

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo do comportamento reológico dos
adesivos *hot melt* PSA e sua relação com a
composição e as propriedades adesivas**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Schana Andreia da Silva

Porto Alegre

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo do comportamento reológico dos
adesivos *hot melt* PSA e sua relação com a
composição e as propriedades adesivas**

Schana Andréia da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Polímeros

Orientador:
Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Estudo reológico de adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas*, elaborada por Schana Andréia da Silva, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. César Liberato Petzhold

Prof^a. Dr^a. Marly Antônia Maldaner Jacobi

Prof^a. Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

Agradecimentos

À empresa FCC Fornecedora de Componentes Químicos e Couros, por ter permitido a execução deste trabalho, especialmente ao Sr. Valdemar Masselli Jr. por ter acreditado na minha capacidade de pesquisa.

Ao meu orientador, professor Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, pelo aprendizado, paciência e dedicação.

Aos bolsistas João Mário, Caroline, Felipe e Thaís, por terem contribuído com este trabalho.

À minha mãe, Jussara, por ser sempre meu exemplo de trabalho, esforço e alegria.

Aos meus irmãos e irmãs pelo companheirismo.

Por fim, ao Douglas e ao Cássio, por fazerem parte da minha vida.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

PSA: Adesivo sensível à pressão

HMPSA: Adesivo *hot melt* sensível à pressão

PSTC: *Pressure Sensitive Tape Council* – Conselho de Fitas Sensíveis à Pressão

ASTM: *American Society for Tests and Materials* – Sociedade Americana que padroniza testes e materiais

SBR: borracha de estireno e butadieno

PVA: Poli(acetato de vinila)

UV: Ultravioleta

SBC: Copolímero em bloco de estireno

EVA: Copolímero etileno – acetato de vinila

SBS: copolímero em bloco de estireno e butadieno

SIS: copolímero em bloco de estireno e isopreno

SEBS: copolímero em bloco de estireno e (etileno-butileno)

SEPS: copolímero em bloco de estireno e (etileno-propileno)

DCPD: Diciclopentadieno

Tg: Temperatura de transição vítrea

τ : Tensão de cisalhamento (N.m²)

μ : viscosidade Newtoniana (Pa.s)

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento (s⁻¹)

γ : Deformação

η^* : viscosidade dinâmica (Pa.s)

G' : Módulo elástico (Pa)

G'' : Módulo viscoso (Pa)

ω : Freqüência (rad/s)

δ : ângulo de defasagem (rad)

g_m : função do espectro de relaxação

λ : tempo de relaxação (s)

m : Parâmetro linear da Lei da Potência

n : Parâmetro expoente da Lei da Potência

$\tan\delta$: tangente de delta ($=G''/G'$)

E_{av} : Energia de ativação viscosa (J/mol)

$k_{G'}$, $k_{G''}$ e k_{\tan} : parâmetros lineares do Modelo de Maxwell Generalizado para G' , G'' e $\tan\delta$, respectivamente

x , y e z : parâmetros expoente do Modelo de Maxwell Generalizado para G' , G'' e $\tan\delta$, respectivamente

SAFT: *Shear Adhesive Failure Temperature* – Temperatura de falha adesiva sob ação de força cisalhante

dn/dc : incremento do índice de refração com a concentração

Resumo

Devido à sua crescente importância industrial, os adesivos do tipo PSA (Pressure Sensitive Adhesives) vêm sendo amplamente estudados, principalmente na tentativa de explicar e prever suas propriedades mecânicas e correlacioná-las à composição e às propriedades reológicas do adesivo. Neste trabalho foi estudada a influência de três parâmetros de formulação de adesivos *hot melt* PSA nas suas propriedades reológicas e mecânicas. A primeira parte do estudo consiste de um planejamento fatorial fracionado 3^{3-1} , considerando tipo de borracha (SIS, mistura de SIS e SBS e SIS), teor de óleo (10, 15 e 20%), e tipo de resina (mistura de resina alifática hidrogenada e aromática, mistura de resina alifática não-hidrogenada e aromática e copolímero alifático-aromático). Na segunda parte, a influência da relação borracha/resina e do teor de óleo nas propriedades finais foi estudada em uma composição fixa, baseada em SBS e resina copolímero alifático-aromático. Os adesivos preparados foram avaliados em ensaios de caracterização reológica em viscosímetro Brookfield e em reômetro rotacional. Ensaios de avaliação de propriedades mecânicas normalmente utilizados na indústria de adesivos foram realizados para caracterizar os adesivos testados quanto à adesão, à coesão, *ao tack* e à resistência térmica. Os resultados mostraram que os três parâmetros estudados têm efeito significativo sobre todas as propriedades mecânicas e que estas podem ser correlacionadas às propriedades reológicas. Verificou-se que a resina copolímero alifático-aromático é a melhor resina para adesivos baseados em SBS, permitindo obter-se bom *tack* nestes sistemas. Este é um importante resultado, já que formulações de *hot melt* PSA usando apenas SBS como borracha não são muito comuns devido ao seu baixo *tack*. Além disso, o SBS apresentou menor sensibilidade à perda de coesão, com o incremento do teor de óleo do que o SIS. Finalmente, foram identificadas correlações entre propriedades reológicas e mecânicas, especialmente os relacionados ao *tack* (*Loop Tack*) e à resistência térmica (SAFT), que são características essenciais de HMPSA.

Abstract

In this work, the influence of three parameters of hot melt PSA (pressure sensitive adhesives) formulations on the rheological and mechanical properties of the product was analyzed. The first part of the study consisted on a 3^{3-1} fractionated factorial design, considering rubber type (SIS rubber, a SIS and SBS mixture, or SBS rubber), oil content (10, 15 or 20%), and tackifier resin type (hydrogenated aliphatic resin mixed with aromatic resin, non-hydrogenated aliphatic resin mixed with aromatic resin, and aliphatic-aromatic copolymer resin). In the second part, SBS rubber and aliphatic-aromatic copolymer tackifier resin were taken as the basis of the formulation, and the influence of rubber/resin ratio and oil content on the final product properties was analyzed. Rheological measurements were carried out in a Brookfield viscosimeter and a rotational rheometer. The standard tests of the adhesives industry were used to determine adhesion, cohesion, tack and heat resistance for the tested formulations. The results showed that the three parameters studied have significant effects on the mechanical properties of the adhesives and that these effects can be correlated to the rheological properties of the formulation. Aliphatic-aromatic copolymer resin has proven to be the best tackifier resin to SBS based adhesives, allowing to achieve good tack in these systems. This is an important result, since hot melt PSA formulations using only SBS as rubber component are not widely used due to poor tack characteristics. Additionally, sensitivity of the adhesive cohesion to oil content increase was lower for the SBS/aliphatic-aromatic copolymer resin based system when compared to the SIS based adhesives. Complementarily, correlations between rheological parameters and rheological model parameters with tack (Loop Tack) and the heat resistance (SAFT) mechanical properties were identified.

Sumário

Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xiii
1 - Introdução	1
1.1 Objetivo Geral	3
1.2 Objetivos Específicos	3
1.3 Organização da Dissertação	4
2 - Conceitos Básicos e Revisão Bibliográfica	5
2.1 Adesivos e sua classificação	5
2.2 Fenômenos que governam o processo de colagem	7
2.2.1 Adesão	7
2.2.1.1 Mecanismos de adesão	7
A) Mecanismo de Ligação Química	8
B) Mecanismo Elétrico	8
C) Mecanismo de adsorção	9
D) Teoria da Difusão e Ancoragem Mecânica	10
2.2.1.2 Fatores que afetam a adesão	10
A) Condições de formação da junta adesiva	10
B) Efeito da pressão	11
C) Efeito da Temperatura	12
D) Rugosidade do substrato	12
E) Estrutura química do adesivo e do substrato	12
F) Forças intermoleculares atrativas	13
2.2.2 Coesão e fatores que a afetam	14
A) Estado físico do adesivo	14
B) Tipo de forças intermoleculares	14
C) Estrutura da cadeia	14
D) Espessura do filme	15
2.2.3 Tack e fatores que o afetam	15
2.3 Composição de adesivos <i>hot melt</i> PSA	16
2.3.1 Polímero Base	16
2.3.2 Resinas Taquificantes	18
2.3.3 Óleos Plastificantes	21
2.3.4 Aditivos	22
2.3.5 Estabelecimento de formulações	22
2.4 Conceitos Básicos de Reologia	24
2.4.1 Comportamento reológico ideal	24
2.4.2 Comportamento reológico de materiais poliméricos	25
A) Viscosidade dependente da taxa de deformação	25
B) Viscosidade dependente do tempo	26
C) Fluidos com tensão mínima de escoamento	26

D) Viscoelasticidade	26
2.4.3 Propriedades viscoelásticas lineares	26
2.5 Relação entre as propriedades viscoelásticas lineares e propriedades mecânicas dos adesivos.....	30
2.6 Relação entre composição de <i>hot melt</i> PSA e suas propriedades mecânicas.....	33
2.7 Contextualização deste trabalho.....	35
3 - Materiais e Métodos	37
3.1 Materiais.....	37
3.2 Métodos.....	38
3.2.1 Planejamento de experimentos.....	38
3.2.1.1 Primeiro conjunto de experimentos – Fatorial fracionado 3^{3-1}	38
3.2.1.2 Segundo conjunto de experimentos – Detalhamento do sistema SBS/Resina Copolímero Alifático-Aromático/Óleo	40
3.2.2 Preparação dos experimentos.....	40
3.2.3 Caracterização do comportamento reológico.....	41
3.2.4 Caracterização das propriedades mecânicas	41
3.2.5 Determinação do índice de Refração	45
3.2.6 Análise dos dados.....	45
4 - Resultados e Discussão.....	47
4.1 Fatorial Fracionado 3^{3-1}	47
4.1.1 Avaliação reológica.....	48
4.1.1.1 Dados obtidos.....	48
4.1.1.2 Discussão	55
A) Análise dos resultados de viscosidade	55
B) Módulo Elástico, Módulo Viscoso e $\tan\delta$	61
4.1.2 Avaliação das propriedades mecânicas	70
4.1.2.1 Peel.....	72
4.1.2.2. Shear.....	74
4.1.2.3 Loop Tack	76
4.1.2.4 SAFT (Shear Adhesive Failure Temperature)	80
4.2. Testes adicionais com formulações de SBS e resina copolímero alifático-aromático.....	81
4.2.1 Avaliação das propriedades reológicas	82
4.2.1.1 Efeito da adição de borracha à resina.....	82
4.2.1.2 Efeito da adição de óleo	86
4.2.2 Avaliação das propriedades mecânicas.....	91
5 - Conclusão e sugestões para trabalhos futuros.....	97
Referências Bibliográficas.....	99

Lista de figuras

Figura 2.1. Fenômenos de adesão e coesão em um processo de colagem	7
Figura 2.2. Esquema de adesão por ligação química	8
Figura 2.3. Esquema de adesão elétrica	9
Figura 2.4. Esquema de adesão por adsorção	9
Figura 2.5. Esquema de adesão por ancoragem mecânica	10
Figura 2.6. Estrutura química dos monômeros utilizados e as respectivas unidades repetitivas presentes em SBCs	17
Figura 2.7. Estrutura química do ácido abiético (a) e pimárico (b)	19
Figura 2.8. Resinas Hidrocarbônicas	20
Figura 2.9. Hidrogenação de uma resina hidrocarbônica alifática.....	20
Figura 2.10. Estrutura química do poliisopreno e da resina alifática baseada em 1,3-pentadieno	21
Figura 2.11. Tensão, taxa de cisalhamento e deformação em ensaio oscilatório de pequena amplitude (BIRD et al, 1989)	27
Figura 2.12. Comportamento de um polímero amorfo em função da temperatura.....	29
Figura 2.13. Representação esquemáticas das falhas coesiva (a) e adesiva (b).....	30
Figura 2.14. Tensão de descolagem em função da velocidade de separação, com indicação das regiões de falha coesiva e adesiva (GANDUR, 2001)	31
Figura 2.15. Representação esquemática do estiramento das cadeias do adesivo junto à superfície em ensaios de <i>tack</i>	34
Figura 3.1. Representação esquemática do teste de <i>Peel</i> e os diversos ângulos de avaliação, sendo a) teste a 180°; b) testes em “T”; e c) teste a 90°	42
Figura 3.2. Equipamento utilizado para teste de <i>Peel Adhesion</i>	42
Figura 3.3. Teste de <i>Shear Adhesion</i>	43
Figura 3.4. Equipamento utilizado para teste de <i>Rolling Ball</i>	44
Figura 3.5. Teste de <i>Loop Tack</i>	44
Figura 3.6. Representação esquemático do teste de <i>Loop Tack</i>	45
Figura 4.1. Curvas de viscosidade medidas em viscosímetro Brookfield para as formulações F1 a F9.....	49
Figura 4.2. Viscosidades Complexas medidas com reômetro rotacional a 150°C para as formulações F1 a F9	50
Figura 4.3. Comparativo de viscosidade obtidas com reômetro rotacional e viscosímetro Brookfield para as formulações F1 a F9.....	51
Figura 4.4. Módulo elástico (a), módulo viscoso (b) e $\tan\delta$ (c) medidos a 150°C para as formulações F1 a F9.....	52
Figura 4.5. Dados de viscosidade complexa a 40°C	53
Figura 4.6. Módulo elástico (a), módulo viscoso (b) e $\tan\delta$ (c) medidos a 40°C para as formulações F1 a F9	54
Figura 4.7. Parâmetro de interação borracha-óleo na viscosidade, sendo a) viscosidade complexa medida a 40°C e 1 rad/s; b) viscosidade complexa medida a 40°C e 100 rad/s; e c) viscosidade complexa medida a 150°C e 100 rad/s	57
Figura 4.8. Parâmetro <i>m</i> em função do teor de óleo e tipo de borracha	58
Figura 4.9. Variação de <i>Eav</i> em função do teor de óleo e composição de borracha	59

Figura 4.10. <i>Eav</i> em função do tipo de resina e teor de SBS na composição de borracha.....	59
Figura 4.11. Curvas de viscosidade dos sistemas de resina utilizados no planejamento de experimentos.....	60
Figura 4.12. Comportamento viscoelástico segundo o Modelo de Maxwell.....	63
Figura 4.13. Modelo de Maxwell Generalizado	64
Figura 4.15. Contribuições dos modos de Maxwell em a) $G'1$, b) G'' e c) $\tan\delta$ na formulação F3 a 40°C	68
Figura 4.16. Contribuições dos modos de Maxwell em a) $G'1$, b) G'' e c) $\tan\delta$ na formulação F7 a 150°C	68
Figura 4.17. Comparativo das propriedades mecânicas dos adesivos preparados na primeira etapa: (a) <i>Peel</i> , (b) <i>Shear</i> , (c) <i>Loop Tack</i> e (d) SAFT(<i>Shear Adhesive Failure Temperature</i>)	71
Figura 4.18. Correlação entre <i>Peel</i> e propriedades reológicas.....	73
Figura 4.19. Correlação entre <i>Shear</i> e propriedades reológicas	75
Figura 4.20. Determinação do Índice de Refração das resinas utilizadas no planejamento de experimentos, utilizando tolueno como solvente.....	77
Figura 4.21. Correlação entre <i>Loop Tack</i> e propriedades reológicas.....	79
Figura 4.22. Correlação entre SAFT e propriedades reológicas.....	80
Figura 4.23. Curvas de viscosidade em função da temperatura.....	83
Figura 4.24. Viscosidade das Formulações FB1 a FB4 a 150°C	84
Figura 4.25. Módulo elástico (a), módulo viscoso (b) e $\tan\delta$ dos experimentos B1 ao B4 a 150°C	85
Figura 4.27. Viscosidade complexa medida a 150°C	87
Figura 4.28. Comparativo entre medidas de viscosidade em viscosímetro Brookfield e Reômetro Rotacional ARES.....	88
Figura 4.29. Viscosidade complexa a 40°C dos experimentos FB4 a FB9	89
Figura 4.30. Propriedades viscoelásticas lineares dos experimentos FB4, FB5, FB7 e FB9 a 40°C, sendo: a) G' b) G'' e c) $\tan\delta$	90
Figura 4.31. Propriedades mecânicas dos adesivos (a) <i>Peel</i> , (b) <i>Shear</i> , (c) <i>Loop Tack</i> e (d) SAFT(<i>Shear Adhesive Failure Temperature</i>)	92
Figura 4.32. Correlação entre propriedades reológicas e teste de <i>Peel</i>	93
Figura 4.33. Correlação entre propriedades reológicas e teste de <i>Shear</i>	93
Figura 4.34. Correlação entre propriedades reológicas e teste de <i>Loop Tack</i>	94
Figura 4.35. Correlação entre <i>Eav</i> e SAFT.....	95

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Participação de cada componente em uma formulação de <i>hot melt</i> PSA	23
Tabela 2.2. Formulações típicas de <i>hot melt</i> PSA conforme a aplicação.....	23
Tabela 3.1. Características das borrachas utilizadas nos experimentos*	38
Tabela 3.2. Características das resinas utilizadas nos experimentos*	38
Tabela 3.3. Parâmetros e níveis utilizados no Planejamento de Experimentos	39
Tabela 3.4. Matriz de Experimentos realizados na primeira etapa	39
Tabela 3.5. Experimentos realizados na segunda etapa	40
Tabela 3.6. Efeitos calculados na análise dos dados	46
Tabela 4.1. Experimentos avaliados na primeira etapa.....	47
Tabela 4.2. Parâmetros da equação de Arrhenius	49
Tabela 4.3. Parâmetros da equação da lei da potência das formulações F1 a F9.....	53
Tabela 4.4. Efeitos significativos sobre a viscosidade	55
Tabela 4.5. Energia de Ativação Viscosa e coeficiente A calculados através da equação de Arrhenius para as resinas e misturas de resinas	60
Tabela 4.6. Parâmetros que apresentaram efeito significativo nos módulos elástico e viscoso e na $\tan\delta$	61
Tabela 4.7. Parâmetros x , y e z a 150°C para as formulações F1 a F9.....	65
Tabela 4.8. Parâmetros x , y e z obtidos a 40°C para as formulações F1 a F9.....	66
Tabela 4.9. Efeitos significativos sobre as propriedades k_G , $k_{G''}$ e k_{\tan} e x , y e z a 40°C	69
Tabela 4.10. Efeitos significativos sobre as propriedades k_G , $k_{G''}$ e k_{\tan} e x , y e z a 150°C	69
Tabela 4.11. Propriedades mecânicas dos adesivos preparados na primeira etapa.....	71
Tabela 4.12. Efeitos significativos nas propriedades mecânicas dos adesivos	72
Tabela 4.13. Valores estimados no teste de <i>Shear</i> e obtidos experimentalmente.....	75
Tabela 4.14. Índice de Refração das resinas estudadas, utilizando tolueno como solvente	78
Tabela 4.15. Formulação dos experimentos avaliados nos testes adicionais usando SBS.....	82
Tabela 4.16. Parâmetros da Equação de Arrhenius calculados com os dados experimentais dos experimentos da segunda etapa.....	83
Tabela 4.17. Parâmetros estimados das curvas de G'' , G' e $\tan\delta$ a 150°C	85
Tabela 4.18. Parâmetro a e E_{av} dos experimentos FB4 ao FB9	87
Tabela 4.19. Parâmetros da equação da lei da potência das formulações.....	89
Tabela 4.20. Propriedades mecânicas dos adesivos estudados na segunda etapa.....	91

Capítulo 1

Introdução

Adesivos do tipo PSA (*Pressure Sensitive Adhesives*), também denominados adesivos de *tack* permanente ou adesivos sensíveis à pressão, são adesivos que apresentam pegajosidade à temperatura ambiente. Segundo a PSTC (*Pressure Sensitive Tape Council*), um PSA consiste em um adesivo que na forma seca (sem solvente ou água) é fortemente e permanentemente pegajoso a temperatura ambiente e que adere firmemente a uma variedade de superfícies diferentes após um breve contato, sem a necessidade de uma pressão superior à pressão manual, com os dedos ou as mãos. Estes produtos não requerem ativação por água, solvente ou calor e têm suficiente força coesiva e natureza elástica de forma que podem ser manuseados com os dedos e removidos de superfícies lisas sem deixar resíduos (PSTC,2007).

A história de adesivos sensíveis à pressão (PSA) é relativamente recente, quando comparada à história de adesivos de forma geral. Povos antigos já fabricavam adesivos utilizando proteína animal e resinas naturais, mas estes não podem ser classificados como PSA, pois não apresentavam pegajosidade superficial permanente. O primeiro adesivo com características de PSA foi desenvolvido por Henry Day e registrado na patente americana número 3,965, de 1845. Em 1882, uma fita para uso médico foi registrada em uma patente alemã. Estas fitas passaram a ser produzidas em escala industrial no início do século 20. Até meados de 1920,

sua aplicação vinha sendo apenas na indústria médica, quando passou a ser utilizado como isolantes elétricos (WOO, 2002).

Os primeiros adesivos PSA foram feitos com misturas de borracha natural, resinas taquificantes e solventes. A borracha natural ainda é utilizada em algumas formulações de PSA devido principalmente ao seu baixo custo e alta força adesiva. Entretanto, estes adesivos apresentam uma forte tendência ao amarelamento e reticulação das cadeias, aumentando sua massa molar com o tempo (WILLIAMS, 2000).

Após a Segunda Guerra Mundial, com o aumento do preço dos solventes e o começo da preocupação com restrição ao uso dos mesmos devido ao impacto ambiental, deu-se início a uma etapa de pesquisa mais intensa com adesivos PSA base água e *hot melt* (WILLIAMS, 2000), utilizando como polímeros principalmente os poliácridatos e os copolímeros em bloco, respectivamente.

Atualmente, a principal aplicação para adesivos PSA é na fabricação de *tapes* (fitas adesivas para uso farmacêutico, como esparadrapo), fitas e etiquetas auto-adesivas para uso em aplicações eletrônicas, domésticas, industriais e médicas (PHILLIPS et al., 2007). Também está sendo amplamente utilizado na indústria de produtos higiênicos descartáveis, como fraldas e absorventes (QUINN, 2005; KEYSER et al., 2003).

Devido à sua crescente importância industrial, sistemas sensíveis à pressão vêm sendo amplamente estudados, principalmente na tentativa de explicar e prever suas propriedades mecânicas (HORGNIER et al., 2007; DERAIL, MARIN, 2006; GUILLEMENET et al., 2002), correlacionar suas propriedades mecânicas às propriedades reológicas (MAZZEO, 2008) e à composição (BROCKMANN e HÜTHER, 1996; AKYIAMA, 2000; FRIES, 1982).

Entretanto, a tecnologia de formulação de adesivos PSA ainda apresenta um caráter predominantemente empírico (DERAIL e MARIN, 2006), devido à dificuldade de estabelecer relações quantitativas entre comportamento reológico, propriedades adesivas e composição.

Este trabalho busca estudar o comportamento reológico e mecânico de diferentes composições de adesivos *hot melt* sensíveis à pressão (*hot melt* PSA) e estabelecer correlações entre composição, propriedades reológicas e propriedades mecânicas. Para isto, diferentes composições de adesivos foram preparadas e caracterizadas quanto às propriedades viscolásticas lineares e ao seu desempenho mecânico em testes de colagem padronizados e amplamente utilizados na indústria de adesivos.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento reológico dos adesivos *hot melt* sensíveis à pressão e estabelecer uma correlação entre suas propriedades reológicas, mecânicas e a composição.

1.2 Objetivos Específicos

Tendo em vista o objetivo geral descrito anteriormente, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- avaliar as propriedades reológicas e mecânicas de diferentes composições de *hot melt* PSA;
- correlacionar as propriedades reológicas dos adesivos *hot melt* PSA com sua composição;
- correlacionar as propriedades mecânicas dos adesivos *hot melt* PSA com suas propriedades reológicas e com a composição;
- estabelecer parâmetros de formulação para *hot melt* PSA que tenham efeito sobre suas propriedades reológicas e mecânicas.

1.3 Organização da Dissertação

No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre adesivos e suas propriedades mecânicas, conceitos básicos de reologia e reologia aplicada a polímeros. No Capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados na preparação das composições adesivas e a metodologia aplicada no desenvolvimento deste trabalho. No Capítulo 4 são apresentados os principais resultados obtidos nas análises reológicas e mecânicas e a discussão dos mesmos, buscando identificar correlações. Por fim, no Capítulo 5 estão as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Conceitos Básicos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos básicos sobre adesão e adesivos, especificamente sobre adesivos *hot melt* PSA, objeto de estudo deste trabalho. Também serão apresentados alguns aspectos teóricos sobre reologia e sua relação com o comportamento mecânico de adesivos. Devido à diversidade dos temas abordados, a revisão bibliográfica será apresentada juntamente com os conceitos básicos, à medida que os tópicos são apresentados.

2.1 Adesivos e sua classificação

Segundo a ASTM, um adesivo é um material capaz de manter materiais unidos por interação superficial, oferecendo resistência à separação.

Entre as classificações normalmente aplicadas a adesivos, as principais estão relacionadas à natureza do polímero base e do meio em que este é dissolvido. Para facilitar a compreensão dos tipos de adesivos e inserir o objeto deste trabalho neste contexto, vamos classificar os adesivos como líquidos ou sólidos.

Adesivos líquidos podem se apresentar em solução em solventes orgânicos, na forma de dispersão aquosa ou sem solvente.

Quando dissolvidos em solventes orgânicos, são chamados de adesivos base solvente, e os principais polímeros utilizados são policloropreno, poliuretano, borracha natural, copolímero estireno-butadieno (SBR) e copolímeros em bloco de poliestireno e polibutadieno ou poliisopreno. Os solventes utilizados dependem do tipo de polímero, mas os mais comumente utilizados são tolueno, hexano, misturas de frações alifáticas de seis a oito carbonos, acetona, metiletilcetona e acetato de etila.

Adesivos dispersos em água são chamados de adesivos aquosos, e são feitos principalmente a base de polímeros naturais (amido, caseína), poli(acetato de vinila) (PVA), poliacrilatos, dispersões de poliuretano, policloropreno, SBR e látex de borracha natural. Como estes polímeros não são solúveis em água, estes adesivos apresentam-se na forma de dispersão do polímero em água estabilizados com o auxílio de agentes tensoativos específicos.

Adesivos líquidos sem solvente possuem em sua constituição polímeros líquidos reativos, que aumentam sua massa molar através de uma reação química, formando um filme sólido, que confere a resistência mecânica necessária à sua utilização. São exemplos os adesivos à base de cianoacrilatos, de poliuretano reativo, de silicone, acrílicos de cura UV e epóxi.

Adesivos sólidos, também chamados de adesivos *hot melt*, são fabricados e aplicados a quente, no estado fundido. Constituem uma tecnologia em ascensão pelos ganhos econômicos e ambientais no seu uso. Os principais tipos de adesivos *hot melt* são à base de poli(etileno-co-acetato de vinila), poliamida, poliuretano, poliolefina, poliisobutileno e copolímeros em bloco de poliestireno com polibutadieno e/ou poliisopreno (SBC – *Styrene Block Copolymers*).

No caso de adesivos *hot melt* feitos de SBC, propriedades diferenciadas de flexibilidade e *tack* são conferidas, e estes adesivos são classificados como de *tack* permanente ou PSA (*Pressure Sensitive Adhesive*). A principal aplicação de adesivos *hot melt* PSA é na indústria de fraldas descartáveis e de etiquetas e fitas auto-adesivas.

2.2 Fenômenos que governam o processo de colagem

Um processo de colagem é governado por dois fenômenos físico-químicos: a adesão e a coesão. A adesão é a resistência mecânica da interface entre o filme adesivo e o substrato, enquanto que a coesão é a resistência interna do filme adesivo (Figura 2.1). Com relação à adesão, é de especial interesse a adesão instantânea, que consiste na ligação rápida entre o filme adesivo e o substrato sob ação de uma leve pressão. A adesão instantânea usualmente recebe o nome de *tack* ou pegajosidade. Cada um destes fenômenos será discutido em detalhe nas seções 2.2.1 a 2.2.3.

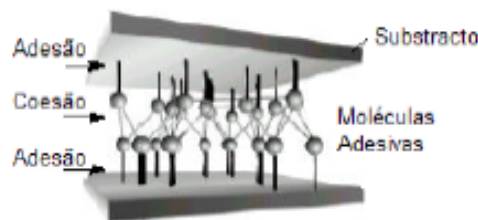


Figura 2.1. Fenômenos de adesão e coesão em um processo de colagem

2.2.1 Adesão

A adesão é usualmente classificada em dois tipos: a adesão específica e a adesão mecânica. A adesão específica, também chamada de adesão química, consiste na força de ligação entre o adesivo e o substrato, que é maior quanto maior a afinidade química entre os dois. A adesão mecânica ocorre com a penetração do adesivo nos poros do substrato, formando espécies de ganchos de fixação mecânica (VOIUTSKII, 1963). Para explicar melhor estes tipos de adesão, vários mecanismos têm sido propostos.

2.2.1.1 Mecanismos de adesão

Os principais mecanismos que explicam o fenômeno da adesão são o mecanismo de ligação química, o mecanismo elétrico, o mecanismo de adsorção e o mecanismo de difusão e ancoragem mecânica. Os três primeiros estão relacionados à adesão química e o quarto à adesão mecânica.

A) Mecanismo de Ligação Química

O mecanismo de ligação química sugere que ligações químicas covalentes podem ser formadas ao longo da interface adesivo-substrato, conforme é ilustrado na Figura 2.2. Ocorre quando sítios reativos estão presentes no substrato e são atacados pelo adesivo, como por exemplo, na colagem de madeira com poliuretanos reativos. A magnitude da energia de ruptura associada a este tipo de força é de aproximadamente 600 kJ/mol, que, em termos de adesão, é a interação de maior energia entre duas superfícies.

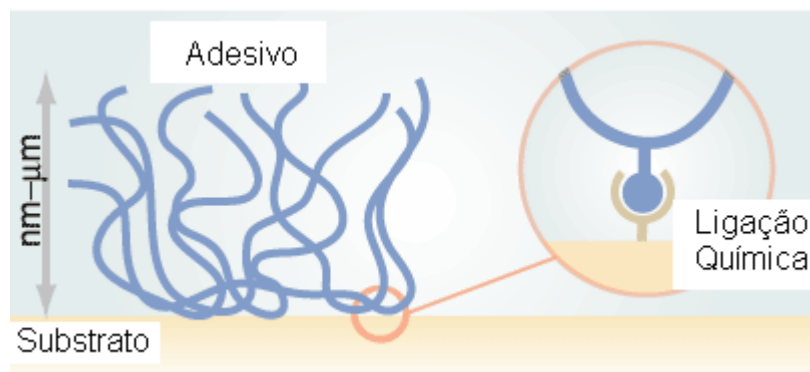


Figura 2.2. Esquema de adesão por ligação química

B) Mecanismo Elétrico

O mecanismo elétrico de adesão é um tipo de adesão química que ocorre principalmente na colagem de metais. Baseia-se na diferença de eletronegatividade entre adesivo e substrato e a força de adesão é atribuída à transferência de elétrons ao longo da interface criando cargas positivas e negativas em uma dupla camada elétrica, como pode ser visto na Figura 2.3.

Depois das ligações covalentes, a força de ligação entre as cargas é o tipo mais intenso de interação intermolecular, com energia de ruptura na ordem de 200 kJ/mol.

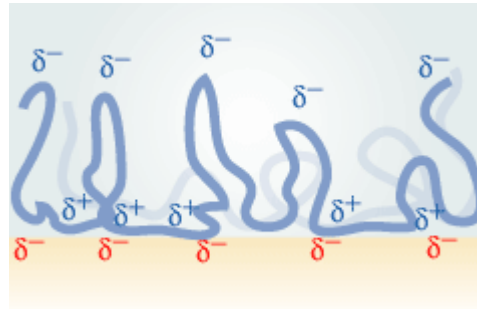


Figura 2.3. Esquema de adesão elétrica

C) Mecanismo de adsorção

A teoria da adsorção atribui a adesão química às interações de van der Waals entre as moléculas superficiais do adesivo e do substrato. De Bruyne (1957), um dos proponentes do mecanismo de adsorção, assumiu que forças atuando na fronteira sólido-líquido são adequadas para assegurar uma boa adesão.

De acordo com esta teoria, a adesão envolvendo polímeros pode ser dividida em dois estágios. O primeiro estágio compreende a migração das macromoléculas do adesivo da fase líquida para a superfície do substrato por movimento macro browniano. Enquanto o material apresenta movimento molecular, os grupos polares de ambos os materiais se aproximam. O segundo estágio da adesão representa o estabelecimento do equilíbrio de adsorção. A uma distância inferior a 5 \AA entre as moléculas do adesivo e do substrato, as forças atrativas de *van der Waals* começam a atuar. Uma representação esquemática do fenômeno de adesão por adsorção é apresentada na Figura 2.4.

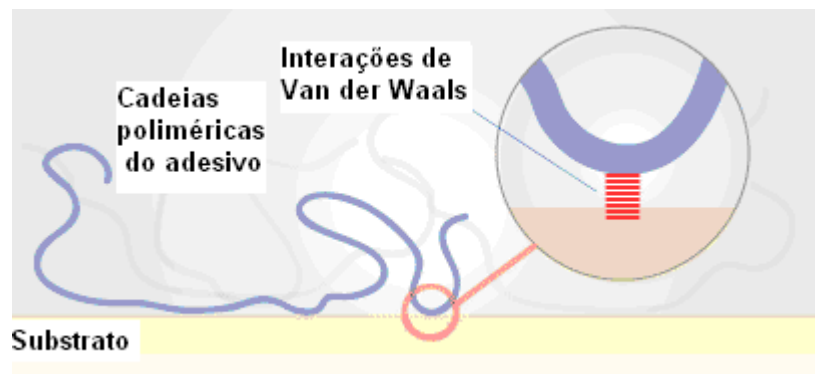


Figura 2.4. Esquema de adesão por adsorção

D) Teoria da Difusão e Ancoragem Mecânica

A teoria da difusão propõe que a força de ligação entre o adesivo e o substrato é originada pela difusão de cadeias poliméricas ou de seus segmentos individuais através de espaços formados por irregularidades na superfície do substrato. Baseia-se nas características essenciais dos polímeros: estrutura da cadeia e flexibilidade das suas moléculas e sua habilidade de exibir movimento microbrowniano.

Em substratos que apresentam rugosidade macroscópica, este mecanismo de adesão é normalmente chamado de ancoragem mecânica (Figura 2.5). Em substratos lisos, este fenômeno também ocorre, mas em uma escala microscópica.

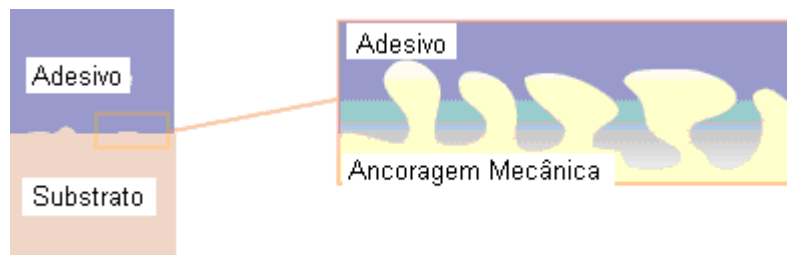


Figura 2.5. Esquema de adesão por ancoragem mecânica

2.2.1.2 Fatores que afetam a adesão

Os principais fatores que afetam a adesão são as condições de formação da junta adesiva, a pressão aplicada no momento da colagem, a temperatura, a rugosidade do substrato, a estrutura química do adesivo e do substrato e o tipo de forças intermoleculares atrativas (SATAS, 1989).

A) Condições de formação da junta adesiva

A adesão de um polímero a um substrato qualquer aumenta com o tempo de contato. Este aumento ocorre inicialmente de forma rápida e depois mais e mais lentamente, tendendo a um valor limite no infinito. As teorias de adsorção e elétrica não podem dar uma interpretação satisfatória sobre este comportamento, sendo a

teoria difusiva a mais adequada para explicá-lo. Pela teoria da difusão, com o passar do tempo, o polímero permanece difundindo-se lentamente pelo substrato, sendo assim capaz de ocupar as imperfeições superficiais de menor escala do substrato.

O equilíbrio é alcançado mais rapidamente em adesivos cristalinos, de alta temperatura de fusão. Adesivos feitos com materiais elastoméricos, como os adesivos de *tack* permanente ou PSA, demoram a atingir o equilíbrio, e percebe-se um aumento contínuo da adesão. Com isto, testes realizados com adesivos elastoméricos apresentam resultados dependentes do tempo.

B) Efeito da pressão

Uma colagem pode ser feita antes ou após a formação do filme. O processo de colagem antes da formação do filme consiste na aplicação do adesivo e união dos materiais antes que o solvente evapore ou o adesivo solidifique. É o processo utilizado com adesivos aquosos de PVA, adesivos reativos e *hot melts* que não são do tipo PSA. Colagem após a formação do filme consiste na união dos materiais que serão colados após a evaporação do solvente ou, no caso de *hot melts*, o resfriamento do adesivo. PSAs e colas de poliuretano e policloropreno são os principais adesivos utilizados neste processo.

Nas colagens realizadas antes da formação do filme, o aumento da pressão não afeta positivamente a colagem, pois os materiais tendem a escorregar, deformar-se e o adesivo pode penetrar demais no substrato.

Já no caso de colagem efetuada após a formação do filme, uma maior pressão possibilita um maior contato entre o adesivo e o substrato e uma maior difusão, no caso dos adesivos tipo PSA, o que gera uma maior adesão.

Cabe salientar que na linguagem usual na indústria de adesivos, a colagem antes da formação do filme é designada de colagem “a úmido” ou “molhada”, enquanto que a colagem após a formação do filme recebe o nome de “colagem a seco”. No entanto, do ponto de vista conceitual, estes termos só podem ser aplicados no caso de adesivos aquosos, pois os termos úmido, molhado e seco são relacionados à presença ou ausência de água, que não é utilizada em adesivos base solvente e *hot melt*.

C) Efeito da Temperatura

No momento da união dos substratos, o aumento da temperatura do filme adesivo gera colagens de maior resistência mecânica quando de volta à temperatura ambiente, devido à maior difusão resultante de uma combinação de maior mobilidade das cadeias poliméricas e menor viscosidade do adesivo.

Por outro lado, no momento da descolagem, o aumento da temperatura diminui a intensidade das forças de van der Waals, e com isso, a adesão diminui.

D) Rugosidade do substrato

A superfície do substrato afeta consideravelmente a adesão. Se o substrato tem uma superfície lisa, e a adesão é fraca, o rompimento da ligação adesiva ocorre ao longo da interface adesivo-substrato. Com o aumento da rugosidade com os mesmos materiais, a adesão específica não é alterada, mas observa-se normalmente um aumento na força de adesão pelo aumento da área de contato e pelos efeitos de ancoragem. A partir de então, a falha adesiva passa a ser substituída por uma falha coesiva.

E) Estrutura química do adesivo e do substrato

Considerando a teoria da difusão, as principais características químicas que afetam a adesão estão relacionadas à difusividade dos polímeros, como massa molar, forma e estrutura das moléculas. Ao lado destas, a presença de grupos polares e a habilidade de formar cristais se mostram diferenciais para uma boa colagem.

Materiais de baixa massa molar tendem a ter uma menor resistência interna, entretanto apresentam boa capacidade de difusão sobre o substrato. À medida que a massa molar aumenta, o material passa a ter melhores propriedades mecânicas e, conseqüentemente, maior resistência interna. Por outro lado, com uma cadeia mais longa e os movimentos mais restritos, menor é a difusividade do polímero. Devido a isso, a massa molar deve ser tal que confira boas propriedades mecânicas ao filme do adesivo e que garanta ao adesivo uma boa capacidade de penetração. Dificilmente uma solução de compromisso em relação a estes dois fatores é

encontrada utilizando um material único, sendo que uma mistura de materiais de diferentes massas molares é utilizada na composição dos adesivos.

Quanto à estrutura da cadeia, pequenas ramificações normalmente favorecem a adesão pela maior facilidade de difusão dos grupos laterais. À medida que estas ramificações se tornam mais freqüentes, passam a oferecer impedimento estérico à cadeia, exercendo, então, efeito contrário. Polímeros reticulados, não possuem adesão, pois a restrição do movimento difusivo impede um contato efetivo dos materiais que se desejam unir.

F) Forças intermoleculares atrativas

Ligações intermoleculares entre adesivo e substrato podem ser do tipo elétricas, onde temos interação de íons e materiais polares, ou de van der Waals, nos demais casos.

As forças atrativas de van der Waals podem ser do tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido ou forças de dispersão. O primeiro tipo, dipolo-dipolo, ocorre em moléculas cuja polaridade é permanente. Uma molécula com dipolo permanente pode provocar um dipolo induzido em uma outra molécula vizinha, gerando uma força de atração dipolo-dipolo induzido. O terceiro tipo, forças de dispersão ou de London, ocorrem em moléculas apolares, cuja distribuição de cargas elétricas apresenta uma configuração instantânea assimétrica, na forma de dipolo instantâneo que gera um dipolo induzido nas moléculas vizinhas (PILLA, 2006).

Um caso particular de interações dipolo-dipolo são as ligações de hidrogênio, que ocorrem em moléculas que apresentam hidrogênio ligado a elementos eletronegativos como F, O e N. Estas forças intermoleculares são mais intensas do que outras interações dipolo-dipolo, mas atuam a uma distância menor, cerca de 2 a 3 Å (GANDUR, 2001).

Adesivos classificados como de alto desempenho são, em sua maioria, polares, e apresentam boa adesão em substratos polares. Substratos apolares tendem a formar ligações fracas com os adesivos polares e, normalmente, são submetidos a tratamentos de modificação superficial para melhorar esta afinidade.

2.2.2 Coesão e fatores que a afetam

Coesão pode ser definida como resistência interna do adesivo e consiste na capacidade do filme de adesivo de resistir a uma força de descolagem. Está relacionada às forças intermoleculares atuantes entre os materiais constituintes do adesivo. Os principais fatores que afetam a coesão serão apresentados a seguir.

A) Estado físico do adesivo

Materiais líquidos apresentam forças intermoleculares mais fracas do que materiais sólidos, por isso, a coesão do adesivo aumenta à medida que ocorre a evaporação do solvente, orgânico ou água, ou o resfriamento nas colagens feitas a quente. Isso ocorre porque quando o adesivo está sólido, apresenta menos movimento molecular, permitindo uma maior aproximação das cadeias e, com isso, forças intermoleculares mais fortes.

Após a formação do filme, aqueles adesivos cujo polímero base é semicristalino, ainda passam pelo processo de cristalização, que consiste na organização e aproximação das cadeias, conferindo maior resistência mecânica.

B) Tipo de forças intermoleculares

A coesão do adesivo é dada pela intensidade das forças intermoleculares atuantes entre as moléculas dos materiais que o constituem. Adesivos que apresentam forças intermoleculares de dispersão, como os adesivos feitos de SBS e SIS, por exemplo, apresentam menor coesão.

C) Estrutura da cadeia

Os polímeros que constituem os adesivos podem ser lineares, ramificados ou reticulados. Os polímeros lineares, apesar de poder formar estruturas mais compactas com boas propriedades mecânicas na fabricação de peças, em adesivos não apresentam coesão satisfatória, pois o deslizamento entre cadeias é facilitado.

Adesivos feitos com polímeros ramificados, além de incorporar outras matérias-primas mais facilmente, apresentam resistência ao deslizamento e em alguns momentos até restrição ao movimento, conferindo maior coesão.

Entretanto, mesmo os polímeros ramificados de alta coesão, têm sua coesão diminuída com o aumento da temperatura devido ao maior movimento molecular e conseqüente aumento do deslizamento das cadeias poliméricas.

Isso não ocorre em adesivos reticulados, pois o entrecruzamento através de ligações formais confere uma alta resistência mecânica, sendo necessário mais energia para romper o filme de adesivo.

D) Espessura do filme

Na maioria dos sistemas adesivos, observa-se uma diminuição da resistência mecânica com o aumento da espessura do filme de adesivo. A falha observada nestes casos é coesiva, isto é, o rompimento da camada de adesivo é mais fácil quanto maior sua espessura.

Entre as hipóteses que tentam explicar este efeito, pode-se citar a maior probabilidade de ocorrência de falhas na camada de adesivo à medida que a espessura aumenta. No entanto, esta hipótese se limita a explicar falhas mecânicas do adesivo provocadas por pontos de descontinuidade. Outra hipótese considera que com uma maior camada, o adesivo tende a fluir e se deformar mais facilmente.

Entretanto, a hipótese que melhor explica este efeito foi proposta por de Bruyne, em 1957. Segundo este autor, durante a formação do filme sólido, ocorre um encolhimento devido à evaporação do solvente ou ao resfriamento, no caso de adesivos *hot melt*. O encolhimento volumétrico é mais significativo quanto maior a espessura de adesivo aplicado, resultando em maior tensão do filme e propiciando o surgimento de falhas.

2.2.3 Tack e fatores que o afetam

Tack é uma das propriedades mais importantes de adesivos sensíveis à pressão e é definido como a habilidade de um adesivo de formar uma ligação de força mensurável com outro material sob condições de leve pressão e curto tempo de contato. Em termos quantitativos, o *tack* é definido pela ASTM como a força requerida para separar um aderente e um adesivo em uma interface imediatamente após eles terem sido unidos com uma leve pressão. Entretanto, como o *tack* deve

ser uma adesão imediata e reversível, esta propriedade não deve ser superior à coesão do filme adesivo, devendo deixar a superfície sem resíduos após sua remoção.

Levando em conta que o *tack* pode ser interpretado como uma adesão instantânea, os fatores que influenciam na adesão, isto é, tempo de contato, pressão e temperatura, também terão influência similar sobre o *tack*. Também devido às características de tempo de resposta associadas às medições de *tack*, esta propriedade sofre uma influência muito maior das características viscoelásticas do adesivo (SATAS, 1989), como será discutido na Seção 2.5.

2.3 Composição de adesivos *hot melt* PSA

Os adesivos *hot melt* PSA são constituídos de um polímero base, resinas taquificantes, plastificantes e aditivos. Nas seções seguintes, serão apresentadas as principais características destes materiais para uso em *hot melt* PSA a base de SBC (*Styrenic Block Copolymer* – copolímeros em bloco de estireno).

2.3.1 Polímero Base

O polímero base é o responsável pelas principais propriedades mecânicas do adesivo. Geralmente utiliza-se SBC, porém podem ser utilizados EVA, poliisobutileno, acrílicos de cura UV e poli-alfa olefina amorfa. No caso dos SBCs, devido à sua morfologia de duas fases, com blocos terminais de poliestireno e um bloco central elastomérico, à temperatura ambiente o bloco de poliestireno atua como uma espécie de reticulador físico, mantendo o elastômero em uma rede tridimensional, conferindo alta força coesiva e elasticidade (GALAN et al., 1996). Entre os SBCs utilizados, os principais são copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) e estireno-isopreno-estireno (SIS). Na Figura 2.6 são apresentadas as estruturas dos monômeros butadieno, isopreno e estireno e das unidades poliméricas que originam.

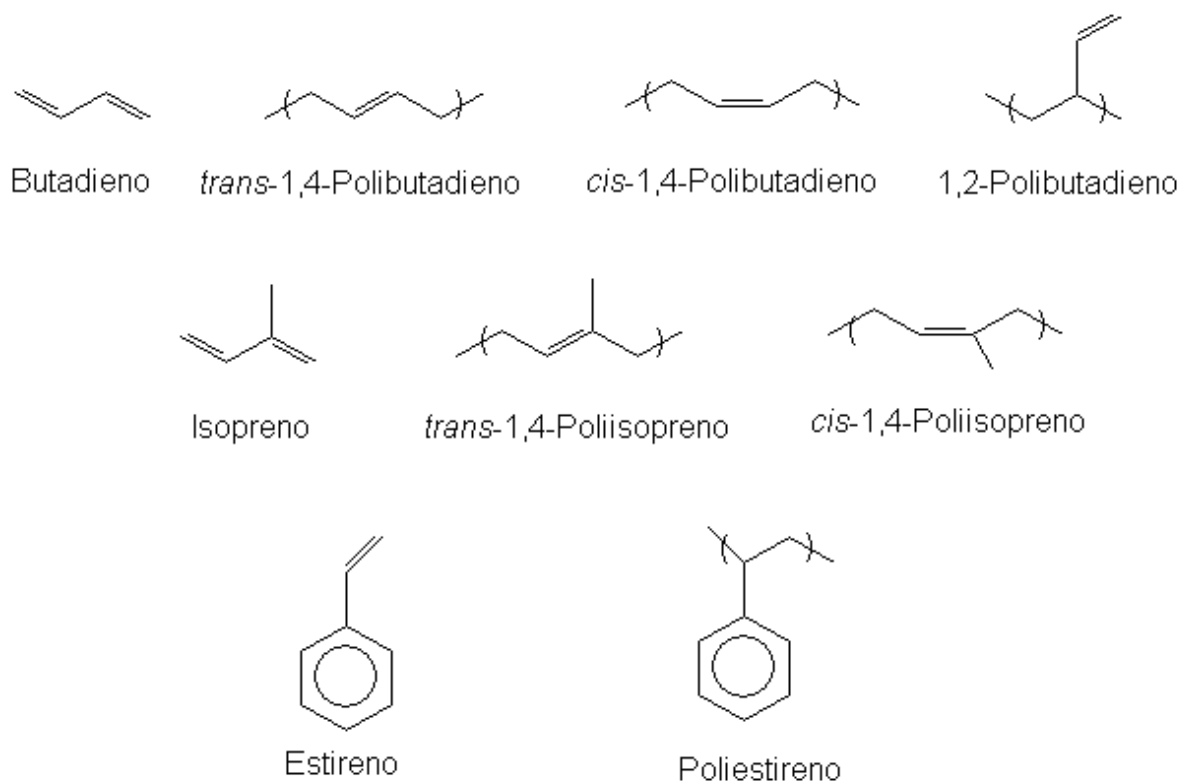


Figura 2.6. Estrutura química dos monômeros utilizados e as respectivas unidades repetitivas presentes em SBCs

Os copolímeros em bloco são obtidos por polimerização aniônica em solução, utilizando iniciadores do tipo alquil-lítio. Na fabricação dos copolímeros em bloco, muitas variações podem ser feitas na estrutura, sendo as principais relacionadas à sua massa molar, teor de estireno, monômeros usados na polimerização e ao número de blocos na cadeia polimérica (SATAS, 1989).

Para conferir propriedades típicas de PSA, o teor de estireno no composto deve ser de 15 a 30% e a massa molar do bloco estirênico deve estar acima de 11.000 g/mol para se manter imiscível com a fase elastomérica. (CRETON, 2003).

A hidrogenação do bloco elastomérico gera materiais com melhor resistência à oxidação, melhorando sua estabilidade térmica e à radiação ultravioleta. A hidrogenação do SBS dá origem ao copolímero estireno-(etileno/butileno)-estireno (SEBS) e do SIS dá origem ao copolímero estireno-(etileno/propileno)-estireno (SEPS). Como o processo de hidrogenação é uma etapa adicional no processo

produtivo, estes produtos têm um custo mais alto do que os respectivos materiais insaturados.

O SIS possui melhor facilidade de taquificação em relação ao SBS em função da natureza química do isopreno, que possui uma estrutura linear com um carbono a mais na unidade monomérica, conforme apresentado na Figura 2.6. Sua estrutura linear proporciona uma melhor conformação e molhabilidade quando processado com tipos específicos de resinas taquificantes, conforme será apresentado na seção 2.3.2. O radical metila em posições regulares, por sua vez, acentua o efeito de travamento mecânico, que confere à composição melhores propriedades adesivas. (QUAIATTI, 2005).

Desta forma, adesivos feitos com SIS geralmente apresentam melhor adesão e *tack*, a temperatura ambiente e a baixas temperaturas, além de maior facilidade de aplicação, mas seu custo chega a ser o dobro do custo do SBS. Com SBS, por sua vez, são obtidos adesivos com melhores propriedades mecânicas em temperaturas mais altas.

2.3.2 Resinas Taquificantes

Resinas taquificantes são adicionadas em adesivos *hot melt* PSA principalmente para conferir adesão e *tack*. A seleção das resinas é o mais importante aspecto no desenvolvimento de formulações de *hot melt* PSA baseado em SBC.

Como os adesivos baseados em SBC são sistemas bifásicos, as resinas utilizadas devem ser compatíveis com apenas uma das fases. Resinas compatíveis com ambas as fases podem atuar como agente compatibilizante e provocar uma solubilização dos domínios estirênicos na matriz elastomérica, prejudicando as propriedades mecânicas do adesivo. Resinas incompatíveis com as duas fases formam uma terceira fase, e não devem ser utilizadas em *hot melt* PSA.

Quanto à origem, as resinas utilizadas em *hot melt* PSA podem ser agrupadas em dois tipos: derivadas da colofônia e derivadas do petróleo.

Colofônia é uma resina termoplástica extraída do pinheiro, que consiste em

uma mistura de ácidos orgânicos como abiético, pimárico e seus derivados (Figura 2.7). As resinas obtidas a partir da colofônia são conhecidas como resinas de breu, e compreendem o breu, o breu modificado e seus ésteres.

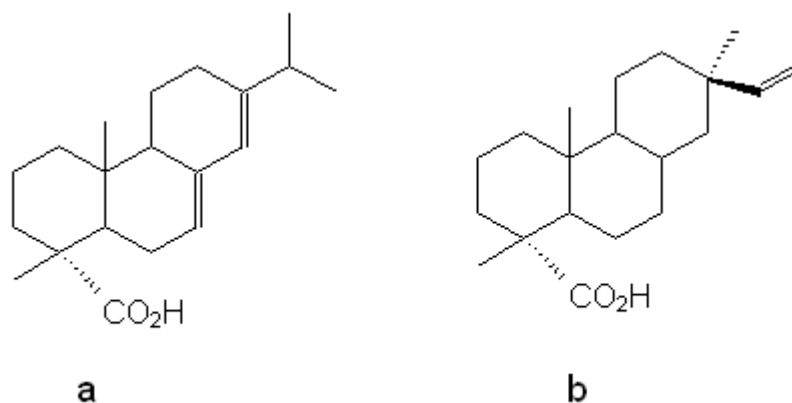


Figura 2.7. Estrutura química do ácido abiético (a) e pimárico (b)

O breu propriamente dito gera sistemas adesivos de baixa qualidade, pois provoca a oxidação de equipamentos e das matérias-primas que constituem o adesivo, devido a sua alta acidez. As principais alterações realizadas para produzir as resinas classificadas como breu modificado são a polimerização do breu e a sua hidrogenação.

Ésteres de breu são obtidos através da reação do breu ou do breu modificado com álcoois polifuncionais como etilenoglicol, glicerol e pentaeritritol, principalmente.

As resinas derivadas do petróleo são resinas hidrocarbônicas obtidas pela polimerização de frações leves do petróleo, contendo monômeros aromáticos (estireno e indeno), alifáticos (metil buteno, pentadieno, entre outros) e cíclicos (diciclopentadieno), também denominados C-9, C5 e DCPD, respectivamente. Na Figura 2.8 são apresentadas as principais resinas hidrocarbônicas e sua origem.

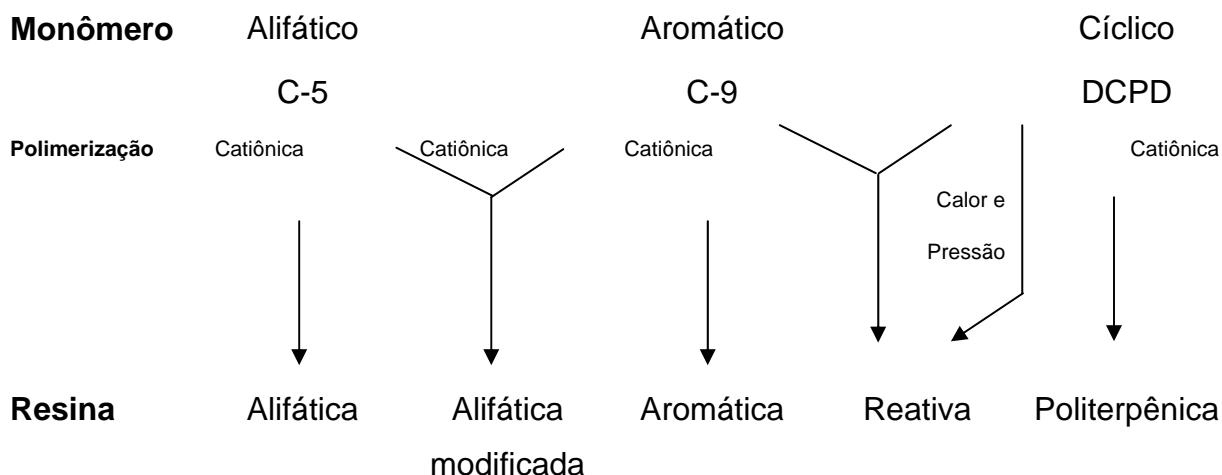


Figura 2.8. Resinas Hidrocarbônicas

Assim como com as borrachas e as resinas derivadas de breu, a hidrogenação de resinas hidrocarbônicas gera produtos de melhor resistência à oxidação, mas apresentam custo mais elevado. Na Figura 2.9 é esquematizado o efeito de hidrogenação de uma resina hidrocarbônica alifática.

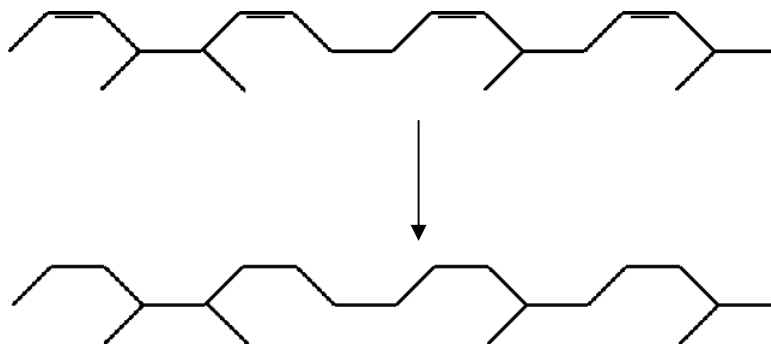


Figura 2.9. Hidrogenação de uma resina hidrocarbônica alifática

Resinas compatíveis com o bloco elastomérico têm como principal função conferir *tack* à borracha termoplástica. De forma geral, resinas derivadas de breu, resinas politerpênicas, alifáticas e alifáticas modificadas e hidrogenadas são compatíveis com o bloco elastomérico.

Quando o bloco elastomérico é baseado em poliisopreno, resinas hidrocarbônicas alifáticas fornecem os melhores resultados de *tack* e estabilidade,

pela semelhança entre as cadeias poliméricas, como pode ser visto na Figura 2.10.

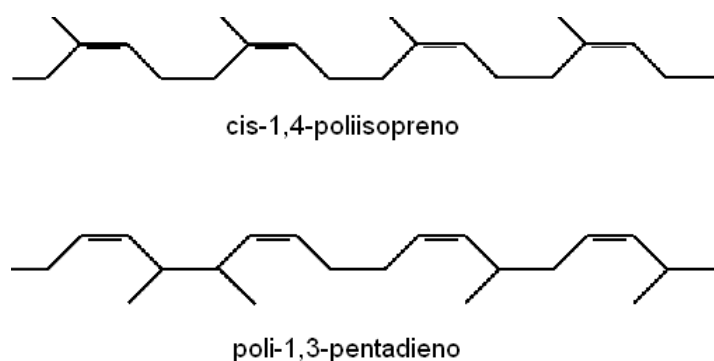


Figura 2.10. Estrutura química do poliisopreno e da resina alifática baseada em 1,3-pentadieno

As resinas compatíveis com o bloco estirênico são as resinas aromáticas e as reativas, sendo as aromáticas as mais utilizadas. A adição de resina aromática diminui a viscosidade e aumenta a coesão do adesivo PSA, mas diminui o *tack*.

Novas resinas estão sendo utilizadas, como resinas alifáticas-co-aromáticas ou alifáticas modificadas, que oferecem como principal vantagem a facilidade na obtenção de sistemas mais estáveis.

2.3.3 Óleos Plastificantes

Os plastificantes têm como função reduzir a viscosidade do adesivo quando fundido e assim facilitar sua aplicação, além de evitar a cristalização dos polímeros e resinas do adesivo, mantendo a pegajosidade superficial. Os óleos plastificantes usados em *hot melt* PSA são misturas de oligômeros derivados do petróleo classificados em aromáticos, parafínicos e naftênicos.

Óleos aromáticos contêm anéis aromáticos em sua estrutura e são compatíveis com os blocos de estireno. Atuam amaciando os domínios rígidos e diminuindo, dessa forma, a coesão e a resistência térmica. Óleos parafínicos são oligômeros saturados de cadeia linear e são menos compatíveis com os blocos

estirênicos e butadiênicos. Formam misturas instáveis com SBS, mas são usados em produtos higiênicos e farmacêuticos, pois não apresentam irritabilidade à pele. Óleos naftênicos são hidrocarbonetos cíclicos e saturados e apresentam boa compatibilidade com SIS e SBS, sendo mais indicados para adesivos PSA.

2.3.4 Aditivos

Borrachas termoplásticas e resinas hidrocarbônicas insaturadas são suscetíveis ao ataque por oxigênio, ozônio e radiação UV. Por esta razão, a principal classe de aditivos adicionados aos *hot melt* PSAs são os antioxidantes. A degradação dos *hot melt* PSAs, provoca perda de propriedades mecânicas como adesão, coesão e *tack*, mudanças na viscosidade, formação de pele e/ou gel, além de intensificar a coloração do filme de adesivo.

Desta forma, antioxidantes devem ser adicionados à formulação para evitar a degradação durante a fabricação, a aplicação e para proteger o adesivo aplicado no seu uso. Geralmente uma combinação de diferentes antioxidantes é utilizada para garantir a proteção do adesivo em todas estas etapas.

Os aditivos antioxidantes podem ser classificados primários ou secundários. Os antioxidantes primários atuam como doadores de hidrogênio e inibem a oxidação via reações de terminação de cadeia através da doação de um hidrogênio a espécies radicais livres. Constituem derivados dos fenóis ou aril aminas secundárias, que formam radicais estáveis, não abstraindo hidrogênio da cadeia polimérica.

Antioxidantes secundários decompõe peróxidos e hidroperóxidos em produtos estáveis e não-radicalares. Esta classe inclui os compostos contendo enxofre e fósforo, particularmente os fosfitos e tioésteres.

2.3.5 Estabelecimento de formulações

Um adesivo *hot melt* PSA é constituído de mistura de borracha, resina, óleos plastificantes e aditivos, em proporções conforme apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Participação de cada componente em uma formulação de *hot melt* PSA

<i>Material</i>	<i>phr</i>	<i>%</i>
Borracha	100	20-30
Resina	150-200	40-60
Óleo	50-100	15-30
Antioxidante	2-5	0,5-1,5

A composição do adesivo *hot melt* PSA determina seu comportamento reológico, que por sua vez, influencia nas suas propriedades adesivas. Apesar disso, o estabelecimento de formulações de *hot melt* PSA ainda permanece sendo um processo essencialmente empírico, pois é difícil estabelecer relações quantitativas que levem em conta suas propriedades superficiais e reológicas (DERAIL, MARIN, 2006).

Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas formulações típicas de *hot melt* PSA conforme sua aplicação.

Tabela 2.2. Formulações típicas de *hot melt* PSA conforme a aplicação

<i>Componentes</i>		<i>Formulações</i>		
<i>Nome comercial</i>	<i>Descrição</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
		<i>(Fita auto-adesiva)</i>	<i>(Montagem de fraldas descartáveis)</i>	<i>(Fita com resistência a intemperismo)</i>
Kraton D 1102	SBS		10	
Kraton D 1163	SIS	34	20	
Kraton G 1657	SEBS			35
Regalrez 1094	Resina DCPD hidrogenada			38
Regalrez 1018	Resina DCPD hidrogenada			26
Piccotac A1100	C5	50,5	50	
Plastolyn 290	Aromática	5		
Irganox 1010	Antioxidante fenólico	0,5	0,5	1
Calsol 5500	Óleo naftênico	10		
	Óleo parafínico		19,5	

Na primeira formulação apresentada, para fita auto-adesiva, utiliza-se uma mistura borracha/resina que confira alto *tack* (SIS e resina alifática C5), enquanto que para montagem de fralda descartável costuma-se utilizar mistura de SIS e SBS para redução de custo, utilizando também a resina alifática como taquificante. Com esta adição de SBS, a principal propriedade prejudicada é o *tack*, o que impede a utilização de mesmo SBS em fitas auto-adesivas. Já a utilização de resina aromática na primeira formulação confere maior coesão, que é uma propriedade importante para fitas auto-adesivas, pelo tipo de esforço que os materiais sofrem durante sua fabricação, armazenagem e utilização (normalmente as fitas auto-adesivas são tensionadas na confecção dos rolos), o que não ocorre na montagem de fraldas descartáveis. Também o óleo plastificante usado difere para estes dois tipos de *hot melt* PSA: óleos naftênicos conferem maiores propriedades mecânicas, mas não podem ser usados em produtos higiênicos e farmacêuticos por apresentarem certo grau de irritabilidade à pele.

A terceira formulação de *hot melt* PSA apresentada é uma formulação típica para fita auto-adesiva com resistência ao intemperismo. Para este produto, se utiliza borracha SEBS e resinas hidrocarbônicas hidrogenadas. Não se utiliza óleo devido à tendência à migração do mesmo quando exposto às intempéries e para baixar a viscosidade do adesivo, uma das resinas é líquida na temperatura de uso do adesivo.

2.4 Conceitos Básicos de Reologia

O estudo de um processo de colagem é de natureza essencialmente multidisciplinar. Entre os ramos da ciência envolvidos no estudo de sistemas adesivos, a reologia constitui uma área de grande importância (PETRIE, 2005). Reologia é a ciência que estuda a relação entre tensão e deformação nos materiais.

2.4.1 Comportamento reológico ideal

Quando submetidos a uma tensão, líquidos ideais deformam irreversivelmente enquanto que sólidos ideais deformam elasticamente. A relação

entre tensão e taxa de deformação de líquidos de comportamento ideal foi proposta por Newton em 1687 e é dada por:

$$\tau = -\mu.\dot{\gamma} \quad (2.1)$$

onde τ é a tensão, μ é a viscosidade newtoniana e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. A viscosidade newtoniana, representa a resistência do fluido ao escoamento (BIRD et al, 1989)

Sólidos ideais, também chamados de sólidos de Hooke, seguem a lei de Hooke (1678), que estabelece uma relação linear entre a tensão e a deformação de um sólido. À constante de proporcionalidade dá-se o nome de módulo de Young em movimentos de compressão e alongação e de módulo elástico de cisalhamento quando submetidos à tensão de cisalhamento.

$$\tau = -E.\varepsilon \quad \text{ou} \quad \tau = -G.\gamma \quad (2.2)$$

onde τ é a tensão, E é o módulo de Young, ε é a deformação alongacional, G é o módulo elástico de cisalhamento e γ é a deformação por cisalhamento.

2.4.2 Comportamento reológico de materiais poliméricos

Materiais poliméricos apresentam desvios em relação ao comportamento ideal que podem ser divididos em quatro categorias:

A) Viscosidade dependente da taxa de deformação

Nestes casos, não há uma relação linear entre viscosidade e taxa de deformação e o fluido pode ser classificado como dilatante e pseudoplástico. Fluidos dilatantes apresentam desvio positivo em relação à Lei de Newton e sua viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Fluidos pseudoplásticos apresentam desvio negativo em relação à Lei de Newton e sua viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Em regiões de baixa e alta taxa de deformação, entretanto, estes materiais apresentam característica de fluido newtoniano (BIRD et al., 1989).

B) Viscosidade dependente do tempo

A viscosidade destes fluidos não se mantém constante ao longo do tempo enquanto submetidos a uma tensão. Podem ser classificados como reopéticos, quando a viscosidade aumenta durante o cisalhamento, ou tixotrópicos, quando a viscosidade diminui (BIRD et al., 1989).

C) Fluidos com tensão mínima de escoamento

Estes fluidos, como sugere a designação, requerem uma tensão mínima para que ocorra escoamento, sendo que a partir deste o valor de tensão aumenta com a deformação, de forma linear ou não-linear.

D) Viscoelasticidade

Materiais viscoelásticos são aqueles que, quando submetidos a uma tensão, combinam em sua resposta mecânica contribuições elásticas com contribuições viscosas. Este comportamento é característico da maioria dos materiais poliméricos e é consequência da elevada massa molar das cadeias poliméricas e do fato que estas encontram-se, total ou parcialmente, em conformação de novelos aleatórios entrelaçados. Assim, respondem elasticamente em ensaios de alta frequência pelos pontos de restrição física, mas em baixas frequências permite o escoamento entre as cadeias, com uma predominante resposta viscosa.

2.4.3 Propriedades viscoelásticas lineares

Assim como no caso de materiais com resposta puramente viscosa, a tensão desenvolvida em materiais viscoelásticos também pode apresentar relação linear ou não linear com a deformação exercida. A relação linear acontece a baixas deformações, enquanto os fenômenos não lineares aparecem à medida que se trabalha com deformações maiores. Apesar de que em muitas aplicações práticas predominam efeitos viscoelásticos não lineares, as propriedades viscoelásticas lineares são de fundamental importância no estudo de sistemas poliméricos, pois elas dependem somente do material e não das condições de deformação, sendo assim fundamentais para o estabelecimento das relações entre resposta mecânica e

estrutura do sistema polimérico.

Em um cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, as propriedades viscoelásticas lineares que podem ser determinadas são: viscosidade dinâmica (η^*), módulo viscoso (G'') e módulo elástico (G'). Neste ensaio, um movimento oscilatório senoidal é realizado a uma frequência ω . A deformação e a taxa de cisalhamento em um instante t são dadas pelas expressões:

$$\gamma_{yx} = \gamma^0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.3)$$

$$\dot{\gamma}_{yx}(t) = \partial \gamma_{yx} / \partial t = \gamma^0 \omega \cos(\omega t) = \dot{\gamma}^0 \cos(\omega t) \quad (2.4)$$

onde γ^0 e $\dot{\gamma}^0$ são as amplitudes da deformação e da taxa de deformação. Para fluidos Newtonianos, a tensão τ_{yx} está em fase com a taxa de deformação $\dot{\gamma}_{yx}$. Para um sólido de Hooke a tensão está em fase com a deformação. Para materiais poliméricos, a tensão está fora de fase com a deformação e com a taxa de cisalhamento, e o ângulo de defasagem δ caracteriza o nível de resposta elástica apresentada pelo material conforme está apresentado na Figura 2.11 (BIRD et al., 1989).

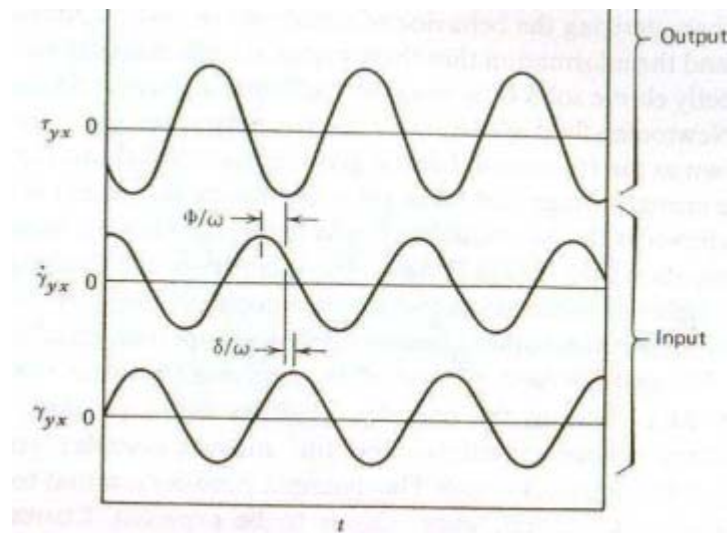


Figura 2.11. Tensão, taxa de cisalhamento e deformação em ensaio oscilatório de pequena amplitude (BIRD et al, 1989)

Para uma determinada tensão de cisalhamento, pode-se medir a amplitude da tensão e o deslocamento de fase como uma função da frequência ω . Assumindo que a amplitude da deformação é suficientemente pequena tal que a tensão seja linear para a deformação e para a taxa de deformação, as equações para a tensão podem ser escritas da seguinte forma:

$$\tau_{yx} = -A(\omega)\gamma^0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (0 \leq \delta \leq \pi/2) \quad (2.5)$$

$$\tau_{yx} = -B(\omega)\dot{\gamma} \cos(\omega t - \phi) \quad (0 \leq \phi \leq \pi/2) \quad (2.6)$$

onde $\phi = \pi/2 - \delta$.

As equações da tensão podem ainda ser expressas em função de termos em fase e fora de fase, introduzindo as propriedades viscoelásticas lineares G' e G'' (módulo elástico e módulo viscoso) ou η' e η'' (componente viscosa da viscosidade e componente elástica da viscosidade), dependendo se o comportamento de referência é o sólido ($\tau = -G.\gamma$) ou o líquido ($\tau = -\eta.\dot{\gamma}$). Os sinais são utilizados de acordo com a convenção adotada na área de engenharia química.

$$\tau_{yx} = -G'(\omega)\gamma^0 \text{sen}(\omega t) - G''(\omega)\gamma^0 \cos(\omega t) \quad (2.7)$$

$$\tau_{yx} = -\eta'(\omega)\dot{\gamma}^0 \cos(\omega t) - \eta''(\omega)\dot{\gamma}^0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.8)$$

Comparando as equações 2.4 e 2.5, podemos estabelecer uma relação entre G' , G'' e A , δ e entre η' , η'' e B , ϕ , conforme pode ser visto nas equações a seguir.

$$A(\omega) = \sqrt{G'^2 + G''^2} = |G^*| \quad (2.9)$$

$$\tan \delta = G''/G' \quad (2.10)$$

$$B(\omega) = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} = |\eta^*| \quad (2.11)$$

$$\tan \phi = \eta''/\eta' \quad (2.12)$$

onde os termos G^* e η^* são denominados módulo complexo e viscosidade complexa.

Para um sólido perfeitamente elástico, o módulo viscoso G'' é zero e o módulo elástico G' é igual ao módulo elástico de cisalhamento G . Por outro lado, para um

fluido Newtoniano, a componente viscosa da viscosidade η' é igual à viscosidade μ e η'' é zero. Por esta razão, G' ($= \eta''\omega$) é também denominado módulo de armazenagem, e está relacionado à energia armazenada durante a deformação. De forma análoga, G'' ($= \eta'\omega$) é denominado módulo de perda, e está associado à energia dissipada no escoamento. A quantidade η^* também é denominada viscosidade dinâmica (BIRD et al., 1989).

Como as funções viscoelásticas lineares podem ser relacionadas diretamente com a estrutura molecular, a sua utilização é extremamente difundida. Assim, por exemplo, a Figura 2.12 mostra o comportamento típico de um polímero amorfo em função da temperatura. Um aumento na temperatura, ou equivalentemente, uma diminuição na frequência, acelera o movimento molecular, e as cadeias poliméricas deslizam mais facilmente umas sobre as outras, favorecendo o escoamento, mas diminuindo sua capacidade elástica. Já em baixas temperaturas, ou frequências elevadas, este deslizamento é mais difícil e as cadeias tendem a permanecer enoveladas, o que dificulta o escoamento e favorece a resposta elástica (PETRIE, 2005).

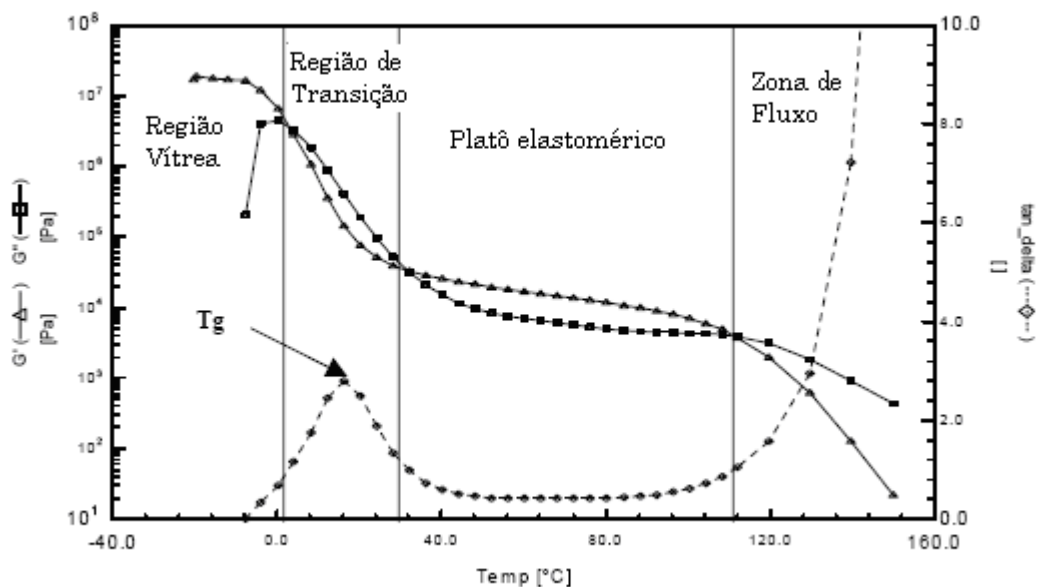


Figura 2.12. Comportamento de um polímero amorfo em função da temperatura

2.5 Relação entre as propriedades viscoelásticas lineares e propriedades mecânicas dos adesivos

As propriedades mecânicas dos adesivos são avaliadas principalmente em ensaios de descolagem e o primeiro critério para explicar os fenômenos que estão envolvidos é a classificação do tipo de falha. Dessa forma, uma falha coesiva ocorre quando o filme do adesivo se rompe e percebemos a existência de resíduo de adesivo nos dois substratos. Uma falha adesiva ocorre quando o adesivo se desprende de um dos substratos durante a descolagem, ficando o filme todo depositado apenas no outro substrato (KIM et al., 2005). A Figura 2.13 apresenta de forma esquemática as falhas coesiva e adesiva.

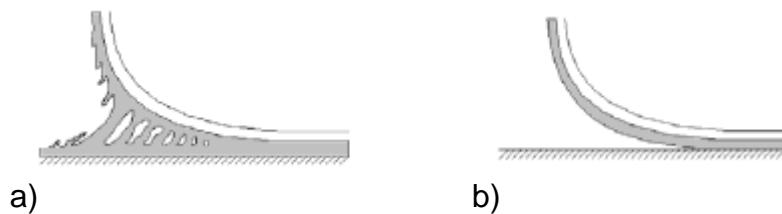


Figura 2.13. Representação esquemáticas das falhas coesiva (a) e adesiva (b)

Geralmente, para ensaios realizados em baixa taxa de separação dos substratos, observa-se uma falha coesiva, enquanto que à medida que se aumenta a taxa de separação uma falha adesiva passa a ocorrer (GANDUR, 2001; DERRAIL, MARIN, 2006), como representado na Figura 2.14. Por este motivo, normalmente testes de coesão são comparados a caracterizações reológicas a baixas frequências e testes de adesão e *tack*, a altas frequências (CHRISTENSEN, McKINLEY, 1998; PETRIE, 2005;).

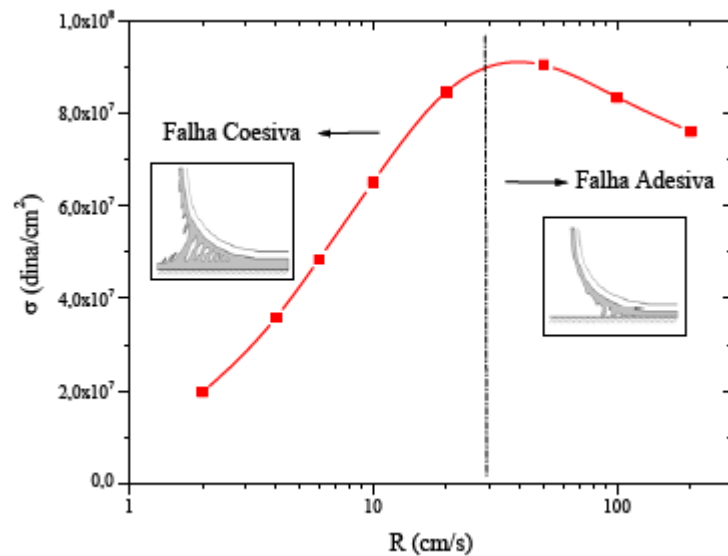


Figura 2.14. Tensão de descolagem em função da velocidade de separação, com indicação das regiões de falha coesiva e adesiva (GANDUR, 2001)

Em adesivos PSA a base de SBC com baixa resistência coesiva, observa-se um deslocamento paralelo das superfícies coladas devido à baixa capacidade do adesivo de suportar tensões de cisalhamento. Por isso, o principal teste de coesão realizado com adesivo PSA é o teste de *Shear Adhesion* também denominado *Holding Power*. Neste teste, uma fita com o adesivo aplicado é colada a uma superfície padrão e um peso é suspenso. O resultado do teste é o tempo decorrido entre a suspensão do peso e a queda do mesmo.

O tempo medido no ensaio de *shear adhesion* foi correlacionado com a viscosidade do adesivo e a geometria do teste (DE BRUYNE, 1957; DAHLQUIST, 1969). Para uma área de colagem de secção circular, de Bruyne estabeleceu o cálculo deste tempo através da seguinte equação:

$$t = 3\pi\eta R^4 / 4FD^2 \quad (2.13)$$

onde η é a viscosidade do adesivo na temperatura do teste, R é o raio da área de colagem, F é a força normal aplicada e D é a espessura do filme adesivo.

Dahlquist apresenta uma variação da equação proposta por de Bruyne, em que a área de colagem é retangular dada por:

$$t_0 = H_0 \cdot w \cdot \eta / 2W \cdot g \cdot a \quad 2.14$$

onde H_0 e w são o comprimento e a largura da área de colagem, respectivamente, e η é a viscosidade, W é a massa do peso utilizado, g é a aceleração da gravidade e a é a espessura do filme adesivo. Esta equação é válida apenas para fluidos Newtonianos.

Para fluidos viscoelásticos, como os PSAs, a relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento no intervalo de 0,1 a 10 Hz pode ser definida pela Lei da Potência (DAHLQUIST, 1969, BIRD et al., 1989):

$$\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (2.15)$$

onde m e n são os coeficientes linear e angular da reta $\log \eta$ x $\log \dot{\gamma}$, respectivamente.

Com o devido tratamento matemático, chega-se à equação para o tempo t :

$$t = \frac{(1-n)H_0^{(2-n)/(1-n)}(wm)^{1/(1-n)}}{(2-n)(Wg)^{1/(1-n)}a} \quad (2.16)$$

onde m e n são obtidos experimentalmente utilizando a equação 2.15.

De Bruyne e Dahlquist consideraram a força viscosa como a única força responsável por manter o corpo suspenso, sem que haja deslizamento das superfícies coladas. Entretanto, trabalhos recentes mostraram que uma contribuição da adesão pode aumentar este tempo medido (NOWAK et al., 2003), assim como seu módulo elástico (MAZZEO, 2008).

Mazzeo (2008) também estabeleceu correlações qualitativas entre propriedades viscoelásticas lineares e propriedades mecânicas. Em seu trabalho, relacionou alto *tack* a um baixo valor do pico de $\tan\delta$ e baixo G' ; alta coesão a alto G' a baixas frequências e alta viscosidade a baixa taxa de cisalhamento; e alta adesão a alto G'' a altas frequências.

Em relação ao módulo elástico G' , Franck (2005) propõe que para apresentar alta força coesiva um PSA deve ter um valor de módulo elástico G' entre 5×10^4 a 2×10^5 Pa.

As principais diferenças entre os filmes adesivos que apresentam *tack* e os que não apresentam estão relacionadas às suas propriedades viscoelásticas. Estudos mostram que adesivos que apresentam *tack* devem ter um baixo G'' , o que possibilita a rápida difusão das moléculas adesivas sobre os poros do substrato, e alto G' , o que confere uma coesão ao adesivo tal que resista ao movimento de descolagem (NOWAK et al., 2003). De acordo com Dahlquist (1969), para que um adesivo tenha *tack*, G' deve ser inferior a 10^5 Pa. Abaixo deste valor, o adesivo pode ser deformável e um bom contato pode ser estabelecido. Esta regra tem sido confirmada em trabalhos recentes (GOUBARD et al.; GAY, 2002).

2.6 Relação entre composição de *hot melt* PSA e suas propriedades mecânicas

Como apresentado na Seção 2.3, um *hot melt* PSA baseado em SBC é composto basicamente por copolímeros estirênicos em bloco, resinas taquificantes, óleos plastificantes e aditivos. Os copolímeros podem ser SIS ou SBS, que apresentam morfologia de duas fases (uma rígida poliestirênica e outra flexível elastomérica), com domínios estirênicos dispersos em uma matriz de poliisopreno ou de polibutadieno (CRETON, 2003). Os domínios estirênicos, de alta T_g , exercem a função de reticuladores físicos, o que garante a coesão necessária à temperatura ambiente, enquanto que o bloco elastomérico, quando devidamente misturado com resinas taquificantes, difunde-se rapidamente sobre o substrato.

Em blendas poliméricas com copolímeros em bloco, é esperado que estruturas heterogêneas sejam formadas em várias escalas (AKIYAMA, et al., 2000). Avaliações macroscópicas foram realizadas por Akiyama et al. (2000) em misturas de SIS com resina terpênica hidrogenada em diferentes teores, verificando transparência e turbidez das misturas com o aumento da temperatura. Avaliações em escala nanométrica em misturas de poliisopreno hidrogenado e éster de breu foram feitas por Paiva et al. (2000) através de microscopia de força atômica. Neste trabalho, os autores observaram domínios ricos em resina com comportamento viscoelástico, e uma matriz polimérica predominantemente viscosa.

Roos e Creton (2004) estudaram o efeito do teor de dibloco em misturas de *hot melt* PSA baseado em SIS nas suas propriedades mecânicas e reológicas. Com o aumento do teor de dibloco, observou-se uma redução em força de adesão, aliado a um maior alongamento da cadeia polimérica do filme adesivo no momento da descolagem. Este alongamento vem sendo denominado na literatura de “fibrilação”, mas na verdade trata-se de um estiramento das cadeias, provocado pela elongação do filme de adesivo que é representado na Figura 2.15.

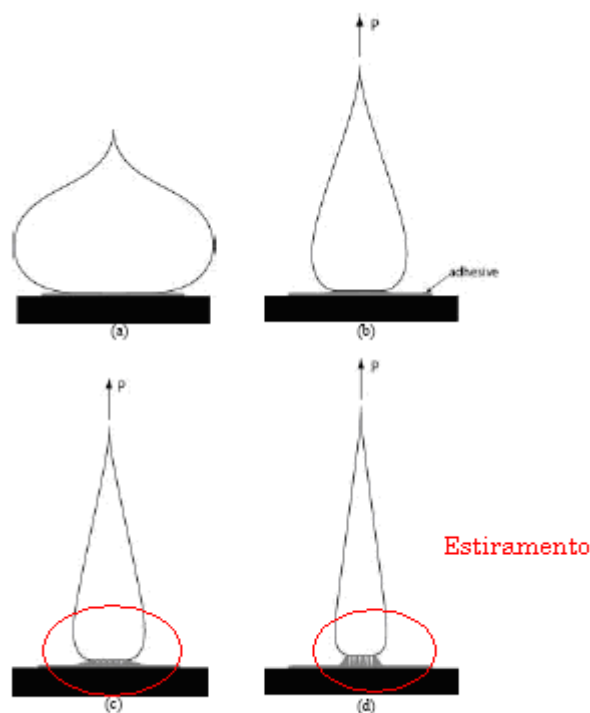


Figura 2.15. Representação esquemática do estiramento das cadeias do adesivo junto à superfície em ensaios de *tack*

O efeito de diferentes tipos de resina nas propriedades viscoelásticas e mecânicas de *hot melt* PSA utilizando SBS como polímero foi determinado por Galan et al. (1996). Neste trabalho, foram avaliadas uma resina hidrocarbônica alifática, uma hidrocarbônica alifática modificada com aromática e um éster de pentaeritritol de breu hidrogenado. A literatura indica que a primeira é incompatível com SBS, a segunda é compatível com os blocos estirênico e elastomérico e a terceira é compatível apenas com o bloco elastomérico. Utilizando a resina hidrocarbônica alifática, dois picos de $\tan\delta$ foram observados, indicando um sistema bi-fásico. Este sistema apresentou menor adesão e menor *tack* e maior viscosidade. As melhores propriedades mecânicas (adesão e *tack*) foram obtidas na formulação com resina hidrocarbônica alifática modificada.

Kim et al. (2005) avaliaram o efeito do tipo e da quantidade de resina utilizada em composições de *hot melt* PSA base SIS na adesão e nas propriedades viscoelásticas lineares. Em seus trabalhos, aumentando o teor de resina a adesão aumentou até chegar a um valor máximo, a partir do qual começou a cair. Em resinas com maior ponto de amolecimento, o pico ocorreu por volta de 40 a 50% e em resinas com menor ponto de amolecimento a adesão máxima ocorreu com 60% de resina. Em relação às propriedades viscoelásticas, o maior teor de resina causou diminuição no pico de $\tan\delta$ e no módulo de platô.

2.7 Contextualização deste trabalho

Os trabalhos discutidos nas Seções 2.5 e 2.6 mostram a complexidade dos adesivos *hot melt* PSA e confirmam a existência de uma correlação entre composição, comportamento reológico e propriedades mecânicas. Porém, como mencionado anteriormente, estas correlações ainda são na sua maioria qualitativas, o que faz que as atividades relacionadas a desenvolvimento de produto na indústria de adesivos sigam sendo predominantemente empíricas. Além disso, os três

aspectos são tratados, na maioria das vezes, de forma isolada, como mostram os trabalhos citados nas Seções 2.5 e 2.6.

Assim, o que se busca com este trabalho é mostrar como a composição determina as propriedades reológicas dos adesivos *hot melt* PSA e as correlações entre composição, propriedades reológicas e propriedades mecânicas.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na preparação dos experimentos e os métodos utilizados para caracterizar as propriedades reológicas e mecânicas dos mesmos.

3.1 Materiais

As borrachas termoplásticas utilizadas consistem em elastômeros termoplásticos de SBS (copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno) e SIS (copolímero em bloco de estireno-isopreno-estireno). Os *grades* selecionados são *grades* disponíveis comercialmente e indicados para uso em *hot melt* PSA. As resinas utilizadas são resinas hidrocarbônicas derivadas do petróleo, do tipo alifática, aromática, alifática hidrogenada e copolímero alifático-aromático. O óleo plastificante utilizado foi um óleo naftênico, com 65% de óleo naftênico, 33% de parafínico e 2% de aromático. Como antioxidantes, utilizou-se uma mistura 65/35 de antioxidante fenólico e de fósforo. Nas Tabelas 3.1 e 3.2 estão apresentadas as principais características das borrachas e das resinas utilizadas, respectivamente.

Tabela 3.1. Características das borrachas utilizadas nos experimentos*

TIPO	% Estireno (em massa)	% dibloco (em massa)	Massa molar (Mw), g/mol	Tg do bloco elastomérico
SIS	15	19	222.000	-60°C
SBS	30	17	70.000	-85°C

Tabela 3.2. Características das resinas utilizadas nos experimentos*

TIPO	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Tg (°C)	Ponto de Amolecimento (°C)	Viscosidade a 150°C (mPa.s)
Alifática	1650	750	48	100	2575
Aromática	6040	1670	84	134	30200
Alifática hidrogenada	2950	775	56	110	1135
Copolímero alifático- aromático	1500	800	48	100	1090

* informações fornecidas pelos fabricantes

3.2 Métodos

3.2.1 Planejamento de experimentos

Os experimentos realizados foram divididos em duas etapas. Na primeira etapa, foram explorados três parâmetros de formulação para avaliar seu efeito nas propriedades mecânicas dos adesivos. Na segunda etapa, um dos sistemas borracha / resina da primeira etapa foi fixo e se estudou a relação resina / borracha e o teor de óleo.

3.2.1.1 Primeiro conjunto de experimentos – Fatorial fracionado 3^{3-1}

Os três parâmetros de formulação que se levou em conta para a preparação dos experimentos foram: tipo de borracha, tipo de resina e teor de óleo. Cada um

destes parâmetros foi avaliado em três níveis diferentes, conforme é apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Parâmetros e níveis utilizados no Planejamento de Experimentos

Parâmetro	Níveis		
	-1	0	1
Tipo de Borracha	SIS	SIS/SBS em relação 1:1	SBS
Teor de Óleo (%)	10%	15%	20%
Tipo de Resina	Copolímero alifático-aromático	Blenda de resina alifática e aromática	Blenda de resina alifática hidrogenada e aromática

O nível apresentado como zero para cada um dos parâmetros são os parâmetros tradicionais para formulação de adesivo *hot melt* PSA.

A realização do fatorial 3^3 completo envolveria a avaliação de 27 formulações, o que com as repetições resultaria um total de 54 experimentos. Tendo como restrições a quantidade de material para realização destes e o custo das avaliações, realizamos um planejamento fatorial fracionado, elaborado de forma que os efeitos confundidos fossem os efeitos de ordem superior a três e os efeitos quadráticos de tipo de borracha e tipo de resina, pois são parâmetros qualitativos e não teria sentido avaliá-los.

A elaboração da matriz de experimentos foi feita utilizando o programa Statistica[®] e está apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Matriz de Experimentos realizados na primeira etapa

Experimento	Formulação	Borracha	Óleo	Resina
1, 10	F1	-1	-1	-1
2, 11	F2	0	-1	1
3, 12	F3	1	-1	0
4, 13	F4	-1	0	1
5, 14	F5	0	0	0
6, 15	F6	1	0	-1
7, 16	F7	-1	1	0
8, 17	F8	0	1	-1
9, 18	F9	1	1	1

3.2.1.2 Segundo conjunto de experimentos – Detalhamento do sistema SBS/Resina Copolímero Alifático-Aromático/Óleo

Nesta segunda etapa, uma das formulações, que foi escolhida de acordo com critérios que serão apresentados no Capítulo 4, foi estudada mais detalhadamente, com o objetivo de observar o efeito da adição de borracha nas propriedades reológicas de misturas borracha/resina e da adição de óleo nas propriedades viscoelásticas e mecânicas em uma composição fixa resina/borracha. Na Tabela 3.5 estão apresentadas os experimentos testados nesta etapa.

Tabela 3.5. Experimentos realizados na segunda etapa

<i>Experimento</i>	<i>Formulação</i>	<i>Borracha</i>	<i>Óleo</i>	<i>Resina</i>	<i>Razão resina/borracha</i>	<i>Razão óleo / borracha</i>
B1, B10	FB1	0	0	100	0	0
B2, B11	FB2	14	0	86	6,14	0
B3, B12	FB3	24	0	76	3,17	0
B4, B13	FB4	34	0	66	1,94	0
B5, B14	FB5	30,6	10	59,4	1,94	0,33
B6, B15	FB6	29,75	12,5	57,75	1,94	0,42
B7, B16	FB7	28,9	15	56,1	1,94	0,52
B8, B17	FB8	28,05	17,5	54,45	1,94	0,62
B9, B18	FB9	27,2	20	52,80	1,94	0,73

3.2.2 Preparação dos experimentos

Os experimentos foram preparados em um banho de aquecimento com controlador de temperatura e agitação manual. A ordem de adição foi a seguinte: primeiramente o óleo, em seguida a borracha e após a dissolução da borracha foi adicionada a resina. A etapa de dissolução da borracha foi feita a 200°C e para adição da resina a temperatura foi reduzida a 150°C, para evitar a degradação da mesma.

Na segunda etapa, a ordem de adição foi invertida: primeiro foi adicionada a resina, seguida de borracha e por fim o óleo, nas composições em que o mesmo foi adicionado. Não tivemos problemas de degradação da resina porque a resina utilizada nesta etapa é do tipo hidrogenada, mais estável ao calor.

A preparação dos experimentos seguiu uma seqüência aleatória para evitar que ocorram erros induzidos ou sistemáticos. A ordem de preparação na primeira etapa foi a seguinte: 17, 18, 10, 16, 8, 2, 3,14, 4, 7, 13, 15, 12, 11, 5, 9, 6 e 1. Na segunda etapa a ordem de preparação foi: 4, 2, 18, 7, 14, 15, 11, 9, 10, 16, 17, 13, 12, 5, 1, 8, 6,e 3.

3.2.3 Caracterização do comportamento reológico

A caracterização do comportamento reológico foi feita através de medidas de viscosidade em viscosímetro Brookfield e de parâmetros viscoelásticos lineares em reômetro rotacional ARES, da Rheometric Scientific.

A análise em reômetro rotacional foi feita no modo oscilatório com uma varredura de frequência entre 0,1 e 500 Hz, com uma deformação determinada nas temperaturas de 40° e 150°C. A escolha da deformação foi feita após varreduras de deformação nas frequências de 0,1 e 500 Hz e seleção de uma deformação que coincidissem em região linear para ambas frequências. As avaliações a 40°C foram feitas utilizando a geometria de pratos paralelos e a 150°C utilizando o Couette.

A análise em viscosímetro Brookfield foi feita em temperatura variando entre 130 e 160°C, com intervalo de 5°C entre cada, utilizando sensor de cisalhamento 29 e rotação de acordo com a viscosidade do experimento, de forma a obter um torque dentro da faixa de precisão do equipamento.

3.2.4 Caracterização das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos adesivos foram avaliadas segundo testes utilizados na indústria de adesivos.

A adesão foi realizada através de ensaio de *Peel* a 180° , segundo a ASTM D3330M. O teste de *Peel* consiste em medir a força requerida para descolar um substrato flexível de 25 mm de largura de um substrato rígido colados com o adesivo em avaliação. Foram utilizados como substratos flexível e rígido um filme de poliéster e uma placa de aço inoxidável tipo L304. Outras variações do método de *Peel* se referem ao ângulo de descolagem, como está ilustrado esquematicamente na Figura 3.1, sendo que a ilustração “a” representa a geometria utilizada nas medições. Na Figura 3.2 está apresentado o teste de *Peel* a 180° .

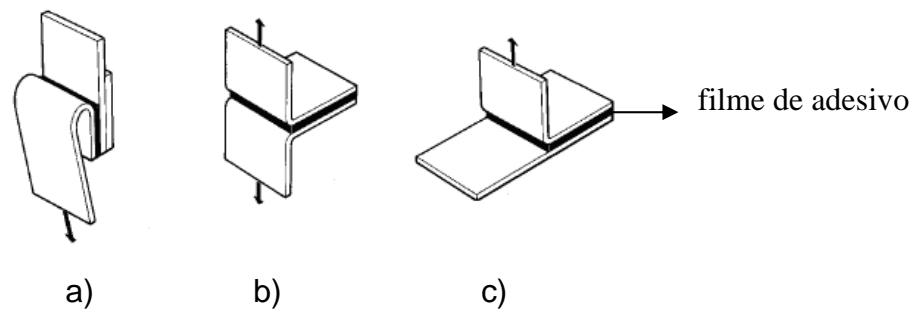


Figura 3.1. Representação esquemática do teste de *Peel* e os diversos ângulos de avaliação, sendo a) teste a 180° ; b) testes em “T”; e c) teste a 90° .



Figura 3.2. Equipamento utilizado para teste de *Peel Adhesion*

A coesão foi avaliada pelo teste de *Shear* ou *Holding Power*, segundo a ASTM D3654, método A, com peso de 2 kgf. No teste de *Shear*, uma área verticalmente disposta de 1 in² de colagem é submetida a uma tensão de cisalhamento através da suspensão de um peso em sua extremidade, conforme demonstrado na Figura 3.3. Mede-se o tempo entre a suspensão do peso e a sua queda pela descolagem dos substratos. As variações a este teste se referem à utilização de pesos diferentes e temperatura do teste. Um caso particular recebe o nome de SAFT (*Shear Adhesive Failure Temperature*), e consiste em submeter o dispositivo a um gradiente de temperatura e medir a temperatura em que ocorre o rompimento da adesão.

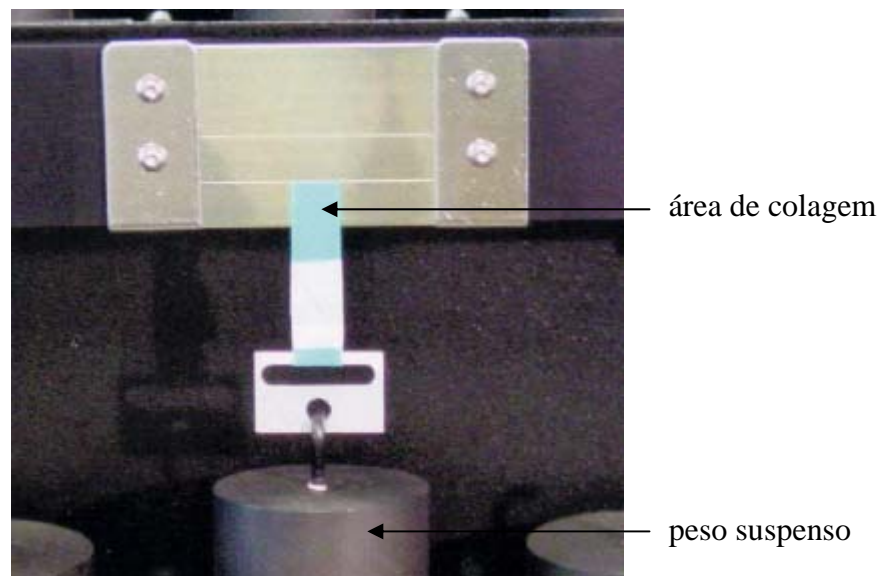


Figura 3.3. Teste de *Shear Adhesion*

O *tack* foi medido através de dois ensaios diferentes, o *Rolling Ball*, segundo a ASTM D3121, e o *Loop Tack*, pela ASTM D6195, método A. O teste de *Rolling Ball* consiste em medir a distância percorrida por uma esfera sobre o filme adesivo após ela ter descido uma superfície inclinada de geometria definida, conforme é apresentado na Figura 3.4. O *Loop Tack* consiste em medir a força requerida para descolar uma superfície de 1 in² imediatamente após ter sido colada, sem que tenha sido aplicada uma pressão para a colagem. Na Figura 3.5 está apresentado o

equipamento utilizado para o teste de *Loop Tack*. A Figura 3.6 apresenta uma representação esquemática do teste.

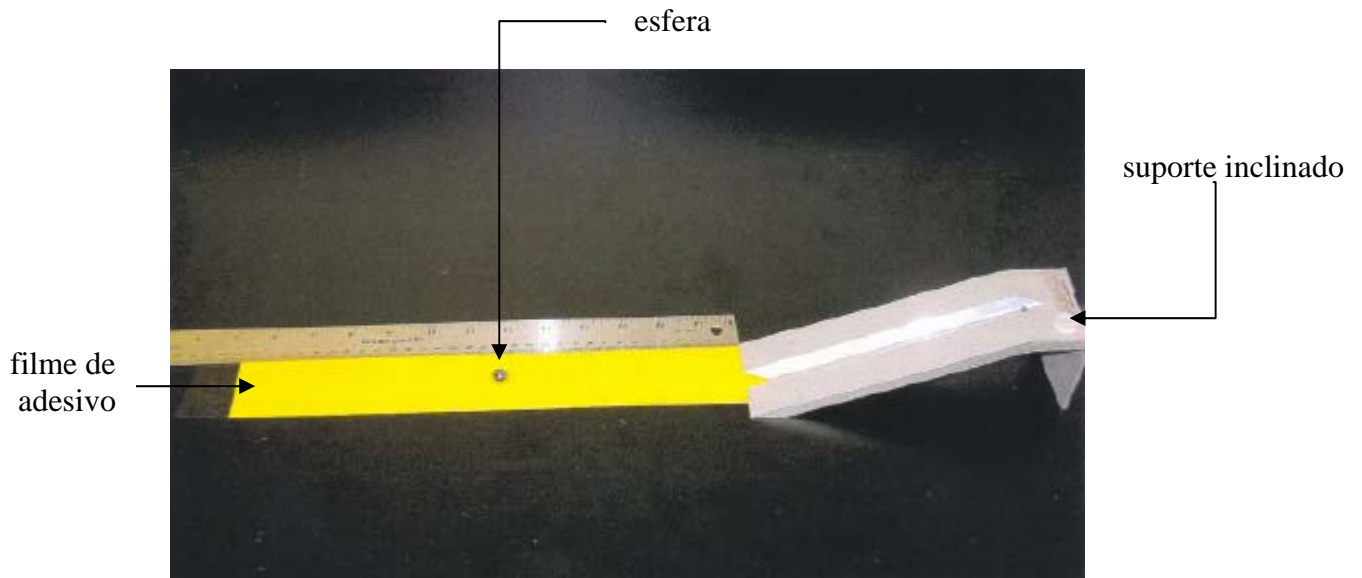


Figura 3.4. Equipamento utilizado para teste de *Rolling Ball*

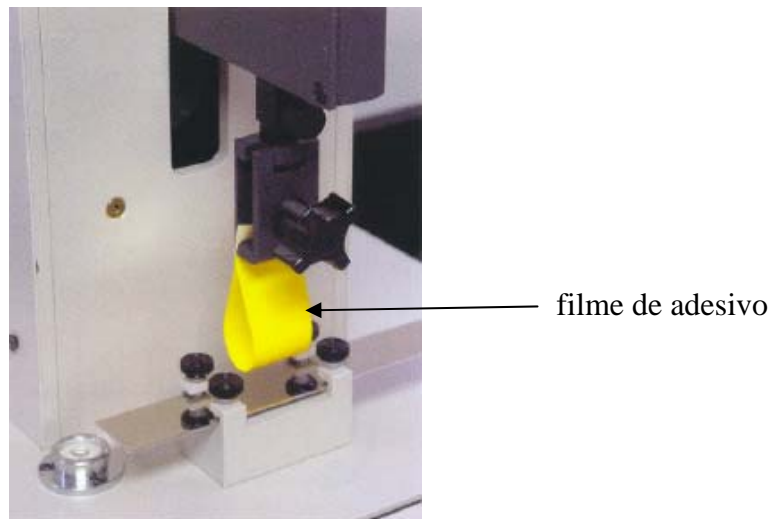


Figura 3.5. Teste de *Loop Tack*

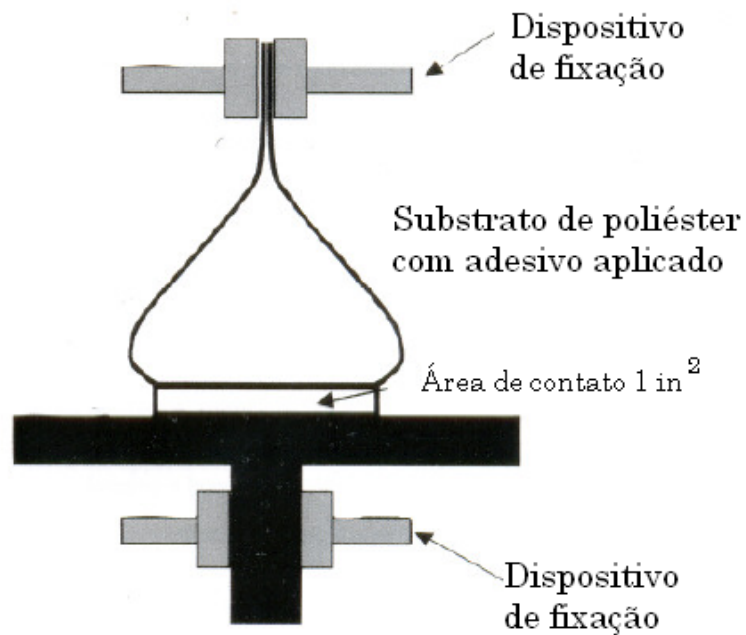


Figura 3.6. Representação esquemático do teste de *Loop Tack*

3.2.5 Determinação do índice de Refração

O índice de refração das resinas estudadas foi determinado através da medição do índice de refração de soluções de diferentes concentrações em tolueno e extrapolação para resina pura.

3.2.6 Análise dos dados

Os efeitos calculados para análise dos dados da primeira etapa estão indicados na Tabela 3.6. A determinação dos efeitos significativos foi feita utilizando o *software* Statistica[®], utilizando o método ANOVA, em que os resíduos foram calculados utilizando as variâncias das repetições. Para o cálculo dos efeitos, se considerou apenas efeitos lineares dos parâmetros tipo de borracha e tipo de resina,

por serem parâmetros qualitativos e quadráticos para o teor de óleo, por ser um parâmetro quantitativo. Pelos mesmos motivos, também se avaliou apenas efeitos de interação linear.

Tabela 3.6. Efeitos calculados na análise dos dados

<i>Efeito calculado</i>	<i>Ordem</i>	<i>Descrição</i>
X_1	Primeira	Tipo de borracha
X_2	Primeira	Teor de óleo
X_3	Primeira	Tipo de Resina
X_2^2	Segunda	Teor de óleo – quadrático
X_1X_2	Segunda	Interação - tipo de borracha x teor de óleo
X_1X_3	Segunda	Interação - tipo de borracha x tipo de resina
X_2X_3	Segunda	Interação - teor de óleo x tipo de resina

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas avaliações reológicas e de desempenho dos experimentos executados de acordo com o planejamento descrito no Capítulo 3, assim como uma discussão dos mesmos.

4.1 Fatorial Fracionado 3³⁻¹

Para facilitar a análise dos resultados e o estabelecimento de correlações entre as propriedades reológicas e mecânicas e a composição, na Tabela 4.1 são apresentadas, de forma resumida, as formulações avaliadas nesta primeira etapa, definidas de acordo ao planejamento descrito na Tabela 3.4.

Tabela 4.1. Experimentos avaliados na primeira etapa

<i>Formulação</i>	<i>Borracha</i>	<i>Óleo</i>	<i>Resina</i>
F1	SIS	10	Alifática aromática (copolímero)
F2	SIS/SBS	10	Alifática hidrogenada + aromática
F3	SBS	10	Alifática + aromática
F4	SIS	15	Alifática hidrogenada + aromática
F5	SIS/SBS	15	Alifática + aromática
F6	SBS	15	Alifática aromática (copolímero)
F7	SIS	20	Alifática + aromática
F8	SIS/SBS	20	Alifática aromática (copolímero)
F9	SBS	20	Alifática hidrogenada + aromática

A análise dos resultados obtidos nestes experimentos é apresentada à continuação, analisando primeiramente as propriedades reológicas e posteriormente as propriedades mecânicas, sendo que na análise das propriedades mecânicas se considerou também a correlação com as propriedades reológicas.

4.1.1 Avaliação reológica

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados das análises reológicas correspondentes a cada uma das formulações da Tabela 4.1. Por razões de organização e facilidade de discussão, o texto foi dividido em duas partes. Na primeira (4.1.1.1), faz-se simplesmente a apresentação seqüencial do conjunto de dados reológicos obtidos no viscosímetro Brookfield e no reômetro rotacional, bem como o cálculo de parâmetros dos modelos utilizados para representar: i) a variação da viscosidade com a temperatura para os dados de viscosidade Brookfield; ii) a variação da viscosidade complexa (η^*), do módulo elástico (G'), do módulo viscoso (G'') e da $\tan\delta$ com a freqüência para os dados do reômetro rotacional. Na segunda parte (4.1.1.2), estes resultados são discutidos do ponto de vista da influência da composição em cada uma das propriedades avaliadas.

4.1.1.1 Dados obtidos

As curvas de viscosidade obtidas com o viscosímetro Brookfield no intervalo de temperatura entre 130 e 160°C para as formulações F1 a F9 estão apresentadas na Figura 4.1. Não foi possível obter a viscosidade das formulações F3 e F5 com precisão nas temperaturas inferiores a 145°C devido à alta viscosidade destes adesivos nesta faixa de temperatura.

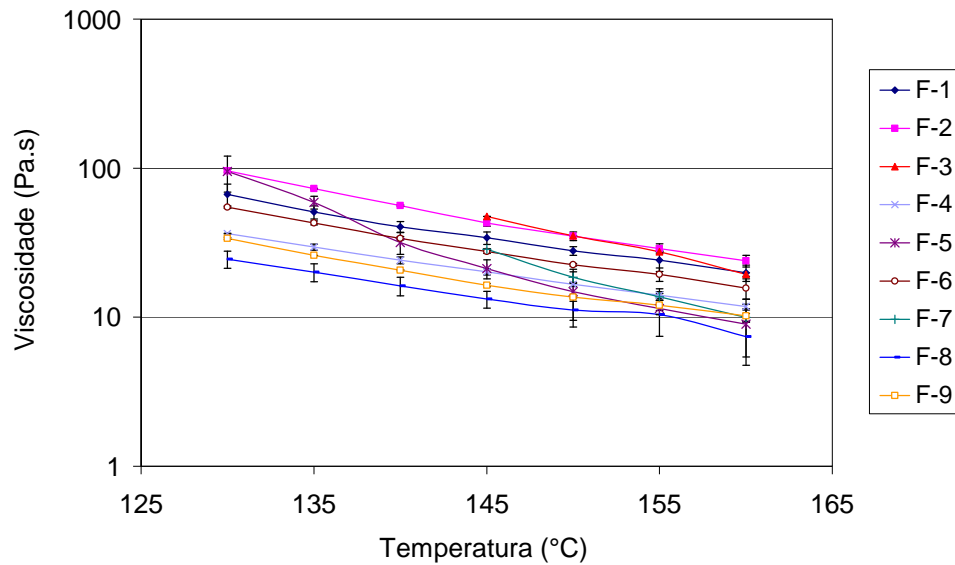


Figura 4.1. Curvas de viscosidade medidas em viscosímetro Brookfield para as formulações F1 a F9

A dependência da viscosidade em função da temperatura costuma ser representada por uma equação do tipo Arrhenius na forma:

$$\eta = Ae^{(-E_{av}/RT)} \quad (4.1)$$

onde η é a viscosidade, A é o coeficiente da equação de Arrhenius, E_{av} é a energia de ativação viscosa, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. Os parâmetros A e E_{av} estimados a partir dos dados representados na Figura 4.1 e os coeficientes de correlação linear (R^2) são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros da equação de Arrhenius

Formulação	A	E_{av} (J/mol)	R^2
F1	$2,68 \times 10^{-6}$	24,72	0,9946
F2	$0,167 \times 10^{-6}$	29,26	0,9962
F3	$7,03 \times 10^{-10}$	86,67	0,9963
F4	$3,28 \times 10^{-6}$	23,59	0,9996
F5	$7,05 \times 10^{-15}$	124,18	0,9851
F6	$9,16 \times 10^{-7}$	25,91	0,9976
F7	$2,57 \times 10^{-12}$	104,27	0,9943
F8	$1,57 \times 10^{-6}$	21,46	0,9874
F9	$1,12 \times 10^{-6}$	24,95	0,9903

Observa-se na Figura 4.1 que as formulações que apresentaram maior viscosidade em viscosímetro Brookfield foram F1, F2 e F3, enquanto que as formulações de menor viscosidade foram F7, F8 e F9. As formulações que apresentaram maior E_{av} foram F3, F5 e F7 (Tabela 4.2). As demais formulações apresentaram E_{av} semelhantes.

Foram realizados testes de varredura de freqüência em reômetro rotacional a 150°C para comparar com as medições feitas no viscosímetro Brookfield. Na Figura 4.2 estão apresentados os gráficos de viscosidade complexa η^* obtidos com as formulações F1 a F9.

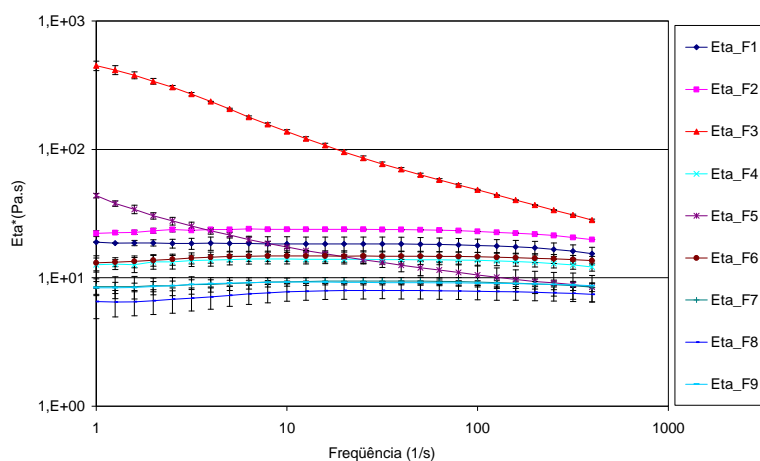


Figura 4.2. Viscosidades Complexas medidas com reômetro rotacional a 150°C para as formulações F1 a F9

Um comparativo entre as medições no reômetro rotacional e no viscosímetro Brookfield está apresentado na Figura 4.3. Observamos que há uma semelhança no comportamento das formulações, entretanto, os valores medidos em Brookfield e no reômetro na temperatura de 150°C são muito diferentes. Por este motivo, foi realizada uma calibração no equipamento Brookfield e detectou-se um problema no mesmo, que foi encaminhado para conserto. Como o equipamento estava fornecendo um erro sistemático, os resultados das análises com o Brookfield não serão avaliados de forma absoluta, mas somente em uma análise relativa.

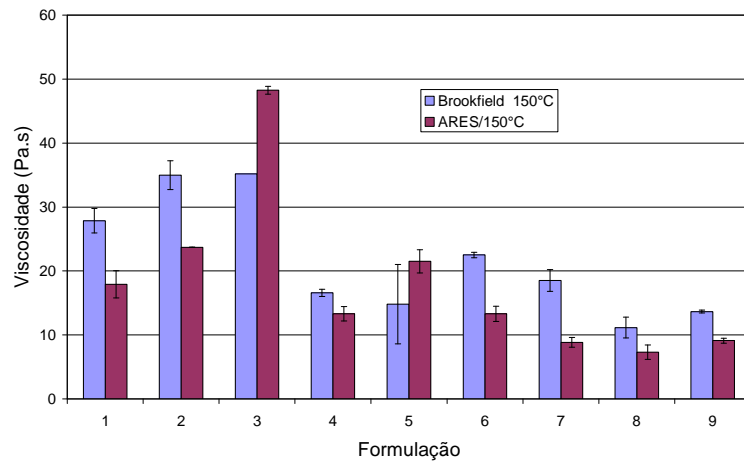
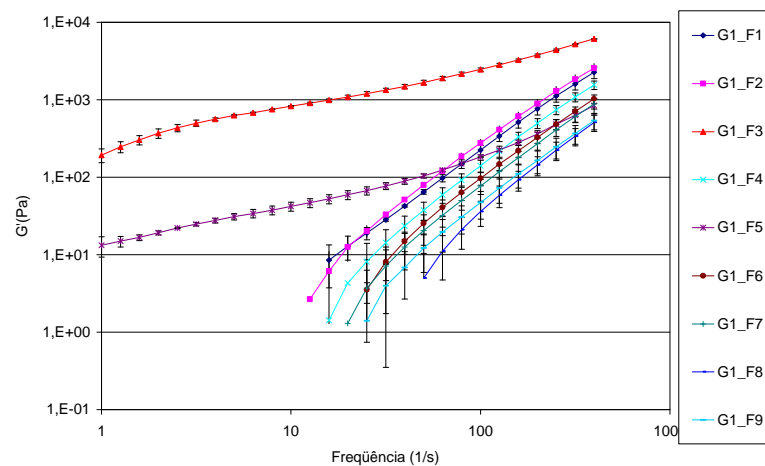
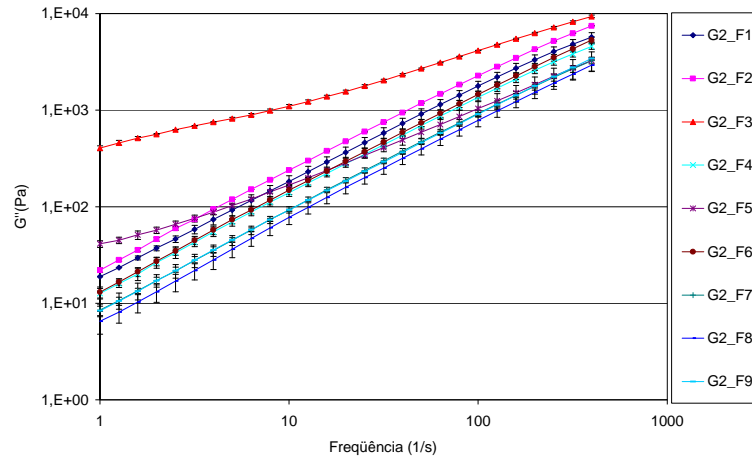


Figura 4.3. Comparativo de viscosidade obtidas com reômetro rotacional e viscosímetro Brookfield para as formulações F1 a F9

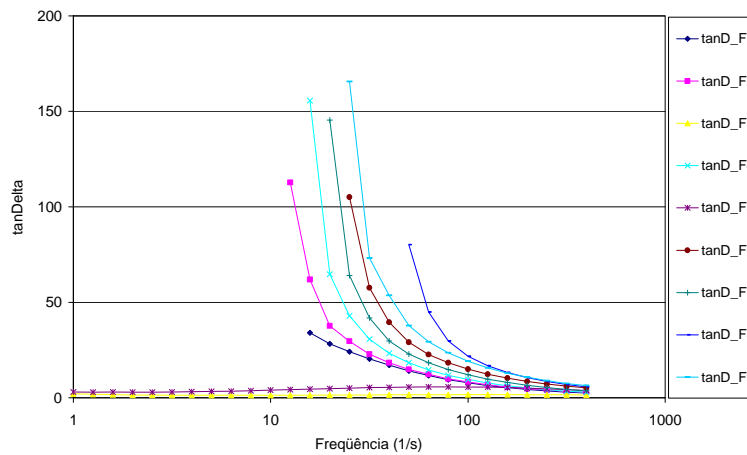
Os gráficos obtidos com as medições de módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') a 150°C com reômetro rotacional estão apresentados na Figura 4.4. Os valores de $\tan\delta$ também são apresentados na mesma figura.



a)



b)



c)

Figura 4.4. Módulo elástico (a), módulo viscoso (b) e $\tan\delta$ (c) medidos a 150°C para as formulações F1 a F9

A avaliação do comportamento reológico na temperatura de 40°C em reômetro rotacional foi realizada para as formulações F1 a F9 com o objetivo de buscar correlações com suas propriedades de desempenho na junta adesiva em que é utilizado. Nesta temperatura, a viscosidade do adesivo apresentou uma boa correlação com a lei da potência, como previsto na literatura (DAHLQUIST, 1969). Realizando regressão linear das curvas apresentadas na Figura 4.5, os valores obtidos para n e m da Equação 2.15, assim como o coeficiente de regressão linear estão apresentados na Tabela 4.3.

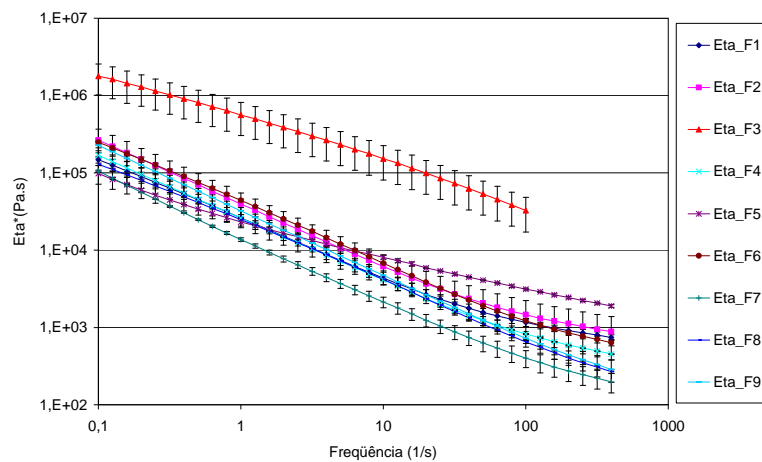


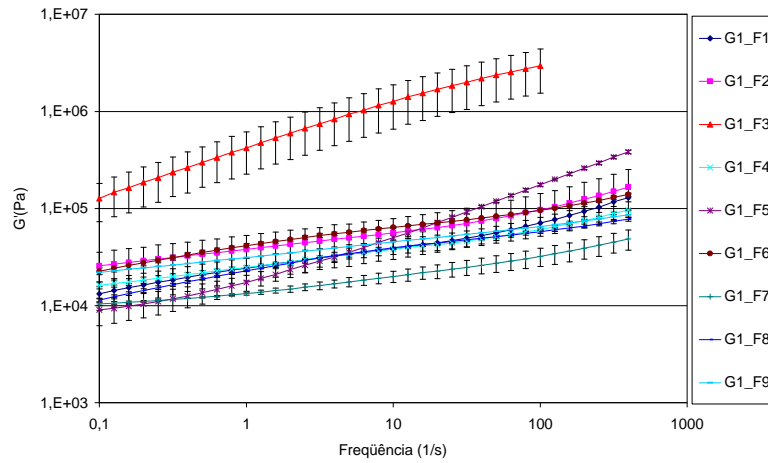
Figura 4.5. Dados de viscosidade complexa a 40°C

Tabela 4.3. Parâmetros da equação da lei da potência das formulações F1 a F9

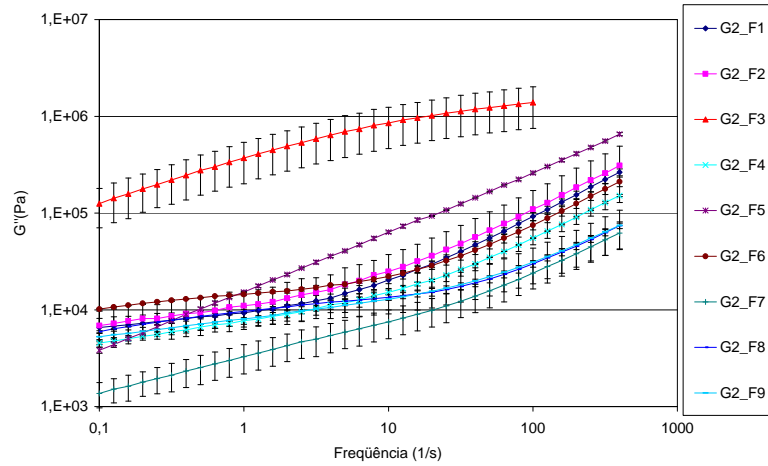
<i>Formulação</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	R^2
F1	25798	0,2277	0,9999
F2	39865	0,1792	0,9999
F3	549035	0,4671	0,9991
F4	23103	0,1952	1,0000
F5	24905	0,4659	0,9931
F6	427856	0,2166	0,9996
F7	24233	0,2557	0,9996
F8	24485	0,2481	0,9996
F9	32471	0,1595	1,0000

O valor n na equação da lei da potência descreve o desvio do material em relação ao comportamento newtoniano. Na estimativa de parâmetros, em todos os experimentos foram obtidos valores de n menores do que 1, indicando um comportamento pseudoplástico na temperatura de 40°C.

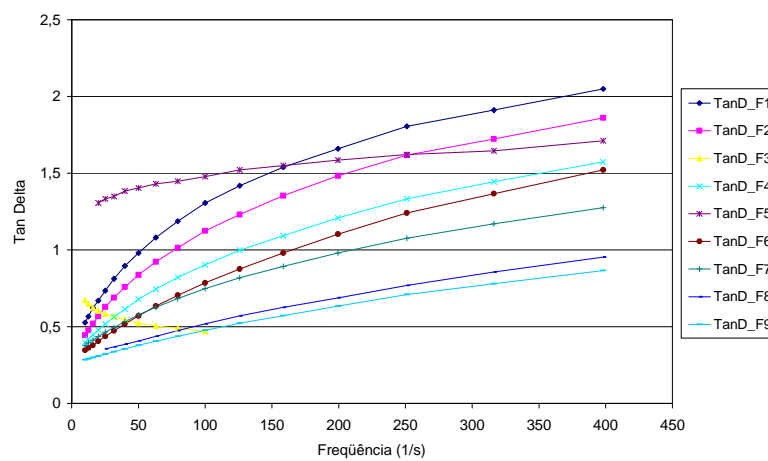
Os gráficos de módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') e $\tan\delta$ para temperatura de 40°C, estão apresentados na Figura 4.6.



a)



b)



c)

Figura 4.6. Módulo elástico (a), módulo viscoso (b) e $\tan \delta$ (c) medidos a 40°C para as formulações F1 a F9

4.1.1.2 Discussão

Para o estudo da influência da composição sobre as propriedades dos adesivos preparados, aplicou-se a ANOVA para o conjunto de dados apresentados na seção anterior, determinando-se os efeitos de primeira e de segunda ordens dos fatores considerados: tipo de borracha (X_1), teor de óleo (X_2) e tipo de resina (X_3), sobre os valores das propriedades reológicas avaliadas. Para facilitar a leitura, nas discussões que seguem nesta seção são apresentadas tabelas indicando somente o resultado final da ANOVA, em termos de significância ou não do efeito considerado. Os dados completos das análises de variância para cada propriedade ou parâmetro considerado são apresentados no Anexo I.

A) Análise dos resultados de viscosidade

Nas avaliações da viscosidade, foram analisados os resultados das análises realizadas nas duas temperaturas em reômetro rotacional e a 150°C em viscosímetro Brookfield, além dos parâmetros estimados para a equação de Arrhenius (E_{av}) e da lei da potência (m e n). A Tabela 4.4 apresenta o resultado final da análise estatística realizada sobre os dados relativos a estas variáveis.

Tabela 4.4. Efeitos significativos sobre a viscosidade

Propriedade	Eta* 40°C		Eta* 150°C	E_{av}	m	n
	ARES a 1 rad/s	ARES a 100 rad/s	ARES a 100 rad/s	Brookfield – Eq. de Arrhenius	ARES - Lei da potência	ARES - Lei da Potência
X_1 – borracha	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
X_2 – óleo	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
X_2^2 – óleo	Não	Não	Sim	Sim	Não	Sim
X_3 - resina	Não	Não	Não	Não	Não	Não
X_1X_2	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
X_1X_3	Não	Não	Não	Não	Não	Sim
X_2X_3	Não	Não	Não	Não	Não	Sim

Com relação à viscosidade complexa a 40°C e a 150°C, observa-se que o teor de óleo foi um dos fatores que exerceu efeito significativo. As formulações de menor viscosidade (F7, F8 e F9) foram feitas com 20% de óleo e as de maior viscosidade (F1, F2 e F3) com 10%. Este comportamento é devido à ação plastificante do óleo na composição adesiva. A temperatura de aplicação dos *hot melt* PSAs é, em geral, entre 150 e 160°C, e a viscosidade nesta faixa de temperatura é uma das características de maior influência no processo produtivo dos aplicadores do adesivo.

De acordo com o cálculo de efeitos significativos, o tipo de borracha também apresenta efeito significativo sobre todas as avaliações de viscosidade em reômetro rotacional, sendo que, à medida que se aumenta a participação de SBS na composição de borracha do adesivo, a viscosidade do adesivo aumenta. A 40°C, este comportamento pode ser explicado pela menor massa molar dos blocos elastoméricos do SBS, o que confere ao mesmo uma maior relação blocos rígidos/blocos flexíveis (PETRIE, 2007). Esta justificativa não se aplica ao comportamento observado a 150°C, pois esta temperatura é superior à Tg do bloco estirênico, e não há mais blocos rígidos na mistura adesiva. A maior viscosidade observada nos adesivos feitos com SBS pode estar relacionada à configuração do bloco de polibutadieno (configurações *cis*, *trans* e grupos vinílicos), que apresenta menor regularidade do que o bloco de poliisopreno (predominantemente *cis*).

O terceiro parâmetro que apresentou efeito significativo sobre as viscosidades medidas em reômetro rotacional foi o efeito de interação borracha-óleo. Como o efeito tem um valor negativo em todas as condições de medição de viscosidade, significa que os dois parâmetros (borracha e óleo) têm efeito contrário sobre a viscosidade. Além disso, para cada tipo de borracha, o aumento do teor de óleo teve efeito diferente, conforme está apresentado na Figura 4.7. O aumento no teor de óleo provoca redução de viscosidade mais intensa no SBS do que no SIS. Isso pode ser explicado pelo fato de o SBS utilizado apresentar blocos rígidos maiores do que o SIS, que são destruídos pelo óleo, ocasionando uma redução brusca da viscosidade.

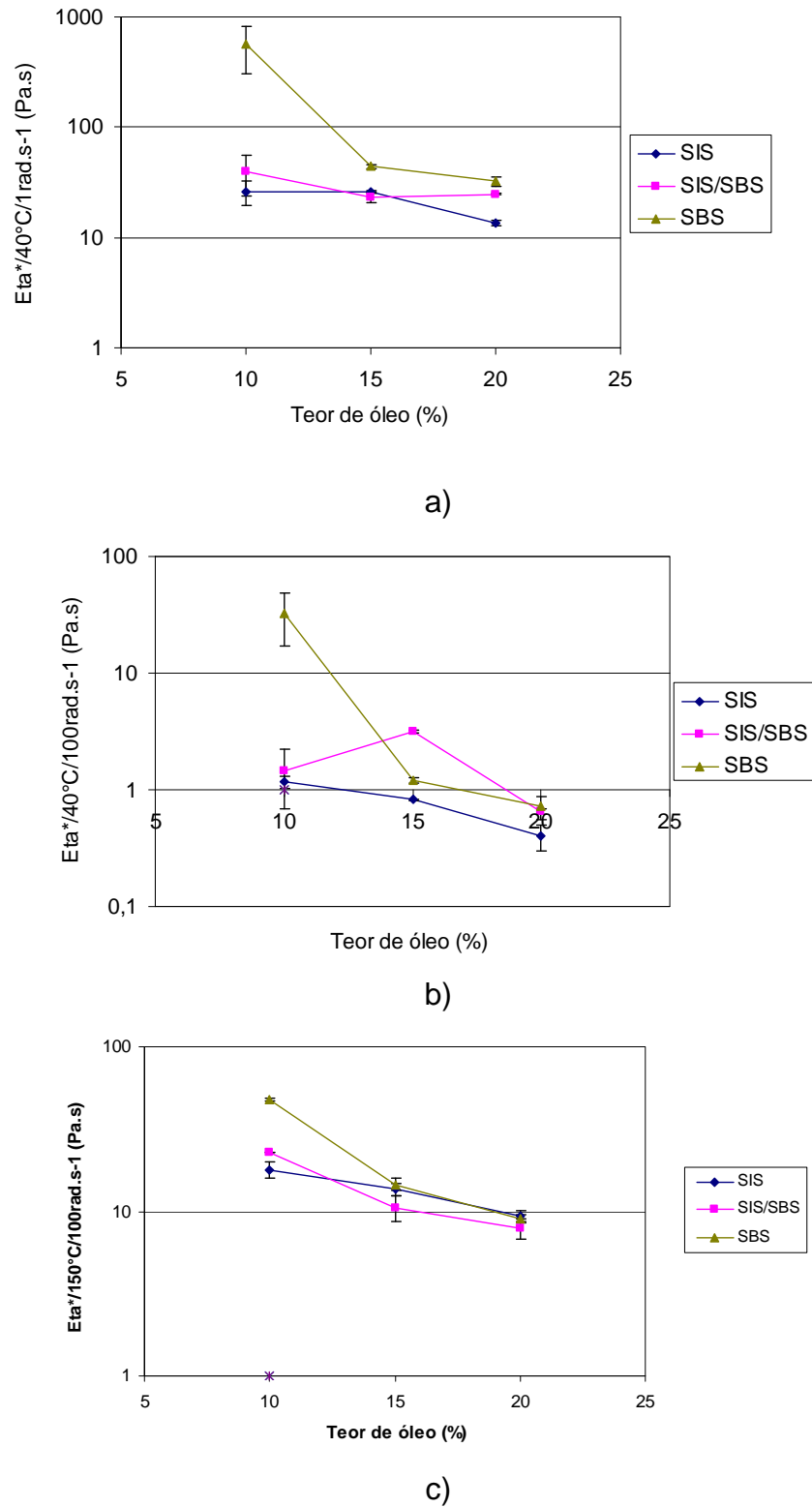


Figura 4.7. Parâmetro de interação borracha-óleo na viscosidade, sendo a) viscosidade complexa medida a 40°C e 1 rad/s; b) viscosidade complexa medida a 40°C e 100 rad/s; e c) viscosidade complexa medida a 150°C e 100 rad/s

No caso do SIS e SBS puros, o aumento do teor de óleo gerou redução de viscosidade, sendo que o efeito foi mais significativo em adesivos com SBS. No caso da mistura de SBS e SIS, em cada condição de análise resultou em um comportamento diferente com o aumento de óleo.

O coeficiente m da Lei da Potência está relacionado à viscosidade (BIRD, 1989), de forma que os parâmetros tipo de borracha, teor de óleo e interação borracha-óleo tiveram os mesmos efeitos sobre o valor de m . Analisando a Figura 4.8, vemos que as maiores viscosidades foram obtidas nos experimentos com SBS e com menor teor de óleo e que a redução de m com aumento do óleo é mais intensa com SBS.

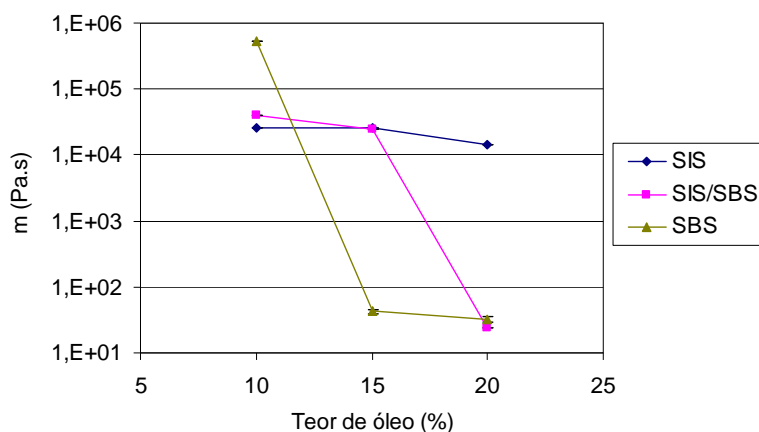


Figura 4.8. Parâmetro m em função do teor de óleo e tipo de borracha

Em relação à energia de ativação viscosa (E_{av}), analisando os valores dos efeitos calculados, a E_{av} aumentou com o aumento do teor de SBS no sistema de borrachas e diminuiu com o aumento do teor de óleo. Assim como o SBS aumenta a viscosidade devido à maior relação entre segmentos rígidos e segmentos flexíveis do que no SIS, estes segmentos rígidos também aumentam a dependência da viscosidade em relação à temperatura, que resulta em maior E_{av} . Por outro lado, a adição de óleo plastificante reduz a E_{av} , pois com maior teor de óleo o adesivo apresenta menor viscosidade e, conseqüentemente, menor variação de viscosidade em função da temperatura. Além destes, também o parâmetro X_1X_2 (interação borracha-óleo) tem efeito significativo sobre a energia de ativação viscosa, sendo

que com o aumento do teor de óleo, a E_{av} diminuiu quando se utilizou SBS e aumentou quando se utilizou SIS (Figura 4.9). No caso da mistura de SIS e SBS, o adesivo apresentou um comportamento diferente das borrachas puras.

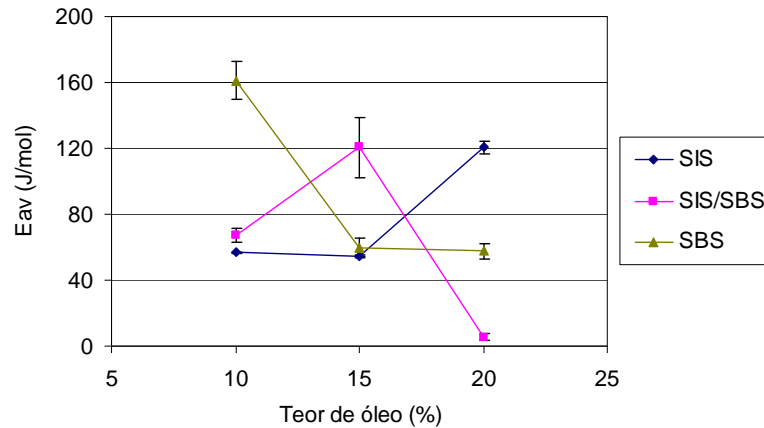


Figura 4.9. Variação de E_{av} em função do teor de óleo e composição de borracha

Por fim, o parâmetro X_1X_3 (borracha-resina) também apresentou efeito significativo sobre a E_{av} , Analisando o gráfico apresentado na Figura 4.10, verificamos que a mistura de resinas alifática e aromática conferiu maior E_{av} ao adesivo e que com o aumento do teor de SBS na composição, para cada resina se observou um efeito diferente. Assim, com as blendas de resina alifática e aromática e alifática hidrogenada e aromática, maior E_{av} foi obtida com a mistura SIS/SBS enquanto que com a resina copolímero alifática/aromática, as maiores E_{av} 's foram obtidas com as borrachas puras.

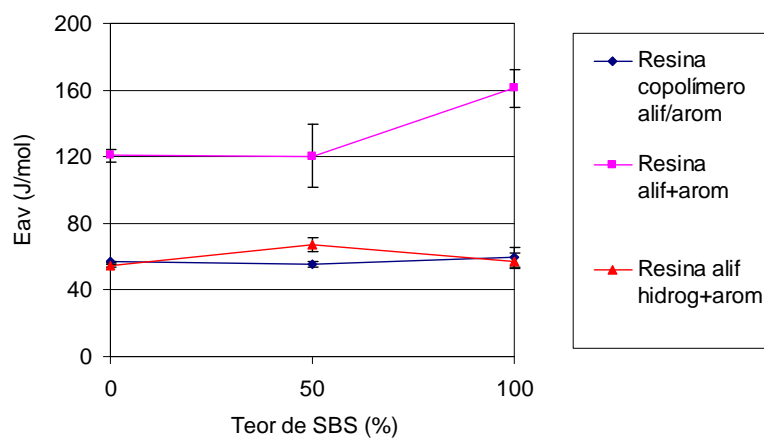


Figura 4.10. E_{av} em função do tipo de resina e teor de SBS na composição de borracha

Para justificar a maior E_{av} dos experimentos com mistura de resina alifática e aromática, foram determinadas a E_{av} 's das resinas puras e das misturas na proporção em que foram utilizadas no planejamento de experimentos. Os parâmetros A e E_{av} estimados com estes materiais estão apresentados na Tabela 4.5. Na Figura 4.11 são apresentadas as curvas de viscosidade dos sistemas de resinas utilizados.

Tabela 4.5. Energia de Ativação Viscosa e coeficiente A calculados através da equação de Arrhenius para as resinas e misturas de resinas

Resina	A ($\cdot 10^{+7}$)	E_{av} (J/mol)	R^2
Alifática	$1,06 \times 10^{-8}$	124,979	0,9958
Aromática	2,81	146,563	0,9976
Alifática hydrogenada	$1,00 \times 10^{-10}$	163,123	0,9682
Copolímero alifático-aromático	$4,70 \times 10^{-11}$	141,867	0,9953
Mistura alifática + aromática	$3,41 \times 10^{-7}$	138,056	0,9769
Mistura alifática hydrogenada + aromática	$6,82 \times 10^{-9}$	150,652	0,9903

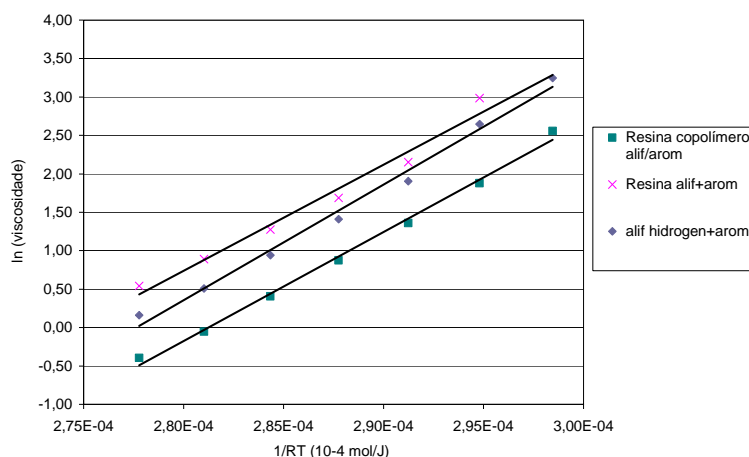


Figura 4.11. Curvas de viscosidade dos sistemas de resina utilizados no planejamento de experimentos

Analisando os dados de E_{av} e A das resinas puras e das misturas, não é possível correlacionar com os valores de E_{av} e A dos experimentos. Entretanto, pelo aspecto visual das misturas de resinas foi possível observar um comportamento

distinto entre a mistura feita com resina alifática e com alifática hidrogenada e resina aromática. No primeiro caso, a mistura de resina alifática e aromática ficou totalmente opaca, com tendência à separação de fases, indicando incompatibilidade entre as resinas. No caso da mistura de resina alifática hidrogenada e aromática, a mistura ficou translúcida, indicando que o sistema é compatível. Apesar da formação de um sistema incompatível, a mistura de resina alifática e aromática é possível no adesivo *hot melt* PSA, pois a borracha atua como um compatibilizante, em que a fase elastomérica é compatível com a resina alifática (no caso do SIS) e a fase estirênica com a resina aromática.

B) Módulo Elástico, Módulo Viscoso e $\tan\delta$

Os parâmetros de formulação que apresentaram efeito significativo sobre as propriedades do módulo elástico, módulo viscoso e $\tan\delta$ a 40°C e a 150°C são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Parâmetros que apresentaram efeito significativo nos módulos elástico e viscoso e na $\tan\delta$

	G'_{40}		$G''_{40^\circ\text{C}}$		$\tan\delta_{40^\circ\text{C}}$		$G'_{150^\circ\text{C}}$	$G''_{150^\circ\text{C}}$	$\tan\delta_{150^\circ\text{C}}$
	1 rad/s	100 rad/s	1 rad/s	100 rad/s	1 rad/s	100 rad/s	100 rad/s	100 rad/s	100 rad/s
X_1 - borracha	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
X_2 - óleo	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
X_2^2 - óleo	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Sim	Sim
X_3 - resina	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não
X_1X_2	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Sim
X_1X_3	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim
X_2X_3	Não	Não	Não	Não	Não	Sim	Não	Sim	Não

Os efeitos significativos no resultado do módulo elástico a 40°C (1 e 100 s⁻¹) e a 150°C (100 s⁻¹) foram: tipo de borracha, teor de óleo e o efeito de interação borracha-óleo. Analisando os efeitos calculados, podemos concluir que com aumento da participação de SBS na formulação, maior foi o resultado obtido para módulo elástico, nas duas temperaturas analisadas. O maior teor de estireno na

composição do SBS em relação ao SIS pode ser uma justificativa para este aumento do módulo. Por outro lado, a adição de óleo reduziu o módulo elástico do adesivo nas duas temperaturas avaliadas, o que pode ser atribuído à ação plastificante do óleo.

No módulo viscoso a 40°C, os parâmetros que apresentaram efeitos significativos foram tipo de borracha, teor de óleo e interação borracha-óleo. Com aumento de SBS, houve um aumento no módulo viscoso e com aumento do teor de óleo houve redução deste módulo nesta temperatura. Outro efeito significativo foi a interação borracha-óleo, de forma que com 10% de óleo as diferenças devido ao tipo de borracha são menos intensas do que a 20%.

A 150°C, os parâmetros que apresentaram efeito significativo no valor do módulo viscoso foram tipo de borracha, teor de óleo, interação borracha-óleo e óleo-resina. Em relação ao tipo de borracha, o uso de SBS aumenta o valor do módulo viscoso enquanto que com aumento do teor de óleo o módulo viscoso diminui. Estes efeitos foram os mesmos obtidos na análise da viscosidade.

Sendo $\tan\delta$ a razão entre G'' e G' , é de se esperar que os parâmetros que apresentam efeito significativo sobre G'' e G' tenham também efeito significativo sobre a $\tan\delta$, e vice-versa. Entretanto, enquanto que apenas os parâmetros X_1 , X_2 e X_1X_2 exercem efeito significativo sobre os valores de G' e G'' a 40°C, parâmetros relacionados à resina aparecem em $\tan\delta$. Além disso, analisando pontos isolados das curvas de G' , G'' e $\tan\delta$, não avaliamos o comportamento do adesivo em toda a faixa de frequência. Por este motivo, se buscou modelos reológicos que pudessem descrever as curvas de G' , G'' e $\tan\delta$ e verificar o efeito dos parâmetros de formulação sobre os parâmetros estimados das curvas das propriedades reológicas em função da frequência.

Pela teoria da viscoelasticidade linear, um polímero monodisperso pode ser representado pelo modelo de Maxwell, que consiste em uma combinação de mola (g) e amortecedor (η) em série, representando o caráter elástico e viscoso da molécula, respectivamente (Figura 4.12).

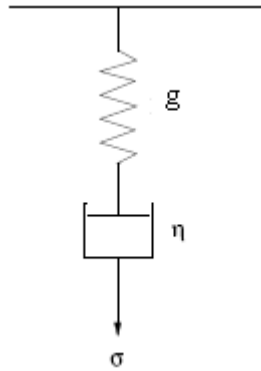


Figura 4.12. Comportamento viscoelástico segundo o Modelo de Maxwell

Utilizando o esquema mola-amortecedor em série representado pelo Modelo de Maxwell, as seguintes equações são obtidas para o módulo elástico, viscoso e $\tan\delta$ (WARD, 1971):

$$G' = \frac{g_m w^2 \lambda^2}{1 + w^2 \lambda^2} \quad (4.2)$$

$$G'' = \frac{g_m w \lambda}{1 + w^2 \lambda^2} \quad (4.3)$$

$$\tan \delta = \frac{1}{w \lambda} \quad (4.4)$$

em que g_m é a função do espectro de relaxação do polímero, w é a frequência e λ é o tempo de relaxação.

G' e G'' de polímeros polidispersos podem ser representados pelo *Modelo de Maxwell Generalizado*, em que diversos elementos de Maxwell são dispostos em paralelo, conforme esquematizado na Figura 4.13.

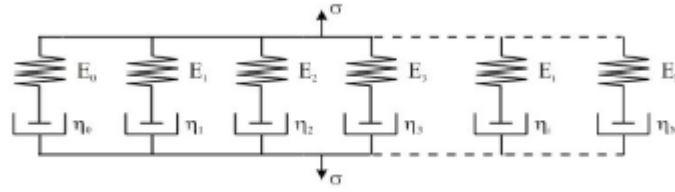


Figura 4.13. Modelo de Maxwell Generalizado

As equações do módulo viscoso (G'') e módulo elástico (G') em função da frequência utilizando o Modelo de Maxwell Generalizado, consistem em um somatório utilizando as funções do espectro de relaxação e tempo de relaxação de cada modo que representa o polímero (MUSTAPHA e PHILLIPS, 2000):

$$G' = \sum_i^N \frac{g_{mi} \omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (4.5)$$

$$G'' = \sum_i^N \frac{g_{mi} \omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (4.6)$$

Os dados de módulo obtidos pelas equações 4.5 e 4.6, podem geralmente ser descritos por uma equação do tipo:

$$G' = k_{G'} \cdot \omega^x \quad (4.7)$$

$$G'' = k_{G''} \cdot \omega^y \quad (4.8)$$

em que $k_{G'}$ e $k_{G''}$ são parâmetros lineares do modelo de Maxwell, ω é a frequência e x e y são os parâmetros de potência do modelo. Sabendo que a $\tan \delta$ é obtida pela razão entre G'' e G' , obtém-se uma função do tipo:

$$\tan \delta = k_{\tan} \cdot \omega^z \quad (4.9)$$

onde k_{\tan} e z são os parâmetros do modelo de Maxwell. Para homopolímeros

monodispersos, o valor de z é -1, e à medida que o sistema apresenta maior polidispersidade, maior é o valor de z . Para sistemas polidispersos e/ou multicomponentes, x , y e z são constituídos do somatório de contribuições de cada elemento de Maxwell que descrevem o sistema. Os parâmetros x , y e z calculados utilizando o modelo descrito pelas equações 4.7, 4.8 e 4.9 estão apresentados na Tabela 4.7, assim como os dados de correlação linear.

Tabela 4.7. Parâmetros x , y e z a 150°C para as formulações F1 a F9

Formulação	G'		G''		$\tan\delta$	
	x	R^2	y	R^2	z	R^2
F1	1,7551	0,9996	0,9725	0,9995	-0,797	0,9989
F2	1,8988	0,9894	0,9815	0,9991	-0,889	0,9864
F3	0,517	0,9909	0,5256	0,9927	0,0086	0,0136
F4	2,0355	0,986	0,9932	0,9993	-0,985	0,9885
F5	0,643	0,9704	0,7493	0,9962	0,0591	0,3448
F6	1,9623	0,9891	1,0055	0,9996	-0,902	0,9845
F7	2,043	0,9856	1,0039	0,9995	-0,986	0,987
F8	2,1598	0,9891	1,0284	0,9993	-1,085	0,987
F9	2,0232	0,9861	1,0062	0,9997	-0,929	0,9877

Utilizando o mesmo recurso de estimativa de parâmetros das curvas de G' , G'' e $\tan\delta$ versus frequência, foram obtidos os parâmetros x , y e z para as curvas a 40°C. Os parâmetros e o coeficiente de regressão linear estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Parâmetros x , y e z obtidos a 40°C para as formulações F1 a F9

Formulação	G'		G''		$\tan\delta$	
	x	R^2	y	R^2	z	R^2
F1	0,2465	0,9842	0,7084	0,9973	0,382	0,9978
F2	0,2066	0,9753	0,6944	0,9972	0,4034	0,9990
F3	0,4552	0,9955	0,349	0,9781	-0,1548	0,9992
F4	0,2015	0,9907	0,6383	0,9926	0,3892	0,9968
F5	0,4683	0,9881	0,6335	0,9991	0,0875	0,9932
F6	0,201	0,9930	0,6261	0,9886	0,4196	0,9893
F7	0,1829	0,9793	0,5799	0,9908	0,3424	0,9912
F8	0,2207	0,9858	0,4691	0,9635	0,3678	0,9834
F9	0,161	0,9990	0,4797	0,9785	0,3372	0,9766

Utilizando as equações baseadas no modelo de Maxwell para a parametrização das curvas de G' , G'' e $\tan\delta$, foram obtidos valores diferentes dos previstos por Maxwell em homopolímeros monodispersos ($z = -1$). Através do modelo de Maxwell Generalizado podemos correlacionar os desvios aos expoentes citados por uma combinação de modos mola-amortecedor, sendo que quanto menor for o número de modos, maior seria a homogeneidade do adesivo. Foram calculados os números de modos de Maxwell necessários para representar alguns dos sistemas adesivos testados. Os experimentos que foram selecionados pelo valor do parâmetro z , visando abranger o maior número de sistemas presentes neste trabalho. Desta forma, para a formulação F4 a 40°C (z igual a 0,3892), foram necessários 4 modos de Maxwell para representar os dados experimentais, para a formulação F3 a 40°C (z de -0,1548) foram necessários 5 modos de Maxwell e para a formulação F7 a 150°C (z de -0,986) foram necessários 2 modos. Os gráficos com as curvas dos dados experimentais e obtidos utilizando o Modelo de Maxwell Generalizado são apresentados nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16.

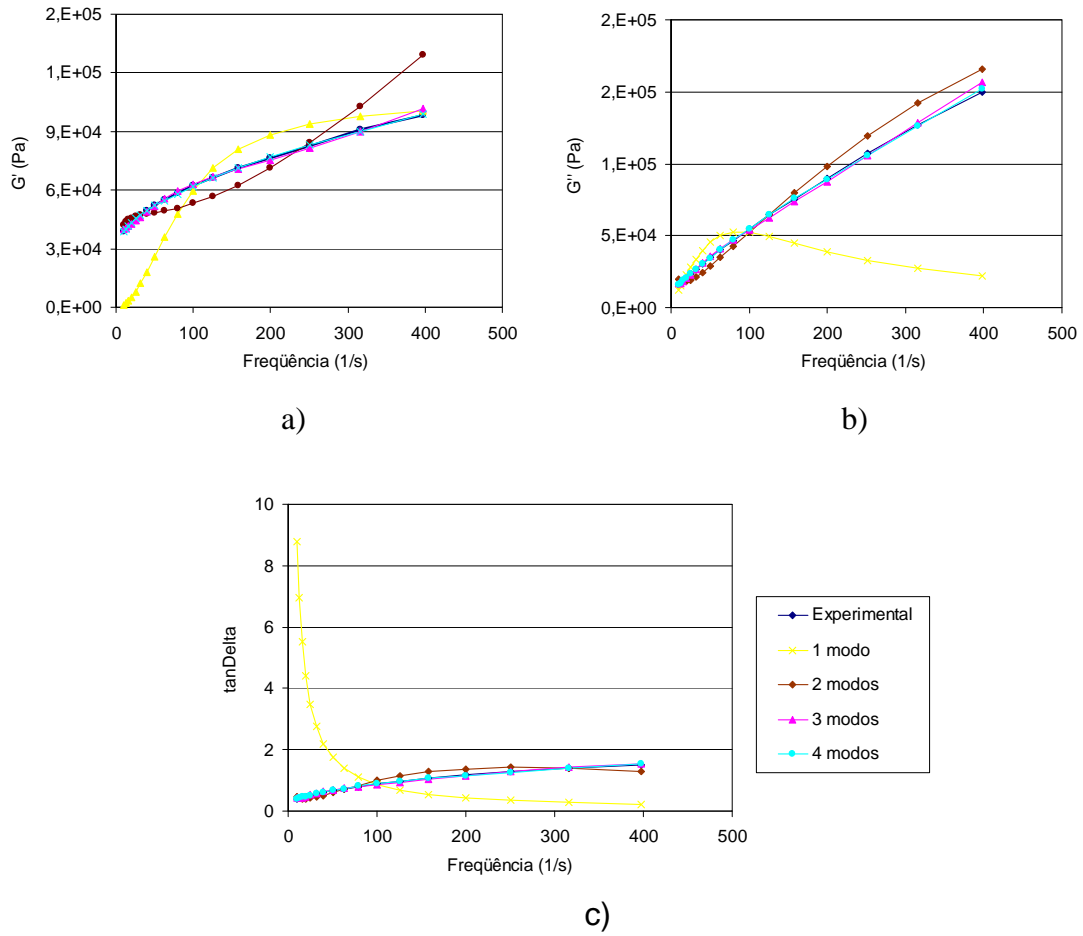
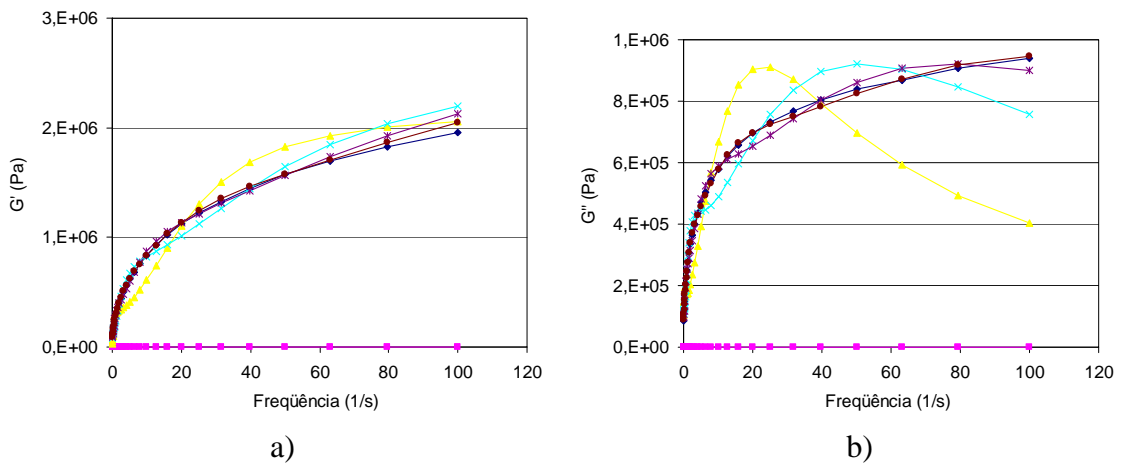
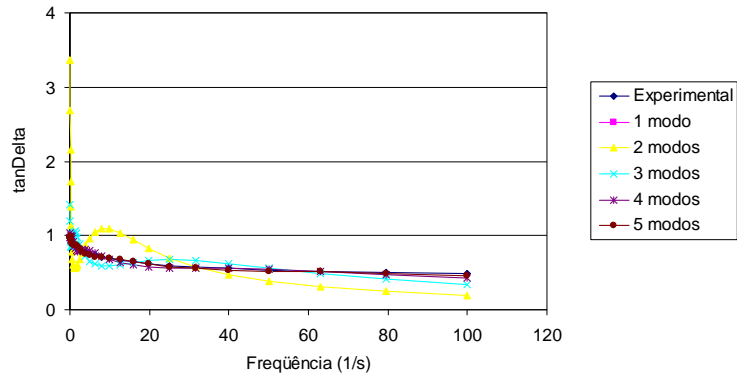


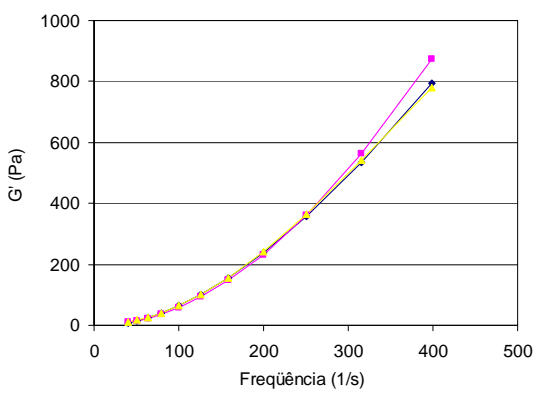
Figura 4.14. Contribuições dos modos de Maxwell em a) G' , b) G'' e c) $\tan\delta$ na formulação F4 a 40°C.



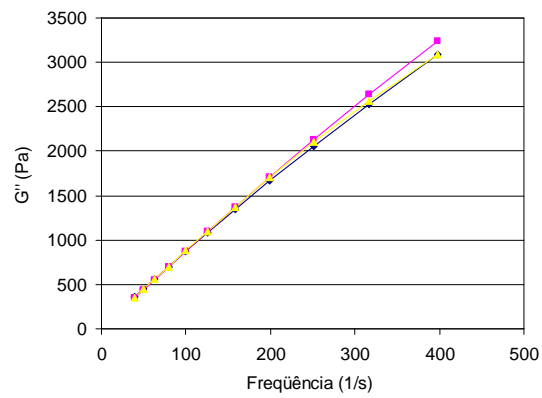


c)

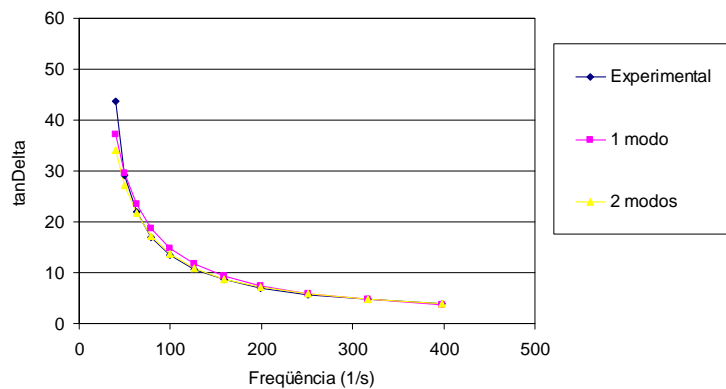
Figura 4.15. Contribuições dos modos de Maxwell em a) G' , b) G'' e c) $\tan\delta$ na formulação F3 a 40°C



a)



b)



c)

Figura 4.16. Contribuições dos modos de Maxwell em a) G' , b) G'' e c) $\tan\delta$ na formulação F7 a 150°C

Considerando que os parâmetros k_G , $k_{G''}$ e k_{tan} e x , y e z foram estimados com um coeficiente de correlação linear aceitável (maior do que 0,98, na maioria dos casos), e que os valores obtidos podem ser relacionados à estrutura do adesivo, foram determinados os parâmetros de formulação que apresentaram efeito significativo sobre os coeficientes k_G , $k_{G''}$ e k_{tan} e os expoentes x , y e z (Tabela 4.9 e 4.10).

Tabela 4.9. Efeitos significativos sobre as propriedades k_G , $k_{G''}$ e k_{tan} e x , y e z a 40°C

	G' 40°C		G'' 40°C		tanδ 40°C	
	K_G	Valor x	$K_{G''}$	Valor y	K_{tan}	Valor z
X_1 - borracha	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
X_2 - óleo	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Não
X_2^2 - óleo	Não	Sim	Não	Não	Sim	Sim
X_3 - resina	Não	Não	Não	Não	Não	Não
X_1X_2	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
X_1X_3	Não	Sim	Não	Não	Sim	Sim
X_2X_3	Não	Sim	Não	Não	Não	Não

Tabela 4.10. Efeitos significativos sobre as propriedades k_G , $k_{G''}$ e k_{tan} e x , y e z a 150°C

	G' 150°C		G'' 150°C		tanδ 150°C	
	K_G	Valor x	$K_{G''}$	Valor y	K_{tan}	Valor z
X_1 - borracha	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Não
X_2 - óleo	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
X_2^2 - óleo	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim
X_3 - resina	Não	Não	Não	Não	Não	Não
X_1X_2	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Sim
X_1X_3	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim
X_2X_3	Não	Não	Não	Não	Não	Não

Como os efeitos dos parâmetros de formulação sobre os coeficientes k_G , $k_{G''}$ e k_{tan} foram semelhantes aos efeitos sobre as respectivas propriedades, e que a variação da propriedade em função da frequência é dada principalmente pelo valor do expoente, deste ponto em diante os dados de k_G , $k_{G''}$ e k_{tan} não serão tratados de forma detalhada.

No expoente x do módulo elástico, os parâmetros que apresentaram efeito significativo a 40°C foram teor de óleo, interação borracha-óleo, borracha-resina e resina-óleo, e a 150°C, tipo de borracha, teor de óleo, interação borracha-óleo e borracha-resina.

O tipo de borracha também apresenta efeito significativo sobre o valor do expoente y do módulo viscoso, sendo que neste caso o aumento de SBS diminui seu valor.

Sendo $\tan\delta$ a razão entre G'' e G' , os parâmetros que apresentaram efeito significativo sobre os expoentes x e y , apresentaram efeito significativo no valor do expoente z . A 40°C, a adição de SBS na composição de borrachas do adesivo diminui o valor de z . Por outro lado, o aumento do teor de óleo não tem efeito significativo sobre z . Já a 150°C, o aumento de óleo provoca a redução do expoente z , que pode ser atribuído a maior homogeneidade do adesivo.

4.1.2 Avaliação das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos adesivos *hot melt* PSA foram avaliadas através de testes de desempenho utilizados na indústria de adesivos e descritos no Capítulo 3. Os principais resultados obtidos estão expressos na Tabela 4.11. Na Figura 4.17 estão apresentados os gráficos comparativos das formulações de adesivo avaliadas.

Tabela 4.11. Propriedades mecânicas dos adesivos preparados na primeira etapa

Formulação	Borracha	Óleo	Resina	Peel (N/25mm)	Shear (horas)	Loop (N/25mm)	SAFT (°C)	Rolling Ball (cm)
F1	SIS	10	Alifática aromática (copolímero)	30,5	4	4,9	54	>30
F2	SIS/SBS	10	Alifática hidrogenada + aromática	25	81,8	6,8	69,7	>30
F3*	SBS	10	Alifática+aromática	-	-	0	-	>30
F4	SIS	15	Alifática hidrogenada + aromática	21,3	6,9	15,8	63,6	>30
F5	SIS/SBS	15	Alifática+aromática	21,3	3,9	0,9	68,5	>30
F6	SBS	15	Alifática aromática (copolímero)	23,1	26	16,3	59,7	0,9
F7	SIS	20	Alifática+aromática	12,9	4,3	13,4	82,9	5,33
F8	SIS/SBS	20	Alifática aromática (copolímero)	17,2	2,6	11,1	54,3	5
F9	SBS	20	Alifática hidrogenada + aromática	17,3	46,9	11,7	60	14

* A formulação F3 não apresentou *tack*, impossibilitando a preparação de corpos-de-prova para os testes de *Peel*, *Shear* e SAFT.

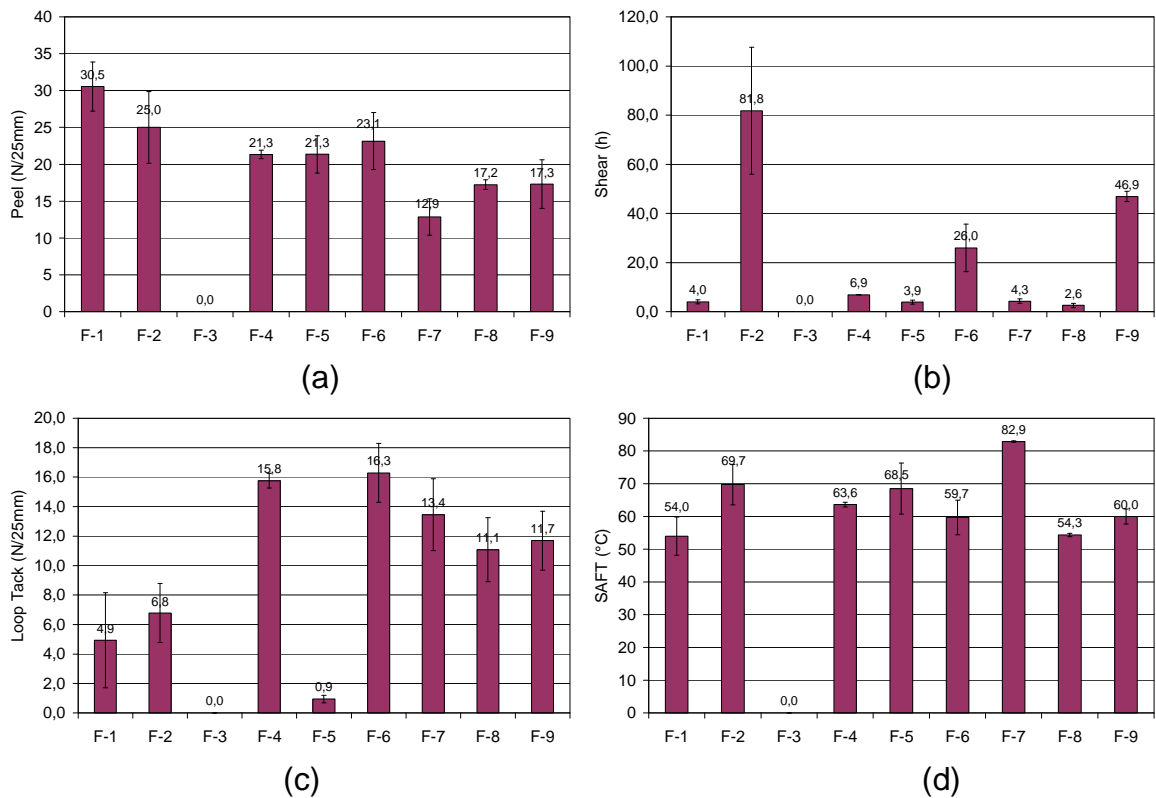


Figura 4.17. Comparativo das propriedades mecânicas dos adesivos preparados na primeira etapa: (a) *Peel*, (b) *Shear*, (c) *Loop Tack* e (d) SAFT (*Shear Adhesive Failure Temperature*)

Para determinar os parâmetros de formulação que têm efeito significativo nas propriedades mecânicas dos adesivos, novamente foi utilizado o método de análise de variância (ANOVA). A correlação com as propriedades adesivas foi feita através do método gráfico, em que a propriedade mecânica que está sendo avaliada foi plotada no eixo y principal e as propriedades reológicas correlacionadas foram plotadas no eixo y secundário. Os efeitos calculados estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Efeitos significativos nas propriedades mecânicas dos adesivos

	<i>Peel (Adesão)</i>	<i>Shear (Coesão)</i>	<i>Loop Tack (tack)</i>	<i>SAFT (Resistência Térmica)</i>	<i>Rolling Ball (Tack)</i>
X ₁ – borracha	Sim	Sim	Não	Sim	Não
X ₂ – óleo	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
X ₂ ² – óleo	Não	Não	Sim	Não	Não
X ₃ - resina	Não	Sim	Não	Sim	Não
X ₁ X ₂	Sim	Não	Sim	Sim	Não
X ₁ X ₃	Não	Não	Sim	Não	Não
X ₂ X ₃	Não	Não	Não	Sim	Não

4.1.2.1 Peel

Conforme apresentado na Tabela 4.12, os parâmetros que têm efeito sobre o desempenho em testes de *peel* são tipo de borracha, teor de óleo e a combinação dos dois parâmetros. Estes mesmos parâmetros apresentaram efeito significativo sobre muitas propriedades reológicas discutidas na seção anterior, indicando que estas propriedades poderão ser correlacionadas.

Assim, analisando os dados que foram apresentados na Tabela 4.11, podemos perceber que à medida que se aumenta o teor de óleo, a adesão diminui, conforme já relatado em estudos sobre *hot melt* PSA (GALAN et al., 1996). Este efeito é mais significativo nas formulações preparadas com borracha SIS, em que o valor de 30 N/25mm foi obtido para a formulação F1, com 10% de óleo caiu para 12,9 N/25mm na formulação F9, com 20% de óleo. Podemos justificar esta diferença pela menor capacidade de absorção de óleo pelo SIS em relação ao SBS.

Os resultados foram plotados com as propriedades reológicas apresentadas na Seção 4.1.1 e são apresentados na Figura 4.18. Comparando o formato das curvas, as melhores correlações foram obtidas com G'' a 40°C na frequência de 100 Hz e com o coeficiente m . Comparando G'' a 100 Hz e os resultados de *peel*, apenas dois pontos estão desalinhados: o ponto correspondente às formulações F1 e F5.

A correlação entre adesão e G'' medido em altas frequências é sugerida em estudos anteriores (MAZZEO, 2008), sendo esperado alta adesão nos adesivos de alto G'' .

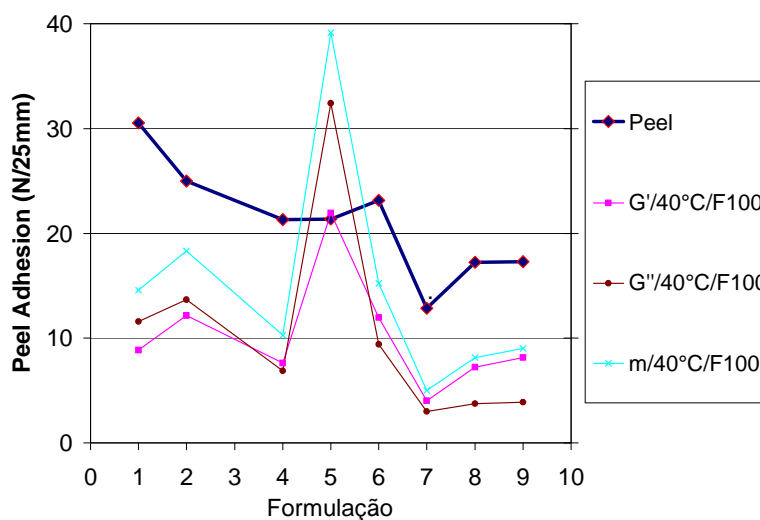


Figura 4.18. Correlação entre *Peel* e propriedades reológicas

Assim, podemos concluir que à medida que se aumenta o teor de óleo ocorre uma diminuição na adesão devido à redução nos módulos viscoso e elástico e na viscosidade. Em relação ao tipo de borracha, a adição de SBS na formulação, seja misturado com SIS ou puro, provoca aumento nos valores de adesão, assim como nos módulos viscoso e elástico e na viscosidade, mostrando novamente que a correlação entre estas propriedades. Desta forma, a perda de propriedades mecânicas provocada pelo aumento de óleo pode ser compensada pela utilização de SBS.

Esta característica é importante, pois define um novo conceito de formulação de adesivos *hot melt* PSA, em que com sistema de resinas adequado, é possível produzir adesivos à base de SBS com boas propriedades mecânicas e baixa viscosidade, propriedades normalmente difíceis de conciliar nos processos de

formulação convencional. A utilização do SBS em adesivos *hot melt* PSA tem sido estudada apenas como uma alternativa de redução de custo, em que em um sistema tradicional SIS-resina alifática-resina aromática-óleo é utilizado como referência e se adiciona SBS até que seja atingido um custo adequado ao mercado minimizando o impacto nas propriedades mecânicas, especialmente no *tack* (QUAIATTI, 2005).

4.1.2.2. *Shear*

Os parâmetros tipo de borracha, teor de óleo e tipo de resina apresentaram efeito significativo no desempenho em teste de *shear*.

Em relação ao tipo de borracha, comparando as formulações F1, F4 e F7, feitas com SIS, e as formulações F6, F9 e F10, com SBS, percebemos que o SIS confere menor coesão do que o SBS, como previsto pela literatura (QUAIATTI, 2005). A maior coesão do SBS é devido à maior densidade de blocos estirênicos na sua cadeia, que atuam como um reticulador físico.

Foi realizado um experimento adicional, identificado como F10, em que se manteve a composição de borracha e resina do experimento F9, reduzindo o teor de óleo para 10%. Com esta alteração, o tempo medido em teste de *shear* aumentou de 46,9 h, com 20% de óleo para 266 h com 10%. Nos outros experimentos não conseguimos avaliar este efeito devido às outras variáveis que não se mantêm fixas no restante do planejamento.

Em relação ao tipo de resina, as formulações preparadas com a combinação de resina alifática hidrogenada e aromática apresentaram maior *shear*.

Comparando as propriedades reológicas e o teste de *Shear*, as propriedades que apresentaram melhor correlação foram G' a 40°C e 1Hz, Eta^* a 40°C e 1Hz e o parâmetro m da Lei da Potência (Figura 4.19).

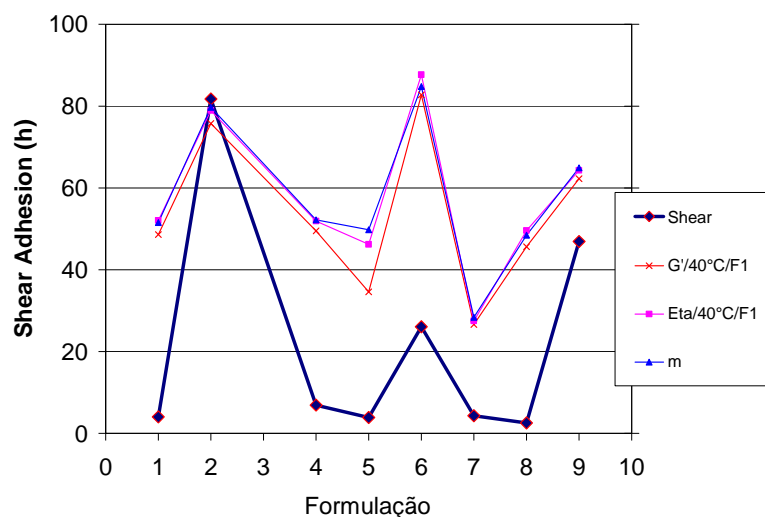


Figura 4.19. Correlação entre *Shear* e propriedades reológicas

Estes dados estão de acordo com estudos publicados por Mazzeo (2008), em que a coesão do adesivo está relacionada a um G' alto a baixas frequências e a uma alta viscosidade. Dahlquist (1969) e De Bruyne (1957) determinaram uma correlação quantitativa entre a viscosidade obtida aplicando a Lei da Potência (m) e o tempo de *shear*, mas esta relação não foi verificada nos experimentos realizados. Na Tabela 4.13 são apresentados o tempo medido no teste de *shear* e o tempo estimado pela equação de Dahlquist (Equação 2.16).

Tabela 4.13. Valores estimados no teste de *Shear* e obtidos experimentalmente

Formulação	Shear estimado (h)	Shear medido (h)
F1	0,28	4
F2	0,43	81,8
F3	5,86	-
F4	0,28	6,9
F5	0,27	3,9
F6	0,46	26
F7	0,15	4,3
F8	0,26	2,6
F9	0,35	46,9

A diferença verificada entre o tempo estimado pela equação de Dahlquist/de Bruyne e o tempo obtido experimentalmente se deve ao fato que na equação o tempo depende apenas da viscosidade, enquanto que os dados experimentais

indicam que o módulo elástico é uma propriedade que está relacionada ao desempenho no teste de *shear*, além da diferença de adesão entre as formulações.

4.1.2.3 *Loop Tack*

Os parâmetros que apresentaram efeito significativo na propriedade de *Loop Tack* foram teor de óleo, combinação borracha-óleo e combinação borracha-resina.

Pelo efeito calculado, o aumento do teor de óleo provoca aumento no *tack* do adesivo, mas observando os resultados dos testes percebemos que nas formulações F7, F8 e F9, com 20% de óleo, os valores do *tack* são menores do que com 15%. Na indústria de adesivos, já se sabe que à medida que o teor de óleo aumenta, o adesivo passa a ter maior capacidade de difusão, resultando em um aumento do *tack* até chegar a um valor máximo, a partir do qual começa a cair, devido à redução no módulo e, conseqüentemente, na resistência que o adesivo oferece ao estiramento no testes de *Loop Tack*.

Em relação à interação borracha-óleo, com 10% de óleo (formulações F1, F2 e F3) o *tack* máximo foi de 6,8 N para a formulação F2, com SIS/SBS, com 15% de óleo o valor máximo foi de 16,3N com SBS e com 20% o valor máximo foi de 13,4N com SIS.

Em relação à interação borracha-resina, podemos definir um sistema de resinas para cada composição de borracha. Assim, a resina copolímero alifático aromático é a melhor resina para SBS (formulações F6 e F10) e para a mistura de SBS e SIS (formulação F8) . A mistura de resinas alifática e aromática, que é o sistema mais utilizado em adesivos PSAs, apesar de conferir um bom *tack* em SIS (formulação F7), não confere *tack* em adesivos preparados com SBS (formulações F3 e F5). Entretanto, o uso de resinas adequadas ao SBS, como a resina copolímero utilizada neste trabalho, pode gerar adesivos com boas propriedades mecânicas. Este resultado chama a atenção pois normalmente o SBS é adicionado às formulações para redução de custo, mas perde-se propriedades mecânicas à medida que seu teor é aumentado (QUAIATTI, 2005).

Este comportamento seletivo borracha-resina pode ser justificado pela semelhança de polarizabilidade dos materiais (CLASS, CHU, 1985). A

polarizabilidade consiste na capacidade da molécula de ser polarizável quando em proximidade a um dipolo, que está relacionada à capacidade de deformação da nuvem eletrônica.

A polarizabilidade é diretamente proporcional ao incremento do índice de refração com a concentração (dn/dc). Assim, os valores de dn/dc e os índices de refração das resinas estudadas foram determinados através de medidas de índice de refração de soluções de diferentes concentrações e os índices de refração calculados através da extrapolação para 100% de resina (Figura 4.20).

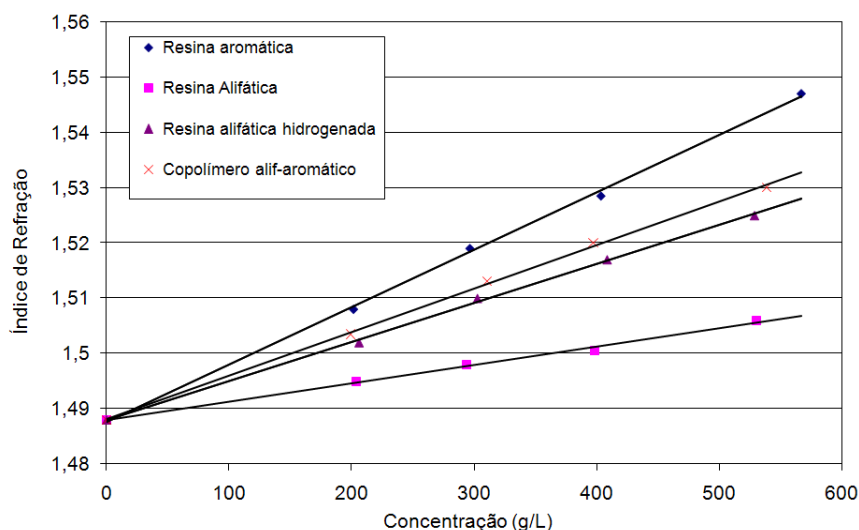


Figura 4.20. Determinação do Índice de Refração das resinas utilizadas no planejamento de experimentos, utilizando tolueno como solvente

Os índices de refração calculados para cada uma das resinas estão apresentados na Tabela 4.14. A resina alifática apresenta o menor dn/dc , incremento do índice de refração com a concentração, que corresponde à menor polarizabilidade. A resina de maior dn/dc e índice de refração é a resina aromática, devido ao alto número de ligações duplas (π).

Tabela 4.14. Índice de Refração das resinas estudadas, utilizando tolueno como solvente

<i>Resina</i>	<i>Índice de Refração</i>	<i>de dn/dc (dL/g)</i>	<i>R^2</i>
Alifática	1,5212	0,00003	0,9956
Alifática hidrogenada	1,5586	0,00007	0,9990
Copolímero alifático-aromático	1,5669	0,00008	0,9991
Aromática	1,5913	0,00010	0,9989

Pela estrutura das resinas, esperava-se que o valor de dn/dc e do índice de refração da resina alifática hidrogenada fosse igual ou menor do que da resina alifática, pois não apresenta ligações duplas em sua molécula e, conseqüentemente, deveria ser menos polarizável. Entretanto, em esclarecimento com o fornecedor, o mesmo informou que a resina alifática hidrogenada fornecida apresenta pequeno teor de copolímero alifático, o que justifica o resultado obtido. A diferença entre esta e a resina copolímero alifático-aromático é o teor de monômero aromático: de 2 a 5% na primeira e em torno de 30% na última.

Não foi possível obter o índice de refração dos copolímeros SIS e SBS por este método, devido à alta viscosidade das soluções de concentração mais alta (30 a 50%), e baixa sensibilidade na medição em concentrações abaixo de 20%. Entretanto, dados tabelados indicam que o dn/dc dos polibutadieno é maior do que o poliisopreno (MARK, 1999).

Desta forma, o SBS apresentou incompatibilidade com resina alifática pela diferença de polarizabilidade entre os dois materiais e maior compatibilidade com resinas de maior polarizabilidade, como a copolímero alifático-aromático.

Em relação às propriedades reológicas, as melhores correlações com o *tack* foram obtidas com o valor z da equação de $\tan\delta$ e com o expoente n da Lei da Potência (Figura 4.21). Cabe ressaltar que os dois parâmetros são expoentes da frequência em curvas de $\tan\delta$ e de viscosidade *versus* frequência.

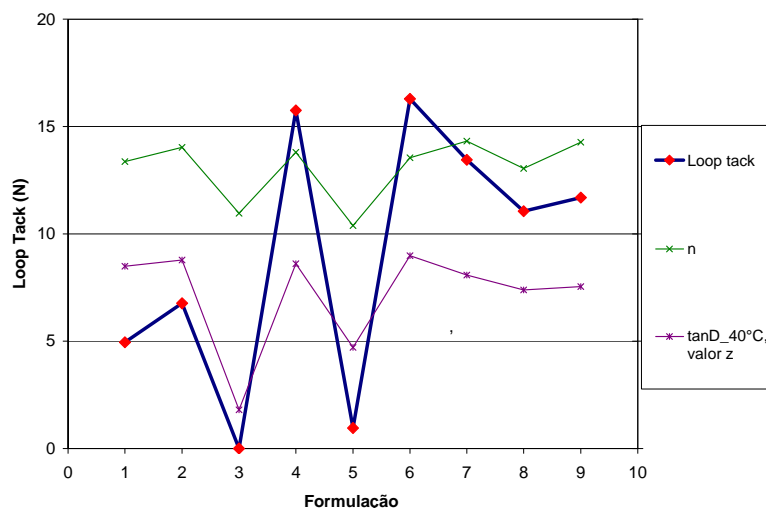


Figura 4.21. Correlação entre *Loop Tack* e propriedades reológicas

No caso do valor z de $\tan\delta$, o desvio em relação ao *tack* medido ocorre nas formulações F7, F8 e F9. Para o expoente n , o ponto correspondente a F6 não está de acordo com a curva de *tack*.

De acordo com registros da literatura, o *tack* apresenta uma correlação com módulo elástico (DAHLQUIST, 1969; GOUBARD, 2002; MAZZEO, 2008), com módulo viscoso (NOWAQ, 2003) e com o pico de $\tan\delta$ (MAZZEO, 2008). Correlações entre *tack* e G' e G'' não foram constatadas nesta série de experimentos. Entretanto, a dependência do *tack* em relação à $\tan\delta$ implica que as variações no módulo G' e G'' têm efeito sobre o *tack*. Neste trabalho, não foi possível obter o pico de $\tan\delta$, pois não foi realizada uma varredura de frequência em diferentes temperaturas. Por este motivo, os parâmetros k_{tan} e x das equações de $\tan\delta$ versus frequência foram comparados com o *tack*.

O teste de *Rolling Ball*, que também é utilizado na caracterização do *tack*, não pôde ser correlacionado com os parâmetros de formulação e tampouco às suas propriedades reológicas. Apesar de ser amplamente utilizado na indústria de adesivos, principalmente pelo baixo custo e simplicidade, não apresenta precisão em sua avaliação, sendo que não pode ser utilizado para diferenciar formulações com pequena diferença de *tack*. Este resultado não era esperado, pois como já citado, este é um teste amplamente utilizado na indústria de adesivos. Por estes motivos,

utilizamos o resultado do *Loop Tack* como sendo a melhor avaliação do *tack* das composições estudadas.

4.1.2.4 SAFT (*Shear Adhesive Failure Temperature*)

O cálculo de efeitos sobre o desempenho em teste de SAFT apresentou que os parâmetros tipo de borracha e teor de óleo são as propriedades que tem efeito significativo sobre a resistência térmica dos adesivos estudados.

Apesar de não ter sido determinado como efeito significativo, o tipo de resina apresenta uma correlação facilmente percebida com os dados de SAFT. Os adesivos que apresentaram maior SAFT foram preparados utilizando a mistura de resinas alifática e aromática (formulações F5 e F7) e os adesivos com menor resistência térmica foram os adesivos preparados com resina copolímero alifático-aromático (Formulações F1, F6 e F8), devido à menor Tg desta resina em relação à resina aromática que é adicionada nas formulações com resina alifática e com resina copolímero alifático-aromático.

Não se encontrou registros na literatura que correlacionam propriedades térmicas de adesivos *hot melt* PSA às suas propriedades reológicas. Nesta série de experimentos, uma boa correlação pode ser observada entre SAFT e a energia de ativação viscosa (E_{av}), como pode ser visto na Figura 4.22.

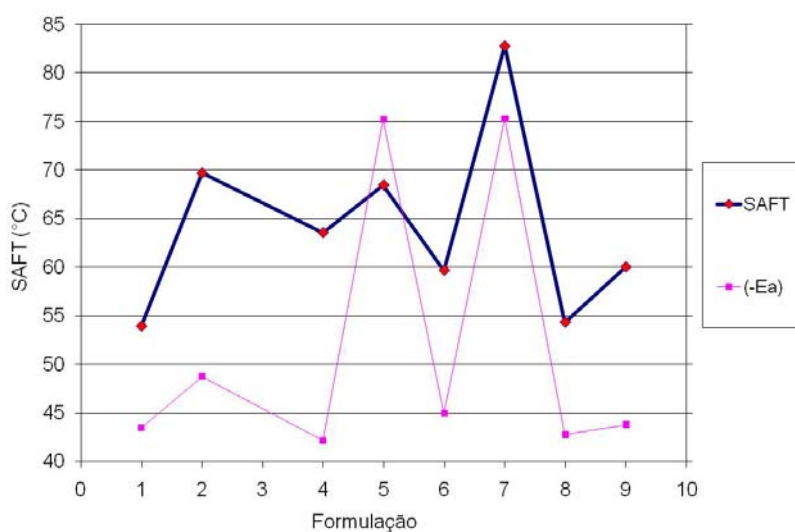


Figura 4.22. Correlação entre SAFT e propriedades reológicas

Após a realização desta etapa, conseguimos definir algumas correlações entre composição, comportamento reológico e propriedades mecânicas. Entretanto, devido à configuração do planejamento, surgiu a necessidade da realização de mais testes para confirmar os efeitos observados. Para isto, definimos um sistema borracha/resina para que fosse avaliado: i) o efeito da adição da borracha no comportamento viscoelástico da mistura de borracha/resina, em que se testaram diferentes proporções resina/borracha e ii) o efeito da adição de óleo, em que se adicionaram entre 10 e 20% de óleo em uma composição fixa de resina/borracha.

Considerando que o objeto de estudo deste trabalho são os adesivos *hot melt* PSA, o principal critério adotado na seleção do sistema borracha/resina foi o resultado do teste de *Loop Tack*, já que o *tack* é a característica que diferencia os adesivos *hot melt* PSA dos demais *hot melts* disponíveis comercialmente. Os experimentos que apresentaram maior *tack* foram os experimentos F4 e F6, feitos com SIS/resina alifática hidrogenada e aromática e SBS/resina copolímero alifático-aromático, respectivamente. Adesivos *hot melt* PSA feitos com SIS têm sido amplamente explorados pela indústria de adesivos e seus fornecedores, enquanto que o SBS tem sido utilizado como alternativa para redução de custo, sendo utilizado em misturas com SIS, em que se perdem propriedades mecânicas, principalmente *tack*. Com a composição de borracha/resina do experimento F6, obteve-se um adesivo feito apenas com SBS e com ótimo *tack*, sendo uma composição mais interessante para a execução da segunda etapa.

4.2. Testes adicionais com formulações de SBS e resina copolímero alifático-aromático

Para o estudo mais detalhado do comportamento do sistema borracha SBS e resina copolímero alifático-aromático, foram realizados testes adicionais com formulações utilizando estes dois componentes. Estes testes foram feitos de acordo com o planejamento descrito na Tabela 3.5, da qual uma versão resumida é mostrada na Tabela 4.15 para facilitar a compreensão desta. Nestes testes, foram

analisados a influência da relação resina/borracha e do teor de óleo (FB4 – FB9).

Tabela 4.15. Formulação dos experimentos avaliados nos testes adicionais usando SBS

<i>Formulação</i>	<i>Relação Resina/Borracha</i>	<i>Óleo</i>
FB1	Resina pura	0
FB2	6,14	0
FB3	3,17	0
FB4	1,94	0
FB5	1,94	10
FB6	1,94	12,5
FB7	1,94	15
FB8	1,94	17,5
FB9	1,94	20

4.2.1 Avaliação das propriedades reológicas

Na primeira parte, compreendendo os experimentos FB1 ao FB4, avaliou-se a modificação no comportamento reológico da resina provocado pela adição de borracha na mesma. Estas misturas não apresentaram tack, impedindo a avaliação da maioria das propriedades mecânicas. Na segunda etapa, à mistura com relação resina/borracha de 1,94 (quantidade normalmente usada em composições de *hot melt* PSA), foram adicionadas diferentes quantidades de óleo plastificante até que chegou a uma proporção de 20% na fórmula. A seguir, estes dois conjuntos são apresentados nas Seções 4.2.1.1 e 4.2.1.2.

4.2.1.1 Efeito da adição de borracha à resina

As curvas de viscosidade das composições FB1 a FB4 medidas com viscosímetro Brookfield estão apresentadas na Figura 4.23. Com estes dados, obtiveram-se a Energia de Ativação Viscosa e o coeficiente A da equação de Arrhenius, que estão apresentados na Tabela 4.16.

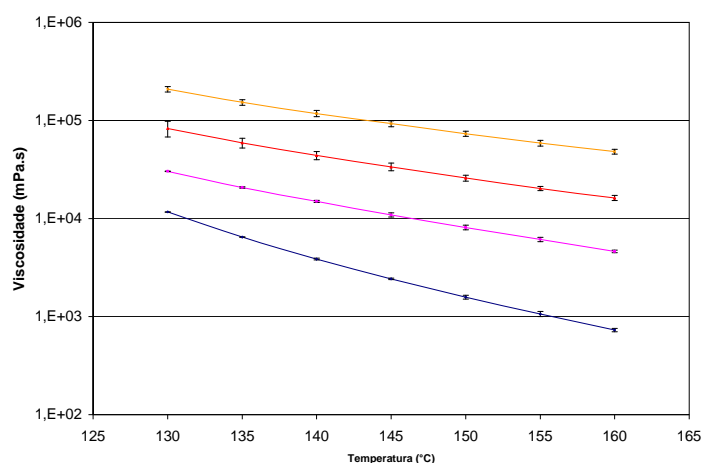


Figura 4.23. Curvas de viscosidade em função da temperatura

Tabela 4.16. Parâmetros da Equação de Arrhenius calculados com os dados experimentais dos experimentos da segunda etapa

Formulação	A	E_{av} (kJ/mol)	R^2
FB1	3667	57,81	0,9965
FB2	9,11	39,17	0,9989
FB3	1,30	34,12	0,9979
FB4	0,301	30,59	0,9979

A resina pura (FB1) apresenta alta energia de ativação viscosa. À medida que se adiciona SBS na resina, este valor diminui consideravelmente, sendo que com maior teor de borracha a E_{av} chegou a 30,59 kJ/mol. O efeito de redução de E_{av} com adição de borracha de óleo não foi linear, sendo que uma pequena adição desta provocou uma queda significativa em relação à resina pura, e houve uma pequena redução quando a quantidade utilizada foi apenas aumentada.

Na Figura 4.24 estão apresentadas as curvas de viscosidade obtidas em medições a 150°C em reômetro rotacional ARES. Assim como no viscosímetro Brookfield, podemos perceber que à medida que adicionamos borracha SBS à resina (Formulações FB2, FB3 e FB4) a viscosidade aumenta.

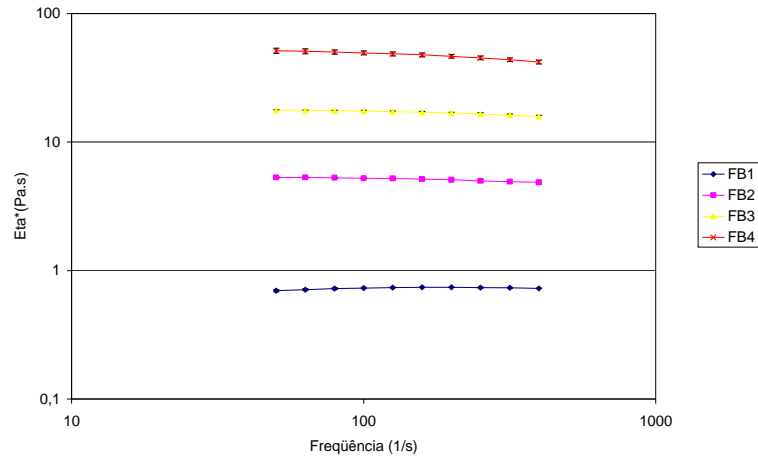
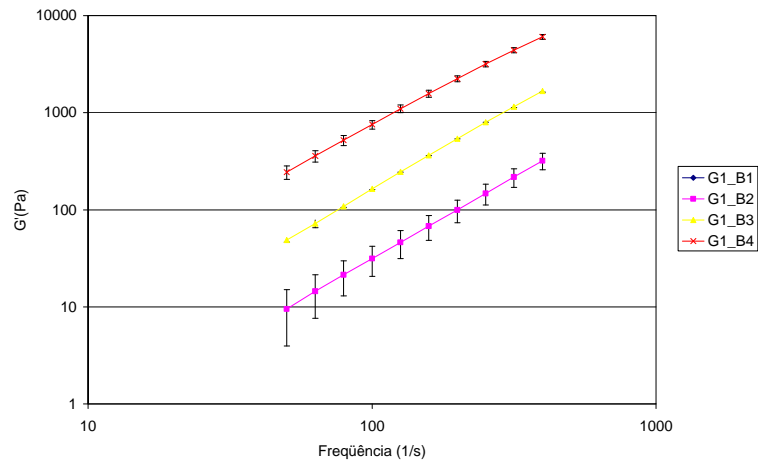


Figura 4.24. Viscosidade das Formulações FB1 a FB4 a 150°C

As curvas de módulo elástico, módulo viscoso e $\tan\delta$ a 150°C são apresentadas na Figura 4.25. Podemos perceber que à medida que se adiciona borracha à mistura, a mesma passa a apresentar um caráter elástico que não é observado na resina pura. Além disso, o aumento do teor de borracha provoca aumento nos valores de módulo elástico e viscoso. Utilizando o mesmo método de parametrização utilizado na primeira etapa, foram obtidos valores para x , y e z conforme apresentado na Tabela 4.17.



a)

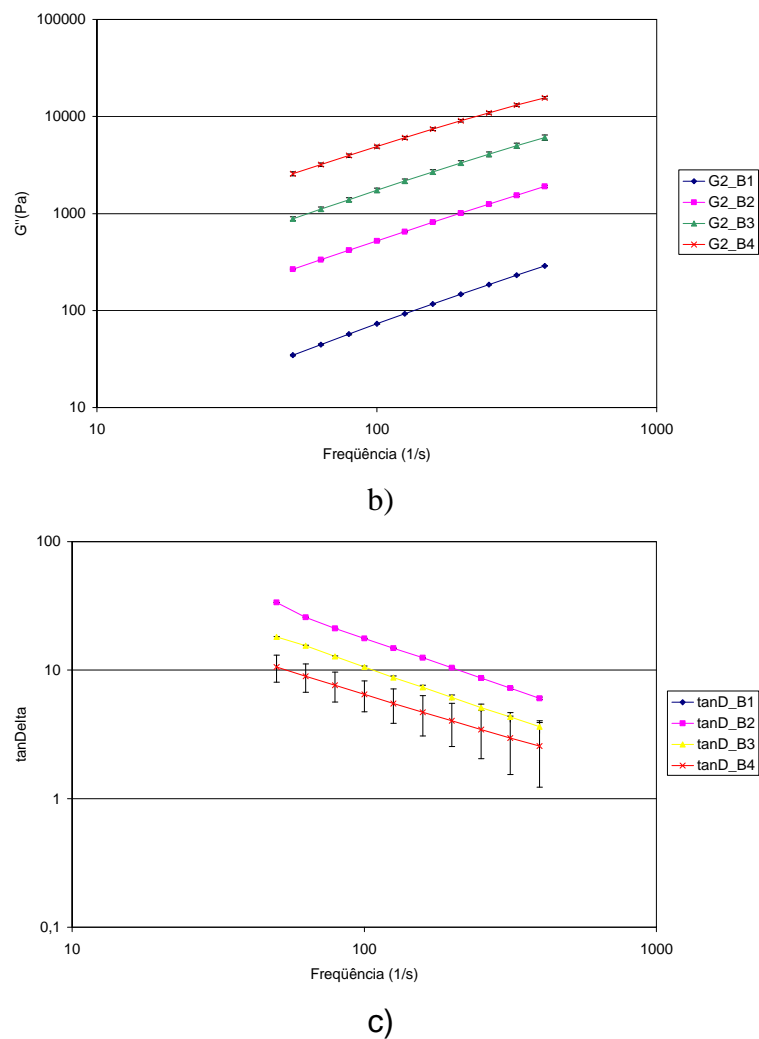


Figura 4.25. Módulo elástico (a), módulo viscoso (b) e $\tan\delta$ dos experimentos B1 ao B4 a 150°C

Tabela 4.17. Parâmetros estimados das curvas de G' , G'' e $\tan\delta$ a 150°C

Formulação	G'		G''		$\tan\delta$	
	x	R^2	y	R^2	z	R^2
FB1	-	-	1,0218	0,9996	-	-
FB2	1,6885	0,9999	0,9498	0,9998	-0,8046	0,9977
FB3	1,7151	0,9997	0,9316	0,9994	-0,7855	0,9997
FB4	1,5564	0,9993	0,8743	0,9988	-0,6856	0,9996

Com o aumento do teor de borracha, ocorreu um aumento no valor de z , indicando uma maior heterogeneidade do sistema, pela presença dos dois

componentes com suas respectivas distribuições de massa molar em uma quantidade maior.

Não foi possível medir as propriedades viscoelásticas no reômetro rotacional a 40°C dos experimentos FB1, FB2 e FB3, devido à elevada rigidez apresentada por estas amostras na referida temperatura. O experimento FB 4 será apresentado juntamente com os experimentos com adição de óleo, na próxima seção.

4.2.1.2 Efeito da adição de óleo

As curvas de viscosidade medidas com viscosímetro Brookfield para a série FB4 a FB9 são apresentadas na Figura 4.26. Com estes dados, obtiveram-se a Energia de Ativação Viscosa e o coeficiente A da equação de Arrhenius, que estão apresentados na Tabela 4.18. Podemos perceber que a adição de óleo provocou uma redução na viscosidade e no valor da E_{av} . Este comportamento é justificado pela ação plastificante do óleo.

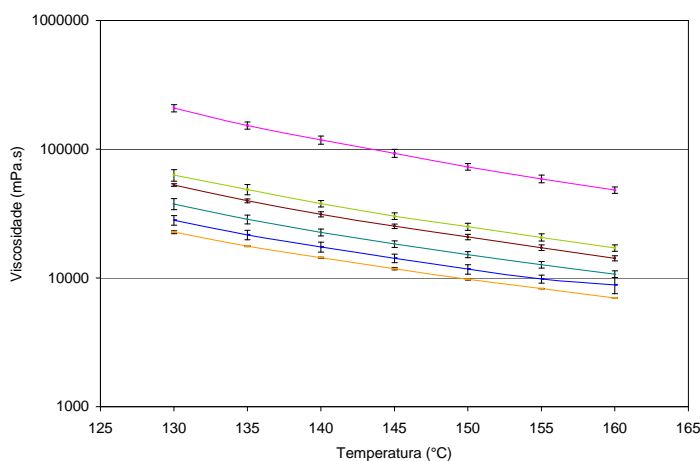
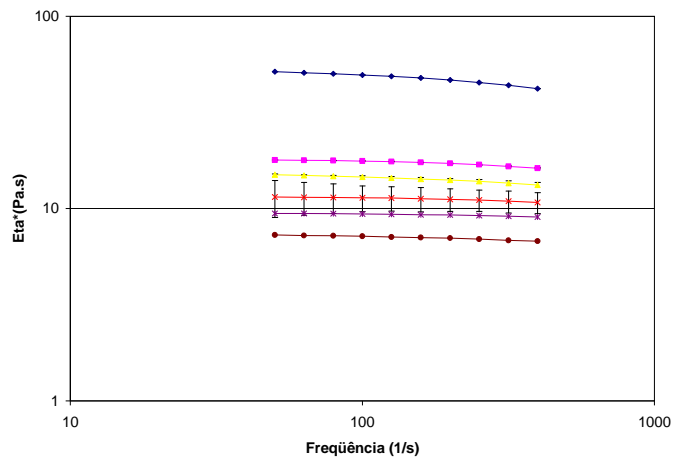


Figura 4.26. Curvas de viscosidade Brookfield dos experimentos FB4 ao FB9

Tabela 4.18. Parâmetro a e E_{av} dos experimentos FB4 ao FB9

Formulação	A	E_{av} (kJ/mol)	R^2
FB4	0,301	30,59	0,9979
FB5	0,185	27,19	0,9975
FB6	0,192	27,04	0,9966
FB7	0,168	26,09	0,9960
FB8	0,122	24,60	0,9924
FB9	0,129	24,50	0,9976

A viscosidade a 150°C também foi medida no reômetro rotacional ARES (Figura 4.27), e percebemos novamente que há uma correlação entre os valores medidos a 160°C no Brookfield e a 150°C no ARES (Figura 4.28), em taxas de deformação equivalentes. Neste comparativo, incluímos as medições de todo o segundo conjunto de experimentos.

**Figura 4.27.** Viscosidade complexa medida a 150°C

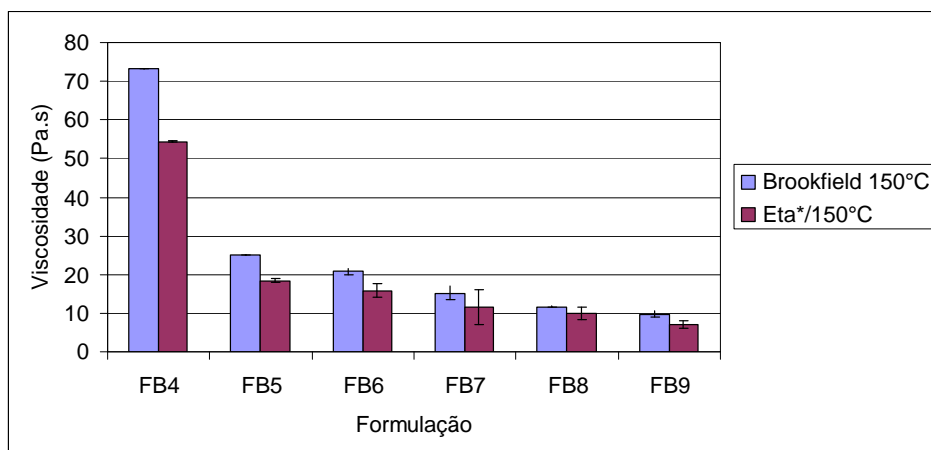


Figura 4.28. Comparativo entre medidas de viscosidade em viscosímetro Brookfield e Reômetro Rotacional ARES

Estas medições foram realizadas após o conserto do viscosímetro Brookfield, de forma que se esperava uma melhor correlação entre a viscosidade a 150°C e os dados do reômetro. A comparação com a Figura 4.3 mostra a melhor correlação, indicando a melhoria nas medições no Brookfield.

Na primeira etapa, foram verificadas correlações entre propriedades reológicas e mecânicas, sendo que as características reológicas mais importantes foram as obtidas a 40°C. Por este motivo, os dados de caracterização a 150°C não serão apresentados nesta Seção. As medições a 40°C não foram realizadas com todos os experimentos por problemas operacionais e por falta de material. Nos gráficos seguintes, apenas os experimentos FB4, FB5, FB7 e FB9 são apresentados. As curvas de viscosidade a 40°C e os parâmetros m e n estimados com os dados experimentais são apresentados na Figura 4.29 e na Tabela 4.19, respectivamente.

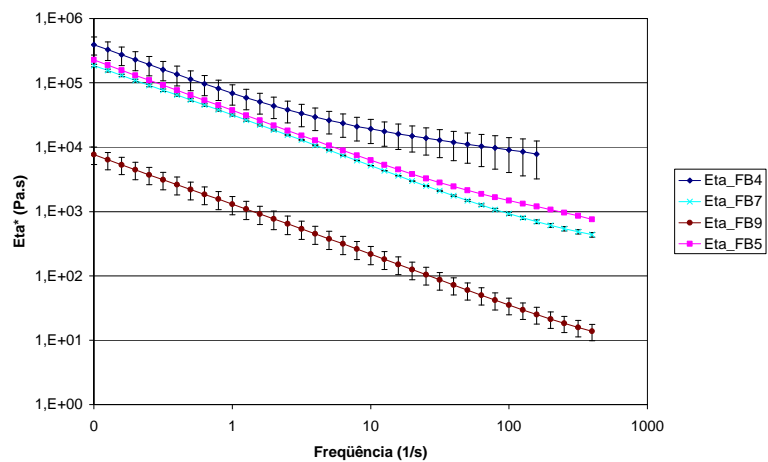


Figura 4.29. Viscosidade complexa a 40°C dos experimentos FB4 a FB9

Tabela 4.19 Parâmetros da equação da lei da potência das formulações

Formulação	m	n	R^2
FB4	75214	0,3322	0,9935
FB5	20100	0,2196	1,0000
FB7	31412	0,2237	0,9999
FB9	1298	0,2313	1,0000

A adição de óleo provoca uma redução na viscosidade complexa, pela ação plastificante do óleo. Pelo valor do expoente n , um comportamento pseudoplástico é identificado nas formulações avaliadas, sendo que com a adição de óleo ocorre uma redução em n , indicando um comportamento mais pseudoplástico do que o observado na formulação sem óleo. Entretanto, com o aumento do teor de óleo (F5, F7 e F9) o n passa a aumentar, indicando que o adesivo perde o caráter pseudoplástico com aumento de óleo.

Na Figura 4.30 são apresentados os módulos elástico e viscoso e a $\tan\delta$ medidos a 40°C dos experimentos FB4, FB5, FB7 e FB9.

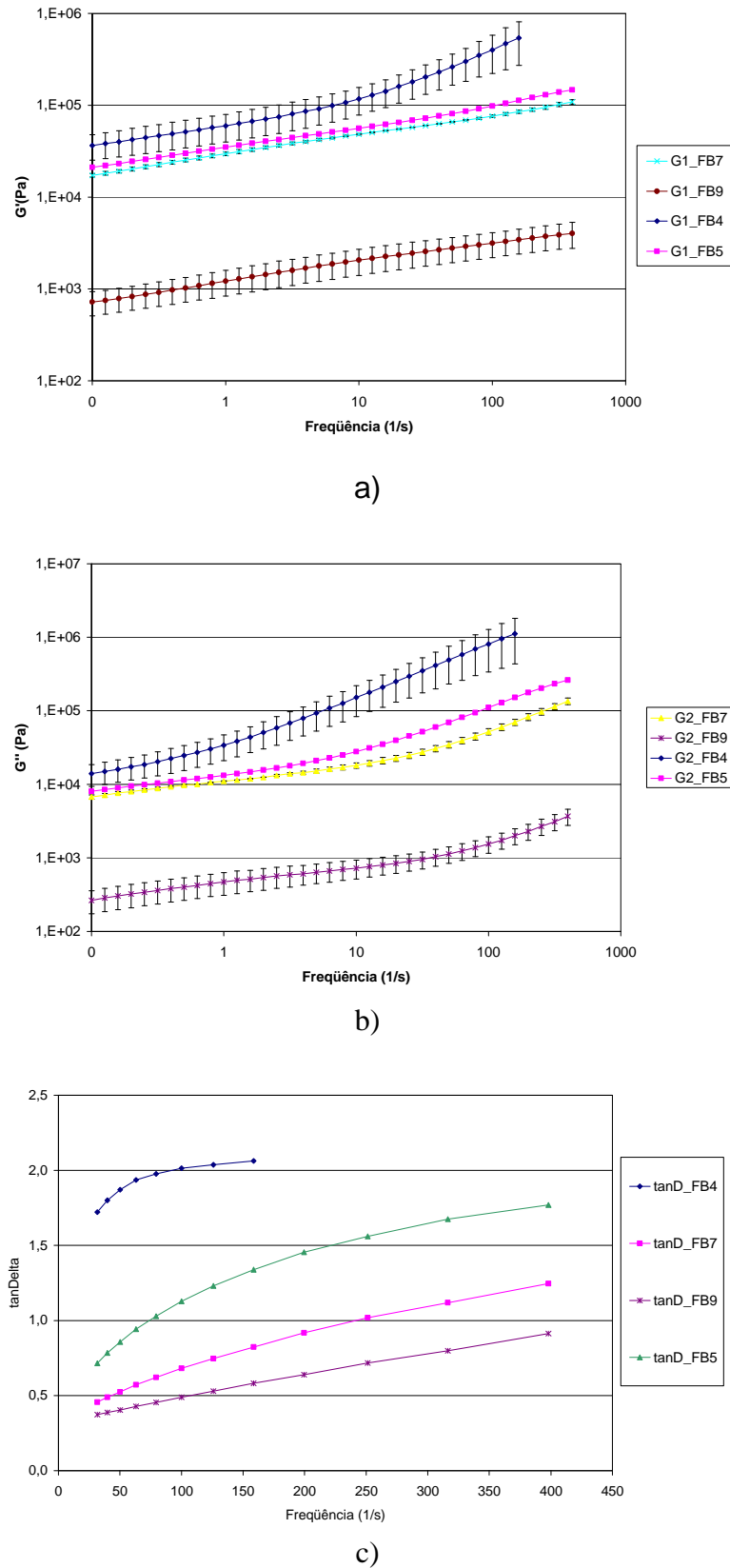


Figura 4.30. Propriedades viscoelásticas lineares dos experimentos FB4, FB5, FB7 e FB9 a 40°C, sendo: a) G' b) G'' e c) $\tan\delta$

Podemos observar nos gráficos da viscosidade, do módulo elástico e do módulo viscoso que a redução nestas propriedades com o aumento de óleo é mais significativa quando se passa de 15 para 20% de óleo na formulação. Este salto com pequeno incremento do teor de óleo, deve ser avaliado em comparação com as propriedades mecânicas, especialmente coesão e resistência térmica. Se o impacto do aumento de óleo nestas propriedades foi pequeno, é uma característica positiva, pois a menor viscosidade é desejável quando é aplicado. Entretanto, se a redução nas propriedades citadas é brusco, esta não é uma característica positiva, pois pequenas variações no processo produtivo podem ocasionar problemas de desempenho.

4.2.2 Avaliação das propriedades mecânicas

Os resultados das avaliações das propriedades mecânicas dos adesivos preparados na segunda parte estão apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20. Propriedades mecânicas dos adesivos estudados na segunda etapa

<i>Formulação</i>	<i>Resina/Borracha</i>	<i>Óleo</i>	<i>Peel</i> (N/25mm)	<i>Shear</i> (horas)	<i>Loop Tack</i> (N/25mm)	<i>SAFT</i> (°C)	<i>Rolling Ball</i> (cm)
FB4	1,94	0	1,055	667	0	75	50
FB5	1,94	10	27,37	355	45,72	66	50
FB6	1,94	12,5	23,54	232,2	48,66	62,5	35
FB7	1,94	15	23,70	67,6	39,99	60,1	11,65
FB8	1,94	17,5	22,18	76,9	33,47	61,7	7,5
FB9	1,94	20	18,46	21,6	30,78	61,2	3,45

O experimento FB4 apresentou pouca aderência sobre o substrato padrão, de forma que não foi possível detectar valor de colagem nos testes de *peel* e *loop tack*. Entretanto, em testes de cisalhamento, como *shear* e SAFT, foi possível a realização do teste. Comparando as formulações FB5, FB6, FB7, FB8 e FB9, percebemos que à medida que se aumenta o teor de óleo, ocorre diminuição dos valores de *Peel*, *Loop Tack*, *Shear* e SAFT. Na Figura 4.31 são apresentados os gráficos das

propriedades mecânicas com o desvio padrão.

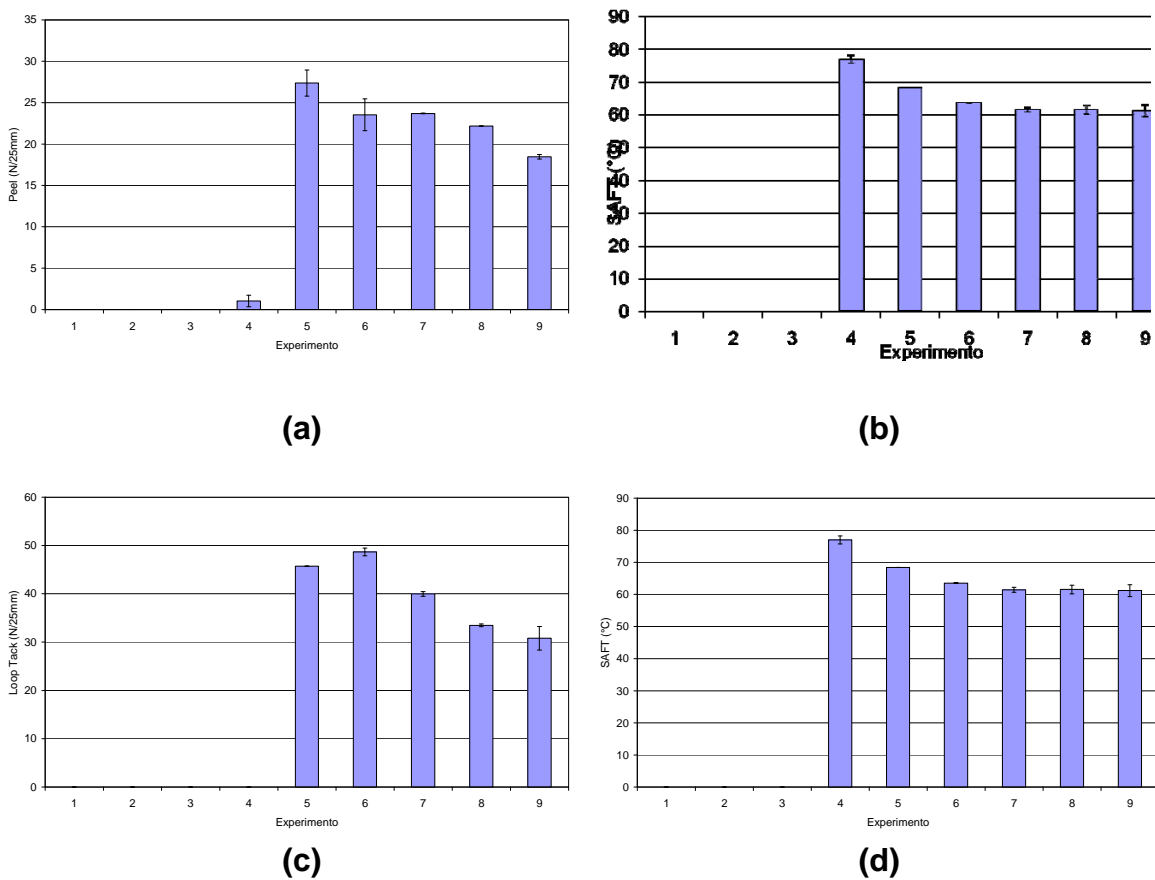


Figura 4.31. Propriedades mecânicas dos adesivos (a) *Peel*, (b) *Shear*, (c) *Loop Tack* e (d) *SAFT*(*Shear Adhesive Failure Temperature*)

Assim como na primeira etapa, buscou-se identificar correlações entre as propriedades mecânicas e reológicas dos adesivos preparados na segunda etapa. Desta forma, foram plotadas as propriedades verificadas na primeira etapa para cada propriedade mecânica avaliada.

Com o aumento do teor de óleo, houve uma redução dos valores de adesão no teste de *peel*, em G' e G'' medidos a 40°C com frequência de 100rad/s e no valor de m . Assim, a concordância entre estas propriedades reológicas e o desempenho em *peel* verificado no primeiro conjunto de experimentos e atribuído à ação plastificante do óleo, foi confirmada nestes experimentos (Figura 4.32).

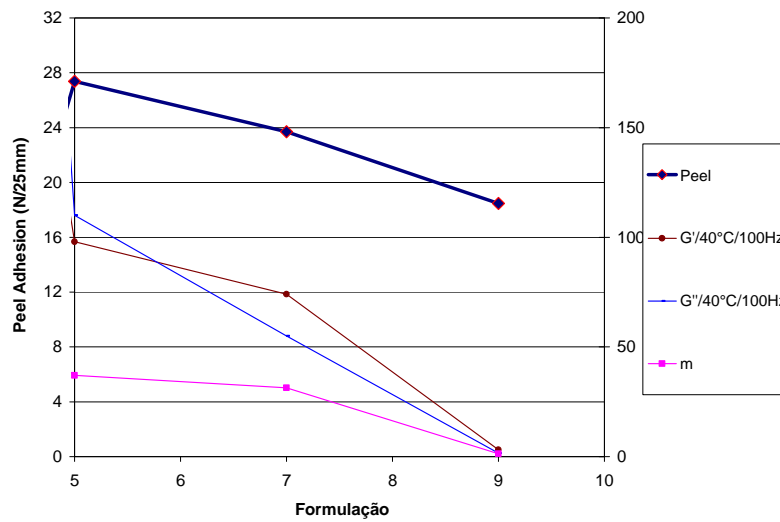


Figura 4.32. Correlação entre propriedades reológicas e teste de *Peel*

No teste de *shear*, as correlações estabelecidas na primeira parte foram verificadas também neste novo conjunto de dados, com a coesão diminuindo com o aumento da quantidade de óleo (Figura 4.33)

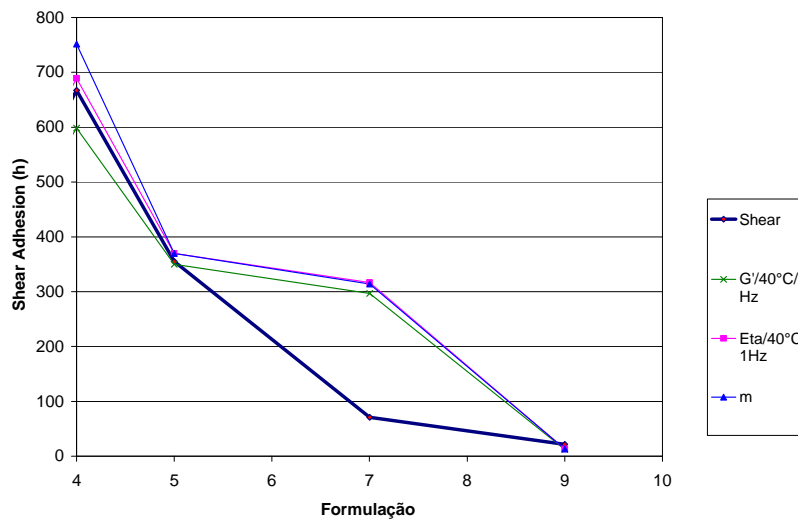


Figura 4.33. Correlação entre propriedades reológicas e teste de *Shear*

A partir do momento que se adicionou óleo às misturas de resina e borracha (experimentos FB5 a FB9), as formulações passaram a ter *tack*. Com o aumento no

teor de óleo, entretanto, o *tack* passou a diminuir, como pode ser observado na Figura 4.34. A justificativa para este comportamento é que com óleo o adesivo difunde-se mais facilmente sobre o substrato e se estabelece uma maior área de contato. Com o aumento no teor de óleo, como ocorre redução do módulo, o adesivo apresenta menor *tack*, já que no teste de *Loop Tack* a resistência ao estiramento é um fator importante. Este mesmo comportamento foi observado no primeiro conjunto de experimentos.

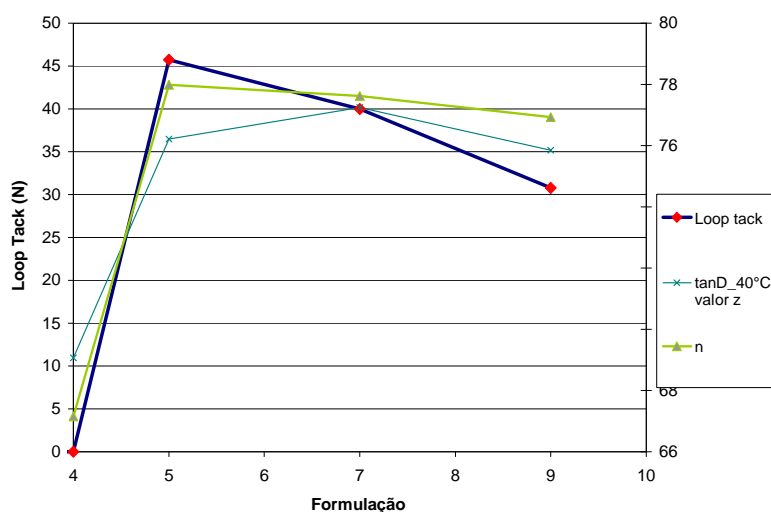


Figura 4.34. Correlação entre propriedades reológicas e teste de *Loop Tack*

Existem indicações na literatura que correlacionam os valores de $\tan\delta$ em determinadas condições de análise ao *tack* do adesivo. Entretanto, a correlação entre o *tack* e o expoente da curva de $\tan\delta$ versus frequência utilizando o Modelo de Maxwell Generalizado não foi verificada antes deste trabalho, da mesma forma que não se encontrou na literatura trabalhos que correlacionam o *tack* ao expoente n da lei da potência.

Com relação ao teste de SAFT, uma significativa redução na resistência térmica do adesivo pela adição de 10% de óleo à composição borracha-resina pode ser verificada através do gráfico apresentado na Figura 4.35, mas à medida que o teor de óleo aumenta, a redução ocorre, mas em menor escala. Este comportamento

pode ser justificado pela redução na energia de ativação viscosa (E_{av}), conforme foi verificado no primeiro conjunto de experimentos.

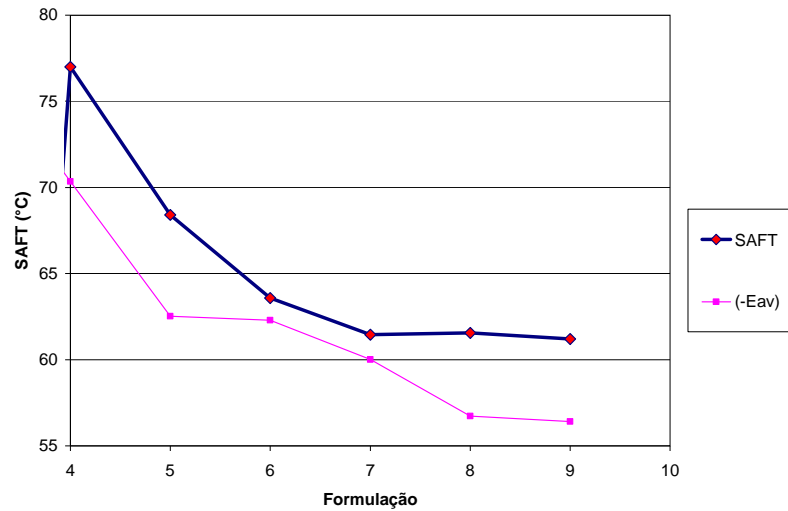


Figura 4.35. Correlação entre E_{av} e SAFT

Durante a pesquisa bibliográfica, não foram encontradas correlações entre SAFT e propriedades reológicas dos adesivos. Este resultado é muito importante para a tecnologia de adesivos *hot melt* PSA, pois nos últimos anos o aumento da resistência térmica têm sido um dos grandes desafios desta indústria, e o conhecimento dos fatores que influenciam nesta propriedade pode ajudar a obter adesivos de melhor desempenho.

Capítulo 5

Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

Foi possível estabelecer uma relação entre composição, propriedades reológicas e adesivas dos adesivos hot melt PSA. Os três parâmetros de formulação (tipo de borracha, teor de óleo e tipo de resina) apresentaram efeito significativo sobre as propriedades reológicas e mecânicas de adesivos hot melt PSA. Os principais parâmetros que devem ser observados na formulação de adesivos PSA são o teor de óleo e a combinação borracha/resina.

A identificação deste efeito de interação borracha/resina, possível devido ao planejamento fatorial utilizado na primeira etapa do trabalho, foi um resultado de grande importância, pois se conseguiu definir um sistema de resinas ideal para cada tipo de borracha estudada.

No caso específico do SBS, foi possível preparar adesivos *hot melt* PSA com propriedades mecânicas semelhantes aos adesivos preparados com SIS, utilizando uma resina mais compatível com SBS. Como o SBS tem menor custo e maior disponibilidade comercial do que o SIS, este sistema passa a ter maior importância industrial.

Considera-se que a maior contribuição deste trabalho foi a determinação de correlações entre propriedades reológicas e mecânicas, especialmente as correlações entre *tack* (*Loop Tack*) e $\tan\delta$ e entre resistência térmica (SAFT) e a energia de ativação viscosa (E_{av}), características essenciais de *hot melt* PSA. A

resistência térmica dos adesivos *hot melt* PSA está relacionada à sua energia de ativação viscosa. As curvas de viscosidade \times frequência e $\tan\delta \times$ frequência podem ser correlacionadas ao *tack* através do expoente das curvas.

Estas correlações não foram encontradas durante a pesquisa bibliográfica, sendo um caminho interessante para continuação da pesquisa relacionada ao conhecimento mais profundo desta tecnologia.

As principais sugestões para trabalhos futuros são:

- comparar a resina copolímero alifático-aromático com outras resinas para taquificar o SBS, como por exemplo, éster de breu e resina politerpênic;
- estudar outros tipos de SBS disponíveis comercialmente, com diferentes teores de poliestireno, massa molar e estrutura da cadeia
- estudar outros sistemas resina/borracha para verificar a abrangência das correlações obtidas neste trabalho;
- estudar como diferentes relações resina/borracha afetam as propriedades mecânicas e reológicas de HMPSA.

Referências Bibliográficas

- [1] AKIYAMA, S., KOBORI, Y., SUGISAKI, A., KOYAMA, T., AKIBA, I. *Phase behaviour and pressure sensitive adhesive properties in blends of poly(styrene-b-isoprene-b-styrene) with tackifier resin*. Polymer, v. 41, p. 4021-4027, 2000
- [2] BIRD, R.B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. *Dynamics of Polymers Liquids. Volume 1: Fluid Mechanics*. 2ª Edição, New York: John Wiley & Sons, 1989
- [3] BROCKMANN, W., HÜTHER, R. *Adhesion mechanisms of pressure sensitive adhesives*. International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 16, p. 81-86, 1996
- [4] CHRISTENSEN, S.F., MCKINLEY, G.H. *Rheological modelling of the peeling of pressure-sensitive adhesives and other elastomers*. International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 18, p. 1998, 333-343
- [5] CRETON, C. *Pressure-Sensitive Adhesives: Na Introductory Course*. MRS Bulletin, p. 434, 2003
- [6] DAHLQUIST, C.A., PATRICK, R.L. *Treatise on Adhesion, vol 2 – Pressure Sensitive Adhesives*, New York: Arcel Dekker Inc., 1969.
- [7] DE BRUYNE, N.A., *How glue sticks*. Nature, v. 180, p. 262-266, 1957
- [8] DERRAIL, C., MARIN, G. *Rheology and adherence of pressure-sensitive adhesives*. The Journal of Adhesion, v. 82, p. 469-485, 2006
- [9] FRANCK, A.J., *Characterizing PSAs by Rheology*, www.specialchem4adhesives.com, 19 de junho de 2005.
- [10] FRIES, J.A., *Pressure sensitive adhesive performance – The effect of chemistry*. Journal of Adhesion and Adhesives, v. 2, p. 187-191, 1982
- [11] GALAN, C.; SIERRA, C.A., FATOU, J.M.G, DELGADO, J.A., *A Hot-Melt Pressure-Sensitive Adhesive Base on Styrene-Butadiene-Styrene Rubber. The Effect of Adhesive Composition on the Properties*, Journal of Applied Polymer Science, v. 62, p. 1268-1275, 1996.

- [12] GANDUR, M. C. *Comportamento dinâmico mecânico complexo em descolamento de fitas adesivas*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2001.
- [13] GAY, C. *Stickiness – Some Fundamentals of Adhesion*, Integr. Comp. Biol., v. 42, p. 1123-1126, 2002
- [14] GOUBARD, D., POLLACCHI, B., MARTIN, S., CHARRIÈRE, B., *A Practical Way of Predicting Low Temperature Tack of Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives*. Bostik, Centre de Recherches et Développements, Ribécourt, França
- [15] GUILLEMENET, J., BISTAC, S., SCHULTZ, J. *Relationship between polymer viscoelastic properties and adhesive behaviour*, International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 22, p. 1-5, 2002
- [16] HORGNIÉS, M., DARQUE-CERETI, E., FELDER, E. *Relationship between fracture energy and the mechanical behaviour of pressure sensitive adhesives*, International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 27, p. 661-668, 2007.
- [17] KEYSER, N.R., STONER, C.A. *Hot melt Pressure sensitive positioning adhesive*. Patente americana, nº 6,657,000 B1, 2 de dezembro de 2003
- [18] KIM, D.J., KIM, H.J., YOON, G.H. *Effect of substrate and tackifier on peel strength of SIS(Styrene-isoprene-styrene)-based HMPSAs*. International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 25, p. 288-295, 2005
- [19] MARIN, G., DERRAIL, C., *Rheology and adherence of pressure sensitive adhesives*, The Journal of Adhesion, 82, 469-485, 2006
- [20] MAZZEO, F. A. *Characterization of pressure sensitive adhesives by rheology*, Comercial Communication, TA Instruments, New Castle, EUA, <http://www.tainstruments.com>, acessado em 08 de janeiro de 2008

- [21] MUSTAPHA, S., PHILLIPS, T.N. A dynamic Regression Method for the determination of the discrete relaxation spectrum. *J. Phys.D.*, 33 (2000)1219-1229.
- [22] NOWAK, M.J., SEVERTSON, S.J., WANG, X.P., KROLL, M.S., *Properties controlling the impact of styrenic block copolymer based pressure-sensitive adhesives on paper recycling*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1681-1687, 2003.
- [23] PAIVA, A., SHELLER, N., FOSTER, M.D., CROSBY, A.J., SHULL, K.N., *Study os the surface adhesion of pressure sensitive adhesives by Atomic Force Microscopy and Spherical Indenter Testes*, *Macromolecules*, v. 33, p. 1878-1881, 2000.
- [24] PETRIE, E.M. *Polymer Rheology as Related to Adhesives*. www.specialchem4adhesives.com, 19 de janeiro de 2005.
- [25] PHILLIPS, J.P.; DENG, X.; STEPHEN, R.R.; FORTENBERRY, E.L.; TODD, M.L.; McCLUSKY, D.M.; STEVENSON, S.; MISRA, R.; MORGAN, S.; LONG, T.E. *Nano- and bulk-tack adhesive properties of stimuli-responsive, fullerene-polymer blends, containing polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene and polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene rubber-based adhesives*. *Polymer*, v.48, p. 6773-6781, 2007
- [26] PILLA, L. *Físico-química I: Termodinâmica e equilíbrio químico*. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2006
- [27] PSTC, <http://www.pstc.org/technical/glossary.php#glossary>, consultado em dezembro de 2007
- [28] QUAIATTI, M. A. *Utilização de Elastômeros Termoplásticos no Segmento de Adesivos Sensíveis à Pressão (PSA)*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2005.
- [29] QUINN, T.H. *Low odor, light color, disposable article construction adhesive*. Patente americana, nº 6,846,876 B1, 25 de janeiro de 2005

-
- [30] ROOS, A., CRETON, C. *Styrenic block copolymers as hot melt PSA's: rol of molecular architecture on properties*. Proceedings of Euradh, Germany, 2004
- [31] SATAS, D. *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 2ª Edição., New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [32] VOYUTSKII, S.S. *Autohesion and adhesion of high polymers*, New York: Interscience Publishers, 1963
- [33] WARD, I.M. *Mechanical Properties of Solid Polymers*, London: Wiley Interscience, 1971
- [34] WILLIAMS, N. L. *Elastic Analysis of the loop tack test for pressure sensitive adhesives*. Dissertação de mestrado, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, EUA, 2000.
- [35] WOO, Y. *Inelastic Analysis of the Loop Tack Test for Pressure Sensitive Adhesives*, Dissertação de mestrado, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, EUA, 2002

ANEXO I – Resultados da ANOVA

I.A) Dados de viscosidade

Viscosidade Brookfield a 150 °C

Effect Estimates; Var.:Viscosidade 150°C; R-sqr=.913; Adj: .84534 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Residual=11,36147 DV: Viscosidade 150°C										
Factor	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	21,9035	0,831448	26,34378	0,000000	20,0226	23,7844	21,90349	0,831448	20,0226	23,78436
(1)Borracha(L)	3,4171	2,080428	1,64252	0,134898	-1,2891	8,1234	1,70857	1,040214	-0,6446	4,06170
(2)Oleo (L)	-18,8671	2,080428	-9,06888	0,000008	-23,5734	-14,1609	-9,43357	1,040214	-11,7867	-7,08044
Oleo (Q)	-10,6552	3,390682	-3,14251	0,011880	-18,3255	-2,9850	-5,32762	1,695341	-9,1627	-1,49249
(3)Resina (L)	1,2500	1,946062	0,64232	0,536680	-3,1523	5,6523	0,62500	0,973031	-1,5761	2,82615
1L by 2L	-4,6710	3,677711	-1,27007	0,235911	-12,9905	3,6486	-2,33548	1,838856	-6,4953	1,82430
1L by 3L	-9,5000	5,838185	-1,62722	0,138134	-22,7069	3,7069	-4,75000	2,919093	-11,3534	1,85345
2L by 3L	4,7605	3,449999	1,37985	0,200944	-3,0440	12,5649	2,38024	1,724999	-1,5220	6,28246

Viscosidade complexa a 40 °C e $\omega=1 \text{ rad.s}^{-1}$

Effect Estimates; Var.:Eta* F1 T40; R-sqr=.72746; Adj: .51549 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Residual=353680E4 DV: Eta* F1 T40										
Factor	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	62226	14669,8	4,24178	0,002169	29041	95411,3	62226,0	14669,77	29041	95411,3
(1)Borracha(L)	113768	36706,3	3,09942	0,012734	30733	196803,5	56884,1	18353,15	15366	98401,8
(2)Oleo (L)	-108632	36706,3	-2,95950	0,015973	-191668	-25596,7	-54316,1	18353,15	-95834	-12798,4
Oleo (Q)	-58704	59824,0	-0,98127	0,352099	-194035	76627,6	-29351,8	29911,98	-97017	38313,8
(3)Resina (L)	977	34335,6	0,02847	0,977912	-76695	78649,9	488,7	17167,80	-38348	39325,0
1L by 2L	-181179	64888,2	-2,79217	0,020979	-327966	-34391,8	-90589,6	32444,10	-163983	-17195,9
1L by 3L	-23576	103006,8	-0,22887	0,824083	-256593	209442,0	-11787,8	51503,41	-128297	104721,0
2L by 3L	99336	60870,5	1,63192	0,137132	-38363	237034,4	49667,9	30435,26	-19181	118517,2

Viscosidade complexa a 40 °C e $\omega=100 \text{ rad.s}^{-1}$

Effect Estimates; Var.:Eta* F100 T40; R-sqr=.71478; Adj: .49295 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Residual=128500E2 DV: Eta* F100 T40										
Factor	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	3153,5	884,237	3,56629	0,006059	1153,2	5153,73	3153,45	884,237	1153,2	5153,73
(1)Borracha(L)	6119,6	2212,515	2,76588	0,021901	1114,5	11124,61	3059,78	1106,257	557,2	5562,30
(2)Oleo (L)	-6554,3	2212,515	-2,96240	0,015898	-11559,4	-1549,29	-3277,17	1106,257	-5779,7	-774,65
Oleo (Q)	-33,1	3605,958	-0,00917	0,992886	-8190,3	8124,19	-16,53	1802,979	-4095,1	4062,09
(3)Resina (L)	-8,5	2069,618	-0,00410	0,996817	-4690,3	4673,31	-4,24	1034,809	-2345,1	2336,66
1L by 2L	-12878,5	3911,211	-3,29270	0,009338	-21726,2	-4030,69	-6439,23	1955,605	-10863,1	-2015,34
1L by 3L	4223,0	6208,855	0,68016	0,513517	-9822,4	18268,42	2111,51	3104,427	-4911,2	9134,21
2L by 3L	4214,4	3669,041	1,14864	0,280316	-4085,5	12514,35	2107,20	1834,521	-2042,8	6257,18

Viscosidade complexa a 150 °C e $\omega=100 \text{ rad.s}^{-1}$

Effect Estimates; Var.:Eta F100 T150; R-sqr=.89423; Adj: .81197 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Residual=17,7927 DV: Eta F100 T150										
Factor	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	16,7369	1,040493	16,08555	0,000000	14,3831	19,0907	16,73690	1,040493	14,3831	19,09066
(1)Borracha(L)	9,1062	2,603492	3,49767	0,006748	3,2167	14,9957	4,55308	1,301746	1,6083	7,49784
(2)Oleo (L)	-19,7438	2,603492	-7,58357	0,000034	-25,6333	-13,8543	-9,87188	1,301746	-12,8166	-6,92713
Oleo (Q)	-9,2803	4,243173	-2,18712	0,056515	-18,8791	0,3184	-4,64017	2,121587	-9,4395	0,15919
(3)Resina (L)	1,8366	2,435344	0,75412	0,470045	-3,6726	7,3457	0,91828	1,217672	-1,8363	3,67284
1L by 2L	-14,2161	4,602368	-3,08888	0,012953	-24,6274	-3,8049	-7,10807	2,301184	-12,3137	-1,90243
1L by 3L	-7,3010	7,306032	-0,99931	0,343752	-23,8284	9,2264	-3,65050	3,653016	-11,9142	4,61320
2L by 3L	8,8444	4,317404	2,04855	0,070780	-0,9222	18,6110	4,42220	2,158702	-0,4611	9,30552

Energia de ativação viscosa (*Eav*)

Effect Estimates; Var.: Eav; R-sqr=,96528; Adj: ,93828 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Residual=801860E2 DV: Eav										
Factor	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	84210	2208,86	38,1240	0,000000	79214	89207	84210,4	2208,855	79213,6	89207,2
(1)Borracha(L)	16920	5526,94	3,0613	0,013543	4417	29423	8459,9	2763,469	2208,5	14711,3
(2)Oleo (L)	-18623	5526,94	-3,3696	0,008263	-31126	-6121	-9311,7	2763,469	-15563,1	-3060,3
Oleo (Q)	54485	9007,81	6,0486	0,000191	34108	74862	27242,3	4503,904	17053,8	37430,9
(3)Resina (L)	2362	5169,98	0,4569	0,658570	-9333	14057	1181,1	2584,989	-4666,6	7028,7
1L by 2L	-153694	9770,34	-15,7307	0,000000	-175796	-131592	-76847,0	4885,169	-87898,0	-65796,0
1L by 3L	126837	15509,93	8,1778	0,000019	91751	161923	63418,5	7754,966	45875,5	80961,5
2L by 3L	9176	9165,39	1,0011	0,342919	-11558	29909	4587,9	4582,695	-5778,9	14954,6

Parâmetro *m* – Lei da Potência

Effect Estimates; Var.: Eta0; R-sqr=,72761; Adj: ,51575 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Residual=331008E4 DV: Eta0										
Factor	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	61257	14191,79	4,31638	0,001943	29153	93361,3	61257,2	14191,79	29153	93361,3
(1)Borracha(L)	110073	35510,32	3,09974	0,012728	29743	190402,8	55036,4	17755,16	14871	95201,4
(2)Oleo (L)	-105386	35510,32	-2,96775	0,015760	-185716	-25055,7	-52692,8	17755,16	-92858	-12527,8
Oleo (Q)	-54570	57874,75	-0,94291	0,370349	-185492	76351,3	-27285,2	28937,37	-92746	38175,6
(3)Resina (L)	2003	33216,87	0,06029	0,953238	-73139	77144,6	1001,4	16608,43	-36569	38572,3
1L by 2L	-176696	62773,98	-2,81480	0,020218	-318701	-34691,8	-88348,2	31386,99	-159351	-17345,9
1L by 3L	-18746	99650,60	-0,18812	0,854958	-244171	206679,3	-9373,0	49825,30	-122086	103339,7
2L by 3L	94796	58887,21	1,60979	0,141905	-38416	228008,1	47398,0	29443,61	-19208	114004,0

Parâmetro *n* – Lei da Potência

Effect Estimates; Var.: n (potência); R-sqr=,80838; Adj: ,65934 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Residual=,0039237 DV: n (potência)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,751983	0,015451	48,66802	0,000000	0,717029	0,786936	0,75198	0,01545	0,71703	0,78694
(1)Borracha(L)	-0,055786	0,038662	-1,44292	0,182929	-0,143245	0,031673	-0,02789	0,01933	-0,07162	0,01584
(2)Oleo (L)	0,070986	0,038662	1,83607	0,099531	-0,016473	0,158445	0,03549	0,01933	-0,00824	0,07922
Oleo (Q)	-0,332449	0,063011	-5,27605	0,000510	-0,474989	-0,189908	-0,16622	0,03151	-0,23749	-0,09495
(3)Resina (L)	0,057050	0,036165	1,57750	0,149135	-0,024760	0,138860	0,02853	0,01808	-0,01238	0,06943
1L by 2L	0,251855	0,068345	3,68505	0,005036	0,097248	0,406462	0,12593	0,03417	0,04862	0,20323
1L by 3L	-0,526850	0,108494	-4,85602	0,000901	-0,772281	-0,281419	-0,26342	0,05425	-0,38614	-0,14071
2L by 3L	0,159648	0,064113	2,49009	0,034417	0,014613	0,304682	0,07982	0,03206	0,00731	0,15234

1-B) Dados de módulo elástico, viscoso e tangente de delta

Módulo elástico *G'* a 40°C e $\omega = 1 \text{rad.s}^{-1}$

Effect Estimates; Var.: G' F1 T40; R-sqr=,73072; Adj: ,54223 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=845687E4 DV: G' F1 T40										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	70310	21675,5	3,24378	0,00881	22015	118606,5	70310	21675,5	22015	118606,5
(1)Borracha(L)	143349	53093,8	2,69992	0,02232	25049	261649,6	71675	26546,9	12524	130824,8
(2)Oleo (L)	-138298	53093,8	-2,60478	0,02627	-256598	-19997,5	-69149	26546,9	-128299	-9998,8
Oleo (Q)	-79547	91961,2	-0,86501	0,40731	-284450	125355,0	-39774	45980,6	-142225	62677,5
(3)Resina (L)	1766	53093,8	0,03326	0,97412	-116534	120066,4	883	26546,9	-58267	60033,2
1L by 2L	-239606	91961,2	-2,60551	0,02624	-444508	-34703,2	-119803	45980,6	-222254	-17351,6
1L by 3L	-31550	159281,5	-0,19808	0,84695	-386451	323351,4	-15775	79640,8	-193226	161675,7
2L by 3L	132933	91961,2	1,44553	0,17891	-71970	337835,3	66466	45980,6	-35985	168917,6

Módulo elástico G' a 40°C e $\omega = 100\text{rad.s}^{-1}$

Effect Estimates; Var.:G' F100 T40; R-sqr=.7173; Adj: .5194 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=474420E6 DV: G' F100 T40										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	401695	162347	2,47429	0,032862	39962	763427	401695	162347,3	39962	763427
(1)Borracha(L)	985633	397668	2,47853	0,032625	99574	1871693	492817	198834,0	49787	935847
(2)Oleo (L)	-991029	397668	-2,49210	0,031875	-1877089	-104969	-495515	198834,0	-938544	-52485
Oleo (Q)	-339210	688781	-0,49248	0,633014	-1873910	1195491	-169605	344390,7	-936955	597745
(3)Resina (L)	-324	397668	-0,00082	0,999365	-886384	885735	-162	198834,0	-443192	442868
1L by 2L	-1962495	688781	-2,84923	0,017273	-3497196	-427795	-981248	344390,7	-1748598	-213898
1L by 3L	194392	1193004	0,16294	0,873809	-2463787	2852571	97196	596502,1	-1231893	1426286
2L by 3L	874539	688781	1,26969	0,232945	-660162	2409239	437269	344390,7	-330081	1204620

Módulo viscoso G'' a 40°C e $\omega = 1\text{rad.s}^{-1}$

Effect Estimates; Var.:G" F1 T40; R-sqr=.72459; Adj: .5318 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=715744E4 DV: G" F1 T40										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	49890	19940,8	2,50191	0,031344	5459	94321,0	49890	19940,80	5459	94321,0
(1)Borracha(L)	124179	48844,8	2,54233	0,029246	15347	233012,5	62090	24422,40	7673	116506,2
(2)Oleo (L)	-123239	48844,8	-2,52307	0,030228	-232072	-14405,6	-61619	24422,40	-116036	-7202,8
Oleo (Q)	-51954	84601,7	-0,61410	0,552861	-240458	136550,2	-25977	42300,83	-120229	68275,1
(3)Resina (L)	-2207	48844,8	-0,04518	0,964855	-111040	106626,3	-1103	24422,40	-55520	53313,1
1L by 2L	-239195	84601,7	-2,82730	0,017935	-427699	-50690,3	-119597	42300,83	-213849	-25345,1
1L by 3L	8323	146534,4	0,05680	0,955822	-318176	334822,3	4162	73267,19	-159088	167411,1
2L by 3L	113743	84601,7	1,34446	0,208503	-74761	302247,5	56872	42300,83	-37381	151123,7

Módulo viscoso G'' a 40°C e $\omega = 100\text{rad.s}^{-1}$

Effect Estimates; Var.:G" F100 T40; R-sqr=.7314; Adj: .54339 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=945472E5 DV: G" F100 T40										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	229469	72475,0	3,16619	0,010053	67985	390954	229469	72475,0	67985	390954
(1)Borracha(L)	441177	177526,7	2,48513	0,032258	45623	836731	220589	88763,4	22812	418366
(2)Oleo (L)	-501992	177526,7	-2,82770	0,017922	-897547	-106438	-250996	88763,4	-448773	-53219
Oleo (Q)	44746	307485,3	0,14552	0,887190	-640374	729866	22373	153742,6	-320187	364933
(3)Resina (L)	-755	177526,7	-0,00425	0,996691	-396309	394799	-377	88763,4	-198155	197400
1L by 2L	-983838	307485,3	-3,19963	0,009498	-1668958	-298718	-491919	153742,6	-834479	-149359
1L by 3L	388318	532580,1	0,72913	0,482652	-798344	1574981	194159	266290,1	-399172	787490
2L by 3L	289895	307485,3	0,94279	0,368005	-395225	975015	144948	153742,6	-197612	487508

tan δ a 40°C e 100rad.s⁻¹

Effect Estimates; Var.:TanD40_F100; R-sqr=.90039; Adj: .83067 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=.0220696 DV: TanD40_F100										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.L
Mean/Interc.	0,862722	0,035016	24,63828	0,000000	0,784703	0,940742	0,862722	0,035016	0,784703	0,94
(1)Borracha(L)	-0,410500	0,085770	-4,78605	0,000739	-0,601608	-0,219392	-0,205250	0,042885	-0,300804	-0,10
(2)Oleo (L)	-0,385333	0,085770	-4,49263	0,001156	-0,576441	-0,194226	-0,192667	0,042885	-0,288221	-0,09
Oleo (Q)	0,921417	0,148558	6,20239	0,000101	0,590408	1,252425	0,460708	0,074279	0,295204	0,62
(3)Resina (L)	-0,050167	0,085770	-0,58490	0,571578	-0,241274	0,140941	-0,025083	0,042885	-0,120637	0,07
1L by 2L	-0,099833	0,148558	-0,67201	0,516799	-0,430842	0,231175	-0,049917	0,074279	-0,215421	0,11
1L by 3L	1,265500	0,257310	4,91818	0,000606	0,692177	1,838823	0,632750	0,128655	0,346088	0,91
2L by 3L	-0,499833	0,148558	-3,36456	0,007187	-0,830842	-0,168825	-0,249917	0,074279	-0,415421	-0,08

Módulo elástico G' a 150°C e $\omega = 100\text{rad.s}^{-1}$

Effect Estimates; Var.: G' F100 T150; R-sqr=.83403; Adj.:.71786 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=162142,4 DV: G' F100 T150										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	394,16	94,9100	4,15301	0,001971	182,69	605,635	394,163	94,9100	182,69	605,635
(1)Borracha(L)	721,63	232,4811	3,10403	0,011174	203,63	1239,627	360,814	116,2406	101,81	619,814
(2)Oleo (L)	-935,21	232,4811	-4,02275	0,002428	-1453,21	-417,214	-467,607	116,2406	-726,61	-208,607
Oleo (Q)	-317,37	402,6691	-0,78816	0,448885	-1214,57	579,836	-158,683	201,3345	-607,28	289,918
(3)Resina (L)	35,23	232,4811	0,15152	0,882578	-482,77	553,226	17,613	116,2406	-241,39	276,613
1L by 2L	-1541,66	402,6691	-3,82860	0,003326	-2438,86	-644,455	-770,829	201,3345	-1219,43	-322,227
1L by 3L	126,50	697,4433	0,18138	0,859693	-1427,50	1680,503	63,251	348,7217	-713,75	840,252
2L by 3L	688,10	402,6691	1,70886	0,118275	-209,10	1585,306	344,052	201,3345	-104,55	792,653

Módulo viscoso G'' a 150°C e $\omega = 100\text{rad.s}^{-1}$

Effect Estimates; Var.: G'' F100 T150; R-sqr=.94401; Adj.:.90482 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=101047,4 DV: G'' F100 T150										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	1630,12	74,9249	21,7568	0,000000	1463,18	1797,07	1630,123	74,9249	1463,18	1797,066
(1)Borracha(L)	817,65	183,5278	4,4552	0,001225	408,73	1226,58	408,826	91,7639	204,36	613,288
(2)Oleo (L)	-1861,22	183,5278	-10,1414	0,000001	-2270,15	-1452,30	-930,612	91,7639	-1135,08	-726,150
Oleo (Q)	-886,93	317,8795	-2,7902	0,019115	-1595,21	-178,65	-443,466	158,9398	-797,61	-89,326
(3)Resina (L)	176,30	183,5278	0,9606	0,359392	-232,62	585,23	88,151	91,7639	-116,31	292,613
1L by 2L	-1218,74	317,8795	-3,8340	0,003297	-1927,02	-510,46	-609,369	158,9398	-963,51	-255,229
1L by 3L	-736,82	550,5835	-1,3383	0,210446	-1963,60	489,96	-368,410	275,2917	-981,80	244,978
2L by 3L	787,34	317,8795	2,4769	0,032719	79,06	1495,62	393,671	158,9398	39,53	747,811

tan δ a 150°C e $\omega = 100\text{rad.s}^{-1}$

Effect Estimates; Var.: tanD150_f100; R-sqr=.89812; Adj.:.8268 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=8,568666 DV: tanD150_f100										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	11,5341	0,689954	16,71721	0,000000	9,9968	13,07143	11,53411	0,689954	9,9968	13,07143
(1)Borracha(L)	2,5738	1,690036	1,52295	0,158748	-1,1918	6,33947	1,28692	0,845018	-0,5959	3,16973
(2)Oleo (L)	12,5440	1,690036	7,42233	0,000023	8,7784	16,30964	6,27200	0,845018	4,3892	8,15482
Oleo (Q)	-8,7714	2,927228	-2,99649	0,013424	-15,2937	-2,24915	-4,38571	1,463614	-7,6468	-1,12457
(3)Resina (L)	-2,3513	1,690036	-1,39129	0,194312	-6,1170	1,41430	-1,17567	0,845018	-3,0585	0,70715
1L by 2L	15,0323	2,927228	5,13535	0,000441	8,5101	21,55460	7,51617	1,463614	4,2550	10,77730
1L by 3L	-13,4435	5,070108	-2,65152	0,024250	-24,7404	-2,14659	-6,72175	2,535054	-12,3702	-1,07330
2L by 3L	-1,9772	2,927228	-0,67544	0,514711	-8,4994	4,54510	-0,98858	1,463614	-4,2497	2,27255

Parâmetro k_G a 40°C

Effect Estimates; Var.: G'40_a; R-sqr=.71756; Adj.:.51986 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=165973E5 DV: G'40_a										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	82550	30365,7	2,71852	0,021615	14891	150208,5	82550	30365,7	14891	150208,5
(1)Borracha(L)	193706	74380,4	2,60426	0,026298	27976	359436,0	96853	37190,2	13988	179718,0
(2)Oleo (L)	-178982	74380,4	-2,40631	0,036916	-344712	-13252,3	-89491	37190,2	-172356	-6626,1
Oleo (Q)	-103487	128830,7	-0,80328	0,440490	-390539	183566,0	-51743	64415,3	-195270	91783,0
(3)Resina (L)	-1214	74380,4	-0,01632	0,987299	-166944	164515,9	-607	37190,2	-83472	82257,9
1L by 2L	-337703	128830,7	-2,62130	0,025541	-624756	-50650,8	-168852	64415,3	-312378	-25325,4
1L by 3L	-31175	223141,2	-0,13971	0,891663	-528365	466014,6	-15587	111570,6	-264182	233007,3
2L by 3L	181637	128830,7	1,40989	0,188907	-105415	468689,7	90819	64415,3	-52708	234344,9

Expoente x da curva de $G' \times \omega$ a 40°C

Effect Estimates; Var.:G'40_y; R-sqr=.97395; Adj.:95572 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=.0006236 DV: G'40_y										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,285817	0,00589	48,560	0,000000	0,272702	0,298931	0,28582	0,00589	0,27270	0,29893
(1)Borracha(L)	-0,024250	0,01442	-1,682	0,123485	-0,056374	0,007874	-0,01213	0,00721	-0,02819	0,00394
(2)Oleo (L)	-0,131983	0,01442	-9,154	0,000004	-0,164107	-0,099859	-0,06599	0,00721	-0,08205	-0,04993
Oleo (Q)	0,407000	0,02497	16,298	0,000000	0,351359	0,462641	0,20350	0,01249	0,17568	0,23132
(3)Resina (L)	-0,004367	0,01442	-0,303	0,768193	-0,036491	0,027757	-0,00218	0,00721	-0,01825	0,01388
1L by 2L	-0,299900	0,02497	-12,010	0,000000	-0,355541	-0,244259	-0,14995	0,01249	-0,17777	-0,12213
1L by 3L	0,858850	0,04325	15,233	0,000000	0,562478	0,755222	0,32942	0,02163	0,28124	0,37761
2L by 3L	-0,161550	0,02497	-6,469	0,000072	-0,217191	-0,105909	-0,08077	0,01249	-0,10860	-0,05295

Parâmetro k_G a 40°C

Effect Estimates; Var.:G'40_b; R-sqr=.73085; Adj.:54244 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=151192E5 DV: G'40_b										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	64144	28982,0	2,21324	0,051279	-432	128720,0	64144	28982,0	-432	128720,0
(1)Borracha(L)	179281	70991,1	2,52541	0,030107	21103	337459,4	89641	35495,6	10552	168729,7
(2)Oleo (L)	-179034	70991,1	-2,52192	0,030287	-337212	-20855,9	-89517	35495,6	-168606	-10428,0
Oleo (Q)	-74812	122960,2	-0,60842	0,556473	-348784	199160,5	-37406	61480,1	-174392	99580,3
(3)Resina (L)	-162	70991,1	-0,00229	0,998220	-158340	158015,7	-81	35495,6	-79170	79007,9
1L by 2L	-361683	122960,2	-2,94146	0,014749	-635655	-87710,2	-180841	61480,1	-317828	-43855,1
1L by 3L	21021	212973,4	0,09870	0,923327	-453514	495554,7	10510	106486,7	-226757	247777,4
2L by 3L	169818	122960,2	1,38108	0,197333	-104154	443790,8	84909	61480,1	-52077	221895,4

Expoente y da curva $G'' \times \omega$

Effect Estimates; Var.:G''40_y; R-sqr=.70779; Adj.:50325 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=.0113834 DV: G''40_y										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,558161	0,02515	22,1953	0,000000	0,50213	0,61419	0,55816	0,02515	0,50213	0,61419
(1)Borracha(L)	-0,206950	0,06160	-3,3596	0,007247	-0,34420	-0,06970	-0,10348	0,03080	-0,17210	-0,03485
(2)Oleo (L)	-0,027167	0,06160	-0,4410	0,668578	-0,16442	0,11008	-0,01358	0,03080	-0,08221	0,05504
Oleo (Q)	0,112933	0,10669	1,0585	0,314730	-0,12479	0,35066	0,05647	0,05335	-0,06240	0,17533
(3)Resina (L)	-0,002183	0,06160	-0,0354	0,972423	-0,13943	0,13507	-0,00109	0,03080	-0,06972	0,06753
1L by 2L	0,250683	0,10669	2,3496	0,040670	0,01296	0,48841	0,12534	0,05335	0,00648	0,24420
1L by 3L	0,002900	0,18480	0,0157	0,987788	-0,40885	0,41465	0,00145	0,09240	-0,20443	0,20733
2L by 3L	-0,114317	0,10669	-1,0715	0,309142	-0,35204	0,12341	-0,05716	0,05335	-0,17602	0,06170

Parâmetro k_{\tan} a 40°C

Effect Estimates; Var.:TanD40x; R-sqr=.89651; Adj.:82406 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=.0240917 DV: TanD40x										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,3459	0,0366	9,45390	0,000003	0,2644	0,42738	0,3459	0,03658	0,26435	0,42738
(1)Borracha(L)	0,2259	0,0896	2,52101	0,030335	0,0262	0,42559	0,1130	0,04481	0,01312	0,21279
(2)Oleo (L)	-0,3135	0,0896	-3,49780	0,005748	-0,5131	-0,11378	-0,1567	0,04481	-0,25656	-0,05689
Oleo (Q)	1,0659	0,1552	6,86708	0,000044	0,7200	1,41172	0,5329	0,07761	0,36002	0,70586
(3)Resina (L)	-0,0151	0,0896	-0,16869	0,869406	-0,2148	0,18455	-0,0076	0,04481	-0,10739	0,09228
1L by 2L	-1,1448	0,1552	-7,37589	0,000024	-1,4907	-0,79901	-0,5724	0,07761	-0,74535	-0,39950
1L by 3L	1,8439	0,2688	6,85872	0,000044	1,2449	2,44291	0,9219	0,13442	0,62244	1,22146
2L by 3L	-0,3333	0,1552	-2,14767	0,057290	-0,6792	0,01249	-0,1667	0,07761	-0,33960	0,00625

Expoente z de $\tan \delta$ x ω a 40°C

Effect Estimates; Var.:TanD40y; R-sqr=.75826; Adj.:58904 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=.0142252 DV: TanD40y										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,27231	0,02811	9,6866	0,000002	0,2097	0,33495	0,27231	0,02811	0,20967	0,33495
(1)Borracha(L)	-0,18262	0,06886	-2,6520	0,024230	-0,3360	-0,02919	-0,09131	0,03443	-0,16802	-0,01459
(2)Oleo (L)	0,10478	0,06886	1,5217	0,159061	-0,0486	0,25821	0,05239	0,03443	-0,02432	0,12911
Oleo (Q)	-0,29402	0,11927	-2,4651	0,033381	-0,5598	-0,02827	-0,14701	0,05963	-0,27988	-0,01413
(3)Resina (L)	0,00208	0,06886	0,0303	0,976459	-0,1513	0,15551	0,00104	0,03443	-0,07567	0,07776
1L by 2L	0,55048	0,11927	4,6155	0,000957	0,2847	0,81623	0,27524	0,05963	0,14237	0,40812
1L by 3L	-0,65655	0,20658	-3,1738	0,009923	-1,1159	-0,19536	-0,32782	0,10329	-0,55797	-0,09768
2L by 3L	0,04708	0,11927	0,3948	0,701305	-0,2187	0,31283	0,02354	0,05963	-0,10933	0,15642

Parâmetro k_G a 150°C

Effect Estimates; Var.:G'150_a; R-sqr=.80946; Adj.:67608 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=1547,867 DV: G'150_a										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	24,425	9,27322	2,63394	0,024992	3,763	45,0871	24,4251	9,27322	3,763	45,0871
(1)Borracha(L)	71,348	22,71466	3,14105	0,010491	20,736	121,9592	35,6739	11,35733	10,368	60,9796
(2)Oleo (L)	-71,417	22,71466	-3,14410	0,010437	-122,029	-20,8057	-35,7086	11,35733	-61,014	-10,4028
Oleo (Q)	-28,404	39,34294	-0,72195	0,486865	-116,065	59,2580	-14,2018	19,67147	-58,033	29,6290
(3)Resina (L)	0,001	22,71466	0,00002	0,999981	-50,611	50,6120	0,0003	11,35733	-25,305	25,3060
1L by 2L	-146,368	39,34294	-3,72032	0,003973	-234,030	-58,7069	-73,1842	19,67147	-117,015	-29,3534
1L by 3L	10,944	68,14397	0,16060	0,875608	-140,890	162,7780	5,4719	34,07199	-70,445	81,3890
2L by 3L	67,726	39,34294	1,72142	0,115907	-19,936	155,3873	33,8629	19,67147	-9,968	77,6936

Expoente x da curva de G' x ω a 150°C

Effect Estimates; Var.:G'150_y; R-sqr=.87756; Adj.:79185 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=.0658735 DV: G'150_y										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	1,64996	0,060495	27,27427	0,000000	1,51516	1,78475	1,64996	0,060495	1,51516	1,784747
(1)Borracha(L)	-0,39360	0,148182	-2,65620	0,024056	-0,72377	-0,06343	-0,19680	0,074091	-0,36188	-0,031715
(2)Oleo (L)	0,59897	0,148182	4,04211	0,002353	0,26880	0,92914	0,29948	0,074091	0,13440	0,464568
Oleo (Q)	-1,27396	0,256658	-4,96363	0,000567	-1,84583	-0,70209	-0,63698	0,128329	-0,92291	-0,351044
(3)Resina (L)	-0,09242	0,148182	-0,62367	0,546806	-0,42259	0,23775	-0,04621	0,074091	-0,21129	0,118876
1L by 2L	1,68912	0,256658	6,58119	0,000062	1,11725	2,26099	0,84456	0,128329	0,55862	1,130494
1L by 3L	-2,31105	0,444545	-5,19868	0,000402	-3,30156	-1,32054	-1,15552	0,222273	-1,65078	-0,660271
2L by 3L	0,14987	0,256658	0,58391	0,572213	-0,42200	0,72174	0,07493	0,128329	-0,21100	0,360869

Parâmetro k_G a 150°C

Effect Estimates; Var.:G''150_b; R-sqr=.82444; Adj.:70155 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=3762,033 DV: G''150_b										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	54,555	14,4569	3,77363	0,003640	22,343	86,767	54,555	14,45690	22,343	86,7669
(1)Borracha(L)	114,413	35,4120	3,23090	0,009007	35,510	193,315	57,206	17,70601	17,755	96,6577
(2)Oleo (L)	-127,092	35,4120	-3,58894	0,004938	-205,995	-48,189	-63,546	17,70601	-102,997	-24,0944
Oleo (Q)	-32,345	61,3354	-0,52735	0,609451	-169,009	104,319	-16,173	30,66771	-84,505	52,1593
(3)Resina (L)	2,097	35,4120	0,05923	0,953936	-76,805	81,000	1,049	17,70601	-38,403	40,5002
1L by 2L	-240,549	61,3354	-3,92186	0,002858	-377,212	-103,885	-120,274	30,66771	-188,606	-51,9424
1L by 3L	38,293	106,2361	0,36045	0,726010	-198,416	275,001	19,146	53,11803	-99,208	137,5006
2L by 3L	99,735	61,3354	1,62606	0,134997	-36,929	236,399	49,868	30,66771	-18,464	118,1994

Expoente y da curva G'' x ω a 150°C

Effect Estimates; Var.:G''150_y; R-sqr=.85452; Adj: .75268 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=.0067417 DV: G''150_y										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,916406	0,01935	47,35205	0,000000	0,87328	0,95953	0,916406	0,01935	0,87328	0,95953
(1)Borracha(L)	-0,140933	0,04741	-2,97296	0,013975	-0,24656	-0,03531	-0,070467	0,02370	-0,12328	-0,01765
(2)Oleo (L)	0,194050	0,04741	4,09345	0,002167	0,08842	0,29968	0,097025	0,02370	0,04421	0,14984
Oleo (Q)	-0,253658	0,08211	-3,08933	0,011457	-0,43861	-0,07071	-0,126829	0,04105	-0,21830	-0,03536
(3)Resina (L)	-0,008767	0,04741	-0,18493	0,856980	-0,11439	0,09686	-0,004383	0,02370	-0,05720	0,04843
1L by 2L	0,471267	0,08211	5,73960	0,000188	0,28832	0,65421	0,235633	0,04105	0,14416	0,32711
1L by 3L	-0,504700	0,14222	-3,54885	0,005278	-0,82158	-0,18782	-0,252350	0,07111	-0,41079	-0,09391
2L by 3L	0,000167	0,08211	0,00203	0,998420	-0,18278	0,18311	0,000083	0,04105	-0,09139	0,09156

Parâmetro k_{tan} a 150°C

Effect Estimates; Var.:TanD150x; R-sqr=.66635; Adj: .43279 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=.772512,9 DV: TanD150x										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	971,55	207,165	4,68972	0,000855	509,95	1433,140	971,547	207,1651	509,95	1433,140
(1)Borracha(L)	172,07	507,449	0,33909	0,741554	-958,59	1302,738	86,036	253,7244	-479,30	651,369
(2)Oleo (L)	1719,62	507,449	3,38875	0,006900	588,95	2850,283	859,808	253,7244	294,48	1425,142
Oleo (Q)	-1452,68	878,927	-1,65279	0,129381	-3411,05	505,694	-726,339	439,4636	-1705,52	252,847
(3)Resina (L)	-337,52	507,449	-0,66514	0,521007	-1468,19	793,143	-168,762	253,7244	-734,09	396,572
1L by 2L	1898,23	878,927	2,15971	0,056137	-60,15	3856,598	949,113	439,4636	-30,07	1928,299
1L by 3L	-1588,95	1522,346	-1,04375	0,321176	-4980,95	1803,050	-794,474	761,1732	-2490,47	901,525
2L by 3L	-763,88	878,927	-0,86910	0,405167	-2722,25	1194,493	-381,939	439,4636	-1361,13	597,246

Expoente z de tanδ x ω a 150°C

Effect Estimates; Var.:TanD150y; R-sqr=.6941; Adj: .47996 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=.1688415 DV: TanD150y										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	-0,59637	0,09685	-6,1576	0,00011	-0,8122	-0,38058	-0,59637	0,09685	-0,81217	-0,38058
(1)Borracha(L)	0,31112	0,23724	1,3114	0,21902	-0,2175	0,83971	0,15556	0,11862	-0,10874	0,41985
(2)Oleo (L)	-0,70375	0,23724	-2,9665	0,01413	-1,2323	-0,17516	-0,35187	0,11862	-0,61617	-0,08758
Oleo (Q)	1,05078	0,41090	2,5573	0,02851	0,1352	1,96633	0,52539	0,20545	0,06762	0,98317
(3)Resina (L)	0,30558	0,23724	1,2881	0,22672	-0,2230	0,83418	0,15279	0,11862	-0,11150	0,41709
1L by 2L	-0,97982	0,41090	-2,3845	0,03831	-1,8954	-0,06427	-0,48991	0,20545	-0,94768	-0,03213
1L by 3L	1,98665	0,71171	2,7914	0,01907	0,4009	3,57243	0,99332	0,35585	0,20044	1,78621
2L by 3L	-0,88722	0,41090	-2,1592	0,05619	-1,8028	0,02833	-0,44361	0,20545	-0,90138	0,01417

1-C) Propriedades mecânicas

Peel Adhesion

Effect Estimates; Var.:Peel; R-sqr=.81987; Adj: .69378 (completo_18exp) 3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=213,2115 DV: Peel										
Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	29,9735	3,44167	8,70900	0,000006	22,3050	37,6420	29,9735	3,44167	22,3050	37,64201
(1)Borracha(L)	25,5720	8,43033	3,03333	0,012605	6,7881	44,3559	12,7860	4,21517	3,3940	22,17797
(2)Oleo (L)	-36,3842	8,43033	-4,31586	0,001523	-55,1681	-17,6002	-18,1921	4,21517	-27,5841	-8,80011
Oleo (Q)	-12,9427	14,60176	-0,88638	0,396227	-45,4775	19,5920	-6,4714	7,30088	-22,7388	9,79600
(3)Resina (L)	-2,4218	8,43033	-0,28728	0,779766	-21,2058	16,3621	-1,2109	4,21517	-10,6029	8,18106
1L by 2L	-45,2745	14,60176	-3,10062	0,011239	-77,8093	-12,7397	-22,6373	7,30088	-38,9046	-6,36987
1L by 3L	-1,7800	25,29099	-0,07038	0,945278	-58,1318	54,5718	-0,8900	12,64550	-29,0659	27,28592
2L by 3L	26,3350	14,60176	1,80355	0,101464	-6,1998	58,8698	13,1675	7,30088	-3,0999	29,43488

Shear Adhesion

Effect Estimates; Var.:Shear; R-sqr=.8332; Adj.:71644 (completo_18exp)
3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=633,6518
DV: Shear

Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	34,7565	5,93320	5,85797	0,000160	21,537	47,9765	34,7565	5,93320	21,5365	47,9765
(1)Borracha(L)	52,8988	14,53332	3,63983	0,004538	20,517	85,2811	26,4494	7,26666	10,2583	42,6405
(2)Oleo (L)	-56,1722	14,53332	-3,86506	0,003134	-88,554	-23,7899	-28,0861	7,26666	-44,2772	-11,8950
Oleo (Q)	-46,2922	25,17244	-1,83901	0,095754	-102,380	9,7954	-23,1461	12,58622	-51,1900	4,8977
(3)Resina (L)	46,1433	14,53332	3,17500	0,009903	13,761	78,5256	23,0717	7,26666	6,8805	39,2628
1L by 2L	-4,9190	25,17244	-0,19541	0,848984	-61,007	51,1687	-2,4595	12,58622	-30,5033	25,5843
1L by 3L	-25,1100	43,59995	-0,57592	0,577401	-122,257	72,0367	-12,5550	21,79997	-61,1284	36,0184
2L by 3L	-19,4555	25,17244	-0,77289	0,457467	-75,543	36,6322	-9,7278	12,58622	-37,7716	18,3161

Loop Tack

Effect Estimates; Var.:Loop Tack; R-sqr=.71188; Adj.:5102 (completo_18exp)
3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=22,81378
DV: Loop Tack

Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	8,9911	1,125803	7,98640	0,000012	6,4827	11,4996	8,9911	1,125803	6,4827	11,49956
(1)Borracha(L)	-2,0500	2,757643	-0,74339	0,474350	-8,1944	4,0944	-1,0250	1,378821	-4,0972	2,04721
(2)Oleo (L)	8,1650	2,757643	2,96086	0,014267	2,0206	14,3094	4,0825	1,378821	1,0103	7,15471
Oleo (Q)	-12,0767	4,776377	-2,52842	0,029952	-22,7191	-1,4342	-6,0383	2,388189	-11,3595	-0,71712
(3)Resina (L)	0,6450	2,757643	0,23390	0,819785	-5,4994	6,7894	0,3225	1,378821	-2,7497	3,39471
1L by 2L	12,5883	4,776377	2,63554	0,024924	1,9459	23,2308	6,2942	2,388189	0,9730	11,61538
1L by 3L	-30,1650	8,272928	-3,64623	0,004490	-48,5982	-11,7318	-15,0825	4,136464	-24,2991	-5,86588
2L by 3L	8,1733	4,776377	1,71120	0,117830	-2,4691	18,8158	4,0867	2,388189	-1,2345	9,40788

SAFT

Effect Estimates; Var.:SAFT; R-sqr=.95314; Adj.:92034 (completo_18exp)
3 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=18,1024
DV: SAFT

Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	68,1906	1,002840	67,9974	0,000000	65,9561	70,4250	68,1906	1,002840	65,9561	70,4250
(1)Borracha(L)	6,7633	2,456447	2,7533	0,020363	1,2900	12,2366	3,3817	1,228224	0,6450	6,1183
(2)Oleo (L)	-9,1600	2,456447	-3,7290	0,003917	-14,6333	-3,6867	-4,5800	1,228224	-7,3167	-1,8433
Oleo (Q)	0,4492	4,254691	0,1056	0,918011	-9,0309	9,9292	0,2246	2,127346	-4,5154	4,9646
(3)Resina (L)	8,4567	2,456447	3,4426	0,006303	2,9834	13,9300	4,2283	1,228224	1,4917	6,9650
1L by 2L	-47,7833	4,254691	-11,2307	0,000001	-57,2634	-38,3033	-23,8917	2,127346	-28,6317	-19,1516
1L by 3L	13,6750	7,369341	1,8557	0,093176	-2,7449	30,0949	6,8375	3,684671	-1,3725	15,0475
2L by 3L	12,0267	4,254691	2,8267	0,017954	2,5466	21,5067	6,0133	2,127346	1,2733	10,7534

*OBSERVAÇÃO: os efeitos marcados em vermelho são significativos