração

Estimated Effects and Coefficients for Shear 93oC (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		152,83	0,4564	334,84	0,000
Argila	-9,33	-4,67	0,4564	-10,22	0,000
Concentração	-83,67	-41,83	0,4564	-91,65	0,000
Argila*Concentração	-92,00	-46,00	0,4564	-100,78	0,000

S = 1,58114 R-Sq = 99,96% R-Sq(adj) = 99,94%

Analysis of Variance for Shear 93oC (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	21261,7	21261,7	10630,8	4252,33	0,000
2-Way Interactions	1	25392,0	25392,0	25392,0	10156,80	0,000
Residual Error	8	20,0	20,0	2,5		
Pure Error	8	20,0	20,0	2,5		
Total	11	46673,7				

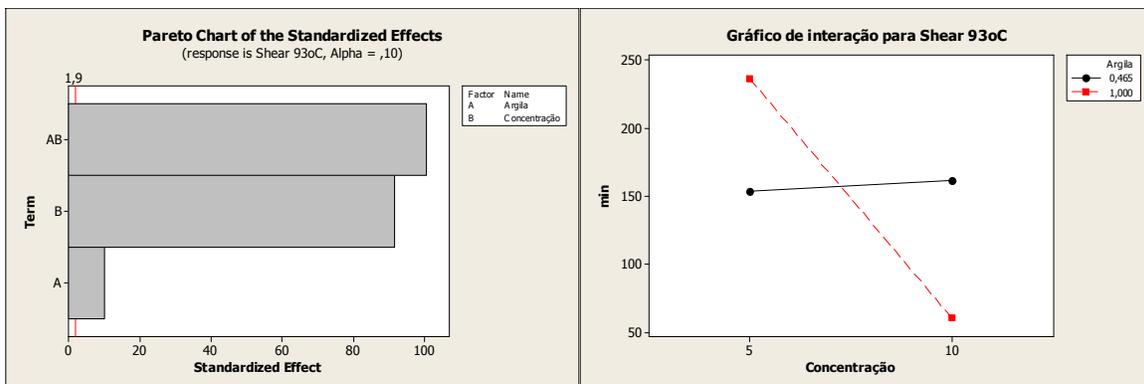
Unusual Observations for Shear 93oC

Obs	StdOrder	Shear 93oC	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
2	2	165,000	161,667	0,913	3,333	2,58R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Estimated Coefficients for Shear 93oC using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	-86,7757
Argila	498,442
Concentração	33,6517
Argila*Concentração	-68,7850



ANEXO F: Análise Fatorial de G´ 25º C:

Factorial Fit: G´(25oC) versus Argila; Concentração

Estimated Effects and Coefficients for G´(25oC) (coded units)

Term	Effect	Coef
Constant		127500
Argila	-115000	-57500
Concentração	25000	12500
Argila*Concentração	-85000	-42500

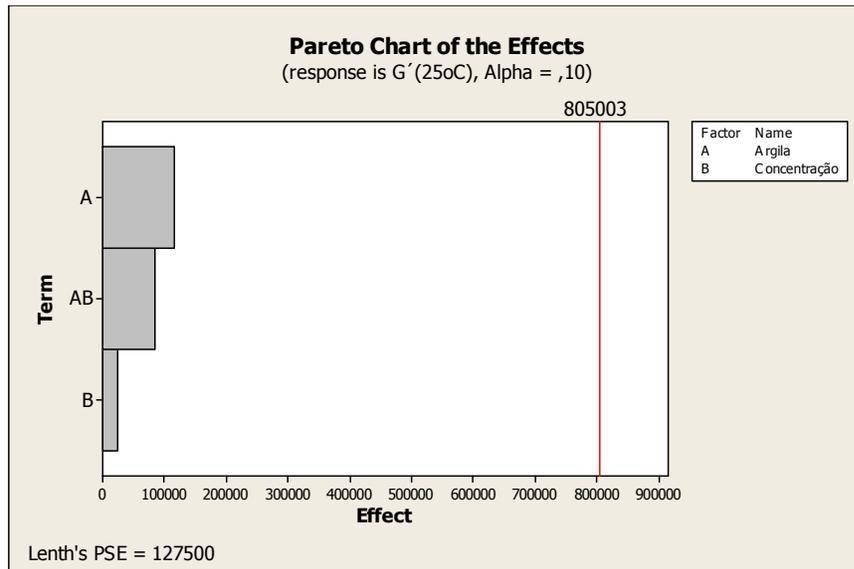
S = *

Analysis of Variance for G´(25oC) (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	13850000000	13850000000	6925000000	*	*
2-Way Interactions	1	7225000000	7225000000	7225000000	*	*
Residual Error	0	*	*	*		
Total	3	21075000000				

Estimated Coefficients for G´(25oC) using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	-101682
Argila	261682
Concentração	51551,4
Argila*Concentração	-63551,4



ANEXO G: Análise Fatorial de G' 70º C:

Factorial Fit: G'(70oC) versus Argila; Concentração

Estimated Effects and Coefficients for G'(70oC) (coded units)

Term	Effect	Coef
Constant		72500
Argila	-85000	-42500
Concentração	-5000	-2500
Argila*Concentração	-35000	-17500

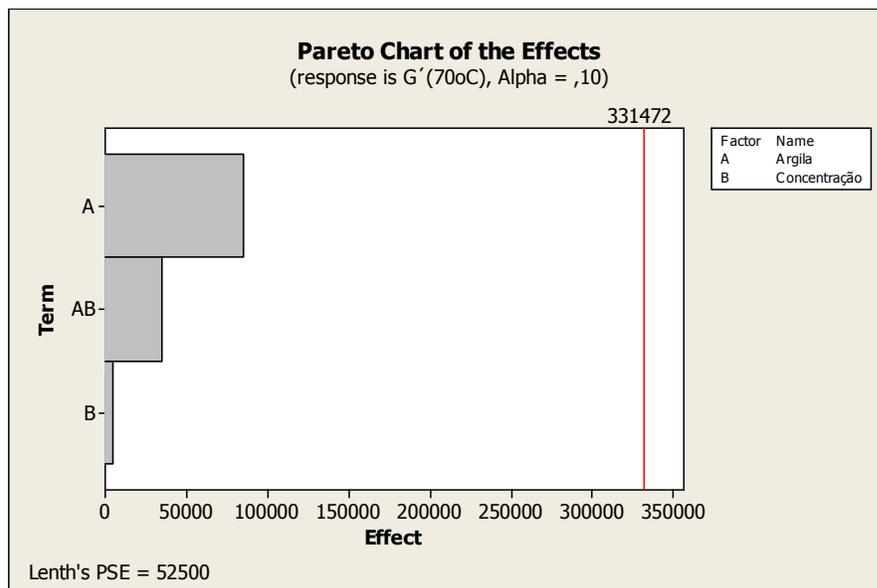
S = *

Analysis of Variance for G'(70oC) (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	725000000	725000000	362500000	*	*
2-Way Interactions	1	122500000	122500000	122500000	*	*
Residual Error	0	*	*	*		
Total	3	847500000				

Estimated Coefficients for G'(70oC) using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	52616,8
Argila	37383,2
Concentração	18168,2
Argila*Concentração	-26168,2



ANEXO H: Análise Fatorial de G´ 93º C:

Factorial Fit: G´(93oC) versus Argila; Concentração

Estimated Effects and Coefficients for G´(93oC) (coded units)

Term	Effect	Coef
Constant		49550
Argila	-79900	-39950
Concentração	4100	2050
Argila*Concentração	-16900	-8450

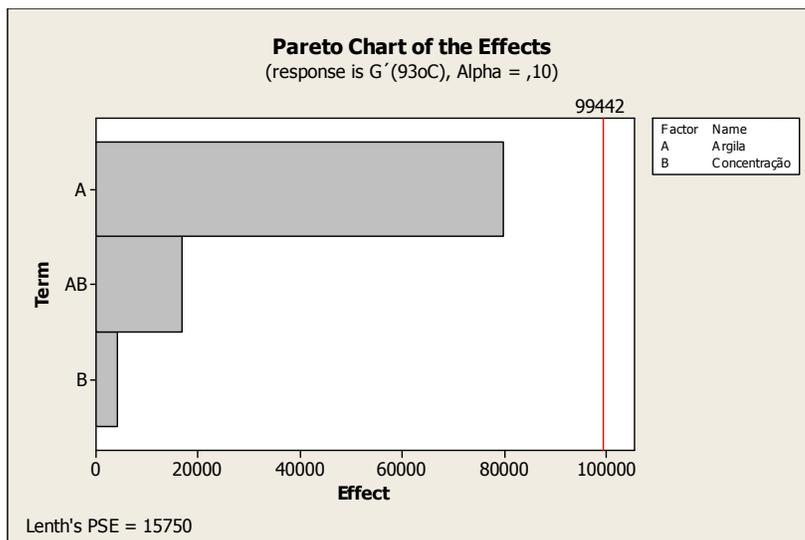
S = *

Analysis of Variance for G´(93oC) (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	6400820000	6400820000	3200410000	*	*
2-Way Interactions	1	285610000	285610000	285610000	*	*
Residual Error	0	*	*	*		
Total	3	6686430000				

Estimated Coefficients for G´(93oC) using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	83379,4
Argila	-54579,4
Concentração	10075,5
Argila*Concentração	-12635,5



ANEXO I: Análise Fatorial de SAFT:

Factorial Fit: SAFT versus Argila; Concentração

Estimated Effects and Coefficients for SAFT (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		90,792	0,1548	586,57	0,000
Argila	-0,750	-0,375	0,1548	-2,42	0,042
Concentração	-2,983	-1,492	0,1548	-9,64	0,000
Argila*Concentração	-3,383	-1,692	0,1548	-10,93	0,000

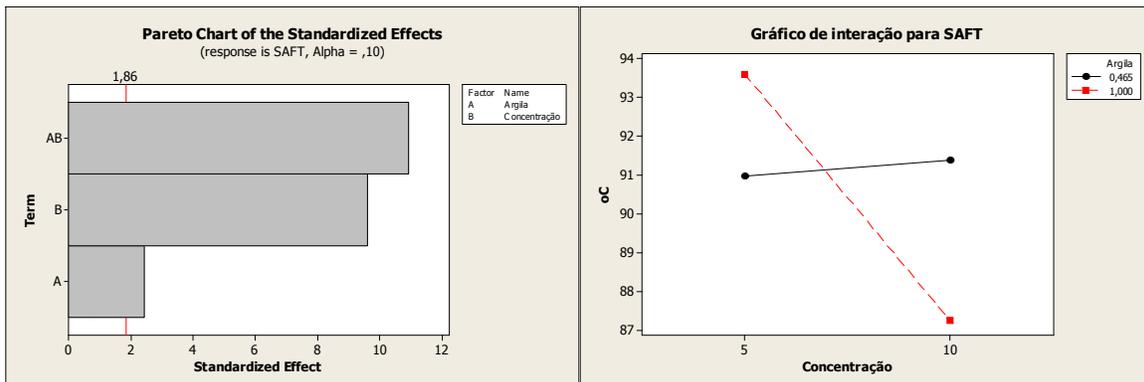
S = 0,536190 R-Sq = 96,46% R-Sq(adj) = 95,14%

Analysis of Variance for SAFT (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	28,388	28,388	14,1942	49,37	0,000
2-Way Interactions	1	34,341	34,341	34,3408	119,45	0,000
Residual Error	8	2,300	2,300	0,2875		
Pure Error	8	2,300	2,300	0,2875		
Total	11	65,029				

Estimated Coefficients for SAFT using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	82,3966
Argila	17,5701
Concentração	1,25626
Argila*Concentração	-2,52960



ANEXO J: Análise Fatorial de Flamabilidade:

Factorial Fit: Flamabilidade versus Argila; Concentração

Estimated Effects and Coefficients for Flamabilidade (coded units)

Term	Effect	Coef
Constant		4,508
Argila	-1,665	-0,833
Concentração	-2,635	-1,318
Argila*Concentração	2,145	1,073

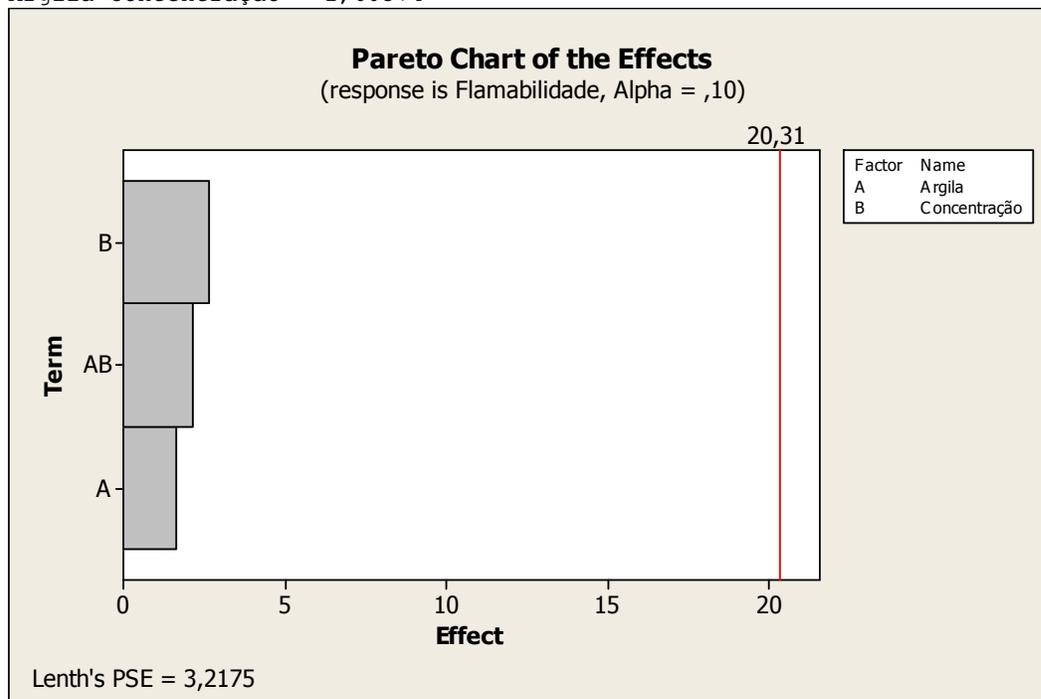
S = *

Analysis of Variance for Flamabilidade (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	9,715	9,715	4,858	*	*
2-Way Interactions	1	4,601	4,601	4,601	*	*
Residual Error	0	*	*	*		
Total	3	14,316				

Estimated Coefficients for Flamabilidade using data in uncoded units

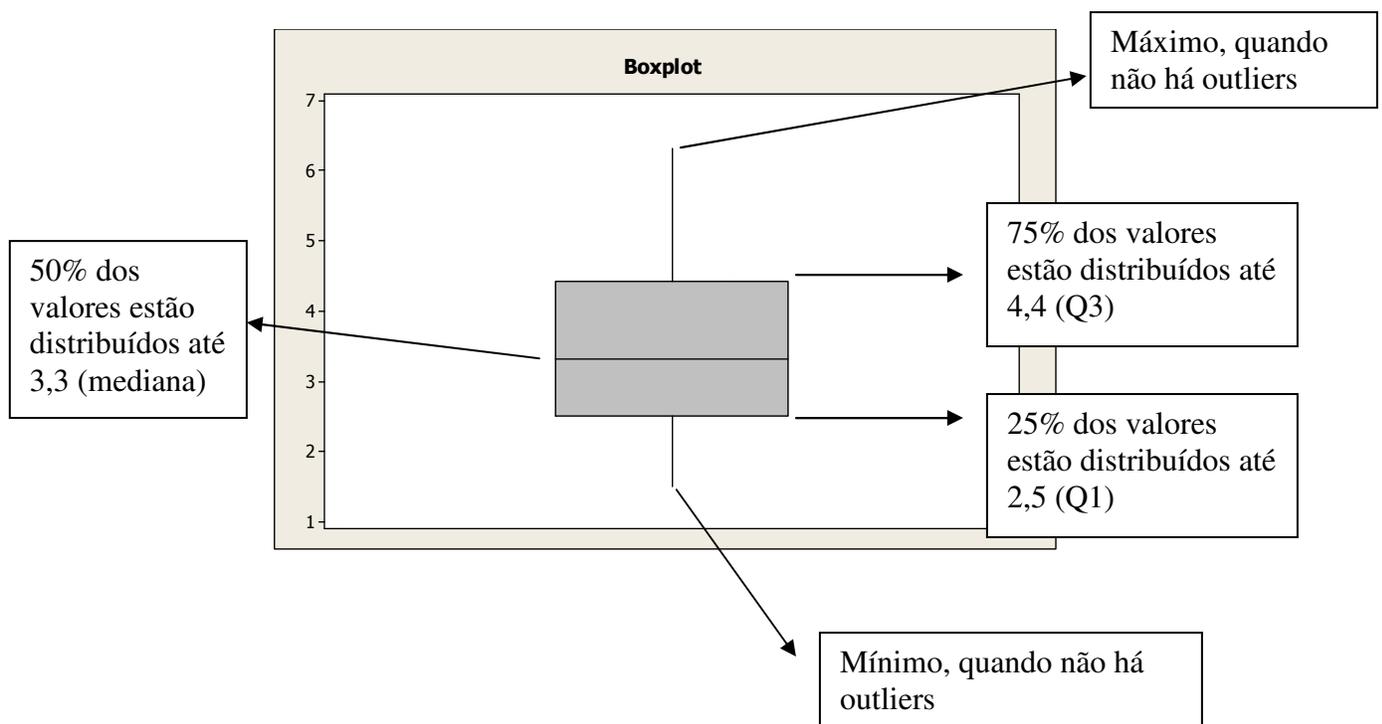
Term	Coef
Constant	19,5502
Argila	-15,1402
Concentração	-1,70174
Argila*Concentração	1,60374



ANEXO K: Utilização e interpretação de um Boxplot [75]:

O Boxplot é um gráfico que apresenta simultaneamente várias características de um conjunto de dados: locação, dispersão, simetria ou assimetria e presença de observações discrepantes (*outliers*). Este é um gráfico apropriado para a apresentação tanto de grandes quanto de pequenos conjuntos de dados.

Abaixo segue um exemplo de interpretação de um Boxplot:



ANEXO L: Resultados de testes de adesão

Resultados de Teste - Adesivos com nanoargila - adesões

Nanoargila	Concentração (phr)	Peel Aço 180° N/in	Peel Aço 180° N/dm	Peel Vidro 180° oz/in	Peel Vidro 180° N/dm	Peel Vidro 180° N/in	Shear T ambiente (min)	Shear 70oC (min)	Shear 93oC (min)	Loop Tack (N/in)	SAFT (oC)	SAFT %	Shear 70 %	Shear 93 %
0	0	17,9	0,018	57,9	0,016	16,1	> 4000	8144	130	7,7	90,1	-	-	-
25A	5	15,5	0,015	53,7	0,015	14,9	> 4000	8728	153	5,8	91,0	1%	7%	18%
25A	10	16,3	0,016	55,9	0,016	15,5	> 4000	8728	162	6,3	91,2	1%	7%	24%
20A	5	14,6	0,015	53,4	0,015	14,8	> 4000	8728	236	6,4	93,6	4%	7%	82%
20A	10	22,2	0,022	17,9	0,005	5,0	> 4000	4714	60	1,1	87,2	-3%	-42%	-54%

Amostra Referência

Peel Aço 180° N/in	Peel Vidro 180° oz/in	Peel Vidro 180° N/in	Shear T ambiente (min)	Shear 70oC (min)	Shear 93oC (min)	Loop Tack (N/in)	SAFT (oC)
18,1	64,5	17,9	> 4000	8143	130	7,5	89,5
18,3	54,5	15,2	> 4000	8143	131	7,8	90,1
17,2	54,6	15,2	> 4000	8145	129		90,7

Amostra 25A - 5phr

Peel Aço 180° N/in	Peel Vidro 180° oz/in	Peel Vidro 180° N/in	Shear T ambiente (min)	Shear 70oC (min)	Shear 93oC (min)	Loop Tack (N/in)	SAFT (oC)
15,4	52,8	14,7	> 4000	8728	153	6,3	91,7
15	54,1	15,0	> 4000	8728	154	6,1	91,1
16	54,1	15,0	> 4000	8728	153	5,1	90,1

Amostra 25A - 10phr

Peel Aço 180° N/in	Peel Vidro 180° oz/in	Peel Vidro 180° N/in	Shear T ambiente (min)	Shear 70oC (min)	Shear 93oC (min)	Loop Tack (N/in)	SAFT (oC)
16,1	57,9	16,1	> 4000	8728	165	6,2	91,7
16,2	54,5	15,2	> 4000	8729	160	6,3	91,1
16,7	55,4	15,4	> 4000	8728	160	6,2	90,7

Amostra 20A - 5phr

Peel Aço 180° N/in	Peel Vidro 180° oz/in	Peel Vidro 180° N/in	Shear T ambiente (min)	Shear 70oC (min)	Shear 93oC (min)	Loop Tack (N/in)
14,6	52,4	14,6	> 4000	8729	235	6,5
14,9	52,8	14,7	> 4000	8728	237	7
14,2	54,9	15,3	> 4000	8728	236	5,7

Amostra 20A - 10phr

Peel Aço 180° N/in	Peel Vidro 180° oz/in	Peel Vidro 180° N/in	Shear T ambiente (min)	Shear 70oC (min)	Shear 93oC (min)	Loop Tack (N/in)
21,9	24,8	6,9	> 4000	4712	60	1,6
22,4	13,6	3,8	> 4000	4715	61	0,8
22,3	15,3	4,3	> 4000	4715	60	1