

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

Desenvolvimento de Adesivos de Poliuretano a Base de Óleo de Mamona

Bianca Bairros Rabello da Silva

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre  
2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

Desenvolvimento de Adesivos de Poliuretano a Base de Óleo de Mamona

Bianca Bairros Rabello da Silva  
Química Industrial

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2006

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr. César Liberato Petzhold – Instituto de Química / UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana – Escola de Engenharia / UFRGS

Prof. Dr. Sandro Campos Amico – Escola de Engenharia / UFRGS

Prof. Antônio Cezar Faria Vilela  
Coordenador do PPGEM

*"É preciso ter um caos dentro de si para dar à  
luz uma estrela cintilante."  
Friedrich Nietzsche*

*Aos meus pais, meus guardiões,  
Ari e Nice*

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais por toda dedicação, amizade, incentivo e amor transmitidos a mim ao longo de minha vida.

À Ka e ao Ade por serem meus exemplos, por me incentivarem e estarem sempre ao meu lado, participando dos meus sonhos. À Lu, pelo companheirismo, cumplicidade e disposição em ajudar.

Agradeço à Professora Madalena pela orientação, confiança e amizade nestes anos de convivência. À Professora Ruth, pela colaboração e pelos ensinamentos valiosos para o desenvolvimento do trabalho.

Aos alunos de iniciação científica, David, Taiane e Gisele. À Micheli pela ajuda freqüente nas análises de FTIR e ao pessoal da análise térmica, Anderson, Carol e Eliane pela importante colaboração.

Agradeço aos Professores Carlos Ferreira e Sandro Amico e a todos os colegas do LAPOL pela agradável convivência. Aos meus companheiros de sala: Alessandra, Cristina, Tiago e Diógenes pela ajuda, amizade e pelos momentos de descontração. À Isadora Reis, pelas conversas científicas, apoio e por ser uma amiga constante. À Simone Rosa, por ser uma grande incentivadora.

Às pessoas presentes na minha vida, que embora não façam parte do círculo profissional, colaboraram transformando momentos com suas prazerosas companhias: Lucas, Marcos e Israel, amigos especiais descobertos durante este período; Natália, Guito, Cleber, Gabriel e Paulo, meus primos queridos. Às minhas amigas, Gabriela Jahn e Simone Amaral, pela força e incentivo mesmo à distância.

À banca examinadora pela participação e contribuição.

À UFRGS, PPGEM, LAPOL, CNPq pelo suporte técnico e financeiro.

## Trabalhos aceitos em congressos

- Silva, B.B.R., Buaszczyk, G., Santana, R.M.C., Forte, M.M.C., Synthesis of bi-component adhesive solvent free – influence of the catalyst on the physical and mechanical properties. WORLD POLYMER CONGRESS - 41<sup>o</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES, Rio de Janeiro, julho, 2006
- Silva, B.B.R., Santana, R.M.C., Forte, M.M.C., Influência da razão molar NCO/OH e do teor de catalisador nas propriedades mecânicas de adesivos de poliuretano a base de óleo de mamona. 17<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, Foz do Iguaçu, novembro, 2006
- Buaszczyk, G., Silva, B.B.R., Santana, R.M.C., Forte, M.M.C., Influence of different formulations of polyurethane adhesives on its physical and mechanical properties for application in mattresses of PU foam. WORLD POLYMER CONGRESS - 41<sup>o</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES, Rio de Janeiro, julho, 2006

## Sumário

Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas .....	xii
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xiii
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi
1 Introdução .....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Adesivos .....	3
2.2 Adesão e coesão .....	3
2.3 Interação adesivo-substrato.....	4
2.4 Métodos de aplicação do adesivo.....	5
2.5 Ensaio de adesão .....	5
2.6 Classificação dos Adesivos .....	7
2.6.1 Conforme tipo de colagem .....	7
2.6.2 Conforme estado de agregação.....	7
2.6.3 Conforme a composição química.....	8
2.7 Adesivos de poliuretano (PU) .....	9
2.7.1 Composição básica dos adesivos de PU .....	11
2.7.2 Outros componentes utilizados nos adesivos de PU .....	17
2.8 Métodos de caracterização de compostos de PU.....	20
3 Objetivo .....	22
4 Experimental .....	23
4.1 Materiais .....	23
4.2 Preparação dos adesivos .....	24
4.2.1 Síntese do componente A .....	24
4.2.2 Síntese do componente B .....	25
4.2.3 Mistura final dos componentes.....	25
4.3 Preparação dos corpos de prova para ensaios mecânicos .....	26
4.4 Caracterização dos adesivos.....	27
4.4.1 Tempo de <i>Tack-Free</i> .....	27
4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	27



4.4.3 Termogravimetria (TGA) .....	28
4.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	28
4.4.5 Resistência ao descascamento.....	28
4.4.6 Resistência ao cisalhamento.....	29
4.4.7 Dureza.....	30
4.4.8 Ensaio de tração .....	31
5 Resultados e discussões.....	32
5.1 Determinação do tempo de tack-free dos adesivos de PU.....	32
5.2 Avaliação da reação de cura dos adesivos obtidos FTIR .....	34
5.3 Avaliação térmica dos adesivos.....	39
5.4 Influência do teor de catalisador e NCO/OH na Tg do polímero.....	40
5.5 Análise da influência do catalisador na cura do adesivo via DSC .....	41
5.6 Avaliação da razão molar NCO/OH na dureza dos adesivos .....	42
5.7 Avaliação da resistência mecânica dos adesivos .....	44
5.8 Avaliação do poder adesivo das poliuretanas sintetizadas.....	46
5.8.1 Poder de adesão em substrato de espuma.....	47
5.8.2 Poder de adesão em substrato de madeira .....	52
5.9 Avaliação dos tipos de fratura dos adesivos.....	58
6 Conclusões.....	61
7 Sugestões de trabalhos futuros.....	63
Referências Bibliográficas .....	64

## Índice de Figuras

Figura 1: Desenho representativo das forças de adesão e coesão entre dois substratos unidos por um adesivo.....	4
Figura 2: Ilustração dos tipos de interação adesivo-substrato com relação à molhabilidade .....	5
Figura 3: Ilustração da junta adesiva submetida a esforço em ensaio de cisalhamento (a), descascamento (b), tração (c) e clivagem (d) (1).....	6
Figura 4: Representação das possíveis estruturas de ressonância do grupo NCO ..	12
Figura 5: Taxa de emissão de isocianato por área específica com o tempo de cura de adesivo de PU com diferentes MDI (15).....	14
Figura 6: Representação da estrutura combinada dos catalisadores DBTL e TEDA (20).....	18
Figura 7: Variação da banda de absorção de compostos de PU no espectro de FTIR em função do tempo de reação entre 70 h (traço 1) e 1054 h (traço 7) (33) .....	20
Figura 8: Representação das estruturas químicas do óleo de mamona (a), 2,4 – 2,6 TDI (b), DBTL (c) e TEDA (d).....	23
Figura 9: Desenho do reator utilizado na síntese do componente A dos adesivos de PU .....	25
Figura 10: Fotografia do corpo de prova de espuma em ensaio de resistência ao descascamento .....	29
Figura 11: Fotografia do corpo de prova de madeira em ensaio de resistência ao cisalhamento .....	30
Figura 12: Fotografia do corpo de prova do adesivo na máquina de tração .....	31
Figura 13: Tempo de <i>tack-free</i> dos adesivos de PU em função das diferentes razões molares NCO/OH e quantidades de catalisadores.....	33
Figura 14: Espectros de FTIR do TDI (a) e do óleo de mamona (b) .....	34
Figura 15: Espectros de FTIR de adesivos de PU obtidos sem catalisador ( $R_A$ ) e com catalisador (PU2-0,8) após 4h de cura.....	35
Figura 16: Espectros de FTIR do adesivo PU2-1 em diferentes tempos reacionais (banda de NCO a $2261\text{ cm}^{-1}$ ) .....	36

Figura 17: Variação da relação [%T(NCO)/%T(CH <sub>2</sub> )] do espectro de FTIR em função do tempo da reação de cura do adesivo PU2-1 .....	37
Figura 18: Espectros de FTIR dos adesivos de PU com diferentes razões molares NCO/OH e mistura 1%DBTL-0,18%TEDA (banda de NCO a 2261,3 cm <sup>-1</sup> ) após 1h de reação.....	38
Figura 19: Variação da relação [%T(NCO)/%T(CH <sub>2</sub> )] dos adesivos de PU com diferentes razões molares NCO/OH e mistura 1%DBTL-0,18%TEDA após 1 h de reação de cura .....	38
Figura 20: Termograma de TGA do adesivo PU3-1 .....	39
Figura 21: Termograma de DSC do adesivo PU2-0,8.....	41
Figura 22: Termogramas de DSC dos adesivos PU2-0,8, PU2-1 e R <sub>A</sub> (sem catalisador).....	42
Figura 23: Variação da dureza dos adesivos de PU em função da razão molar NCO/OH com diferentes concentrações de catalisador 30 dias após a cura .....	43
Figura 24: Variação dos valores de tensão de ruptura em função da razão molar NCO/OH com diferentes teores de catalisador .....	45
Figura 25: Variação da deformação em função da razão molar NCO/OH com diferentes teores de catalisador .....	45
Figura 26: Variação do módulo de elasticidade com a razão molar NCO/OH.....	46
Figura 27: Variação da resistência ao descascamento em função do tempo de cura dos adesivos de PU com (a) 0,8 %-0,14% e (b) 1%-0,18% de DBTL-TEDA .....	49
Figura 28: Variação da resistência ao cisalhamento em função do tempo de cura dos adesivos de PU com (a) 0,8 %-0,14% e (b) 1%-0,18% de DBTL-TEDA...	54
Figura 29: Fotografia dos corpos de prova colados com PU2-0,8, após teste de cisalhamento na segunda semana de cura.....	56
Figura 30: Fotografias dos corpos de prova colados com PU3-0,8, após teste de cisalhamento na segunda e na terceira semana de cura.....	57
Figura 31: Fotografia após ensaio de descascamento de corpo de prova de espuma (unido por adesivo PU1-0,8) com falha adesiva.....	59
Figura 32: Fotografia do corpo de prova após ensaio de descascamento com ruptura da espuma .....	59

Figura 33: Fotografia do corpo de prova de espuma com situação mista de falha adesiva e ruptura do material após ensaio de descascamento.....60

Figura 34: Fotografia de corpos de prova de madeira com falha adesiva (a) e falha coesiva (b) após ensaio de cisalhamento .....60

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Resultados de tensão obtidos no ensaio de cisalhamento de adesivos de PU em substrato de madeira (16) .....	16
Tabela 2: Composição do óleo de mamona (28).....	17
Tabela 3: Formulações dos adesivos sintetizados .....	26
Tabela 4: Valor de tempo <i>tack-free</i> dos adesivos obtidos nas reações preliminares em função de sua composição.....	32
Tabela 5: Valor de tempo <i>tack-free</i> dos adesivos obtidos em função de sua composição .....	33
Tabela 6: Temperaturas e respectivas perdas de massa de adesivos de PU em ensaio de TGA .....	40
Tabela 7: Temperatura de transição vítrea dos adesivos obtidos com razão molar DBTL/TEDA igual a 1:1 .....	41
Tabela 8: Valores de dureza Shore A dos adesivos de PU.....	43
Tabela 9: Valores de tensão de ruptura, deformação e módulo de elasticidade dos adesivos de PU .....	45
Tabela 10: Valores de resistência ao descascamento dos adesivos obtidos e da amostra Com 1 em função do tempo de cura .....	47
Tabela 11: Quantidades médias de adesivo aplicado nos corpos de prova de espuma para ensaio de descascamento.....	50
Tabela 12: Variação percentual dos valores de resistência ao descascamento entre os adesivos de PU com o aumento do teor de catalisador .....	52
Tabela 13: Resultados dos ensaios de resistência ao cisalhamento dos adesivos obtidos e amostra Com 2 em substrato de madeira.....	53
Tabela 14: Variação percentual dos valores de tensão de cisalhamento entre os adesivos de PU com o aumento do teor de catalisador .....	58

## Lista de abreviaturas e símbolos

- A – Área do corpo de prova de madeira unida pelo adesivo
- $c_i$  – Comprimento inicial do corpo de prova de adesivo
- $c_f$  – Comprimento final do corpo de prova de adesivo
- Com 1 – Adesivo comercial utilizado para substrato de espuma
- Com 2 - Adesivo comercial utilizado para substrato de madeira
- DBTL – Dibutil Dilaurato de Estanho
- DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura
- EVA – Copolímero de acetato de vinila
- F – Força máxima na separação dos corpos de prova
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho
- HDI – Hexano diisocianato
- HMDI – Hexametileno diisocianato
- IPDI – Isoforona diisocianato
- L – Largura da camada de adesivo no corpo de prova de espuma
- MDI – Difenilmetano diisocianato
- NCO/OH – Razão molar entre grupamentos NCO do isocianato e OH do polioliol
- PU – Poliuretano
- PU1-0,8 - Adesivo de PU com NCO/OH igual a 1, 0,8% de DBTL e 0,14% de TEDA
- PU1-1 - Adesivo de PU com NCO/OH igual a 1, 1% de DBTL e 0,18% de TEDA
- PU2-0,8 - Adesivo de PU com NCO/OH igual a 2, 0,8% de DBTL e 0,14% de TEDA
- PU2-1 - Adesivo de PU com NCO/OH igual a 2, 1% de DBTL e 0,18% de TEDA
- PU3-0,8 - Adesivo de PU com NCO/OH igual a 3, 0,8% de DBTL e 0,14% de TEDA
- PU3-1 - Adesivo de PU com NCO/OH igual a 3, 1% de DBTL e 0,18% de TEDA
- PU4-0,8 - Adesivo de PU com NCO/OH igual a 4, 0,8% de DBTL e 0,14% de TEDA
- PU4-1 - Adesivo de PU com NCO/OH igual a 4, 1% de DBTL e 0,18% de TEDA
- $R_A$  – Adesivo de PU com NCO/OH igual a 2
- $R_B$  – Adesivo de PU com NCO/OH igual a 4
- $R_C$  – Adesivo de PU com NCO/OH igual a 2 e 0,25% de DBTL
- $R_D$  – Adesivo de PU com NCO/OH igual a 2 e 0,5% de DBTL
- $R_E$  – Adesivo de PU com NCO/OH igual a 2 e 0,8% de DBTL
- $R_F$  – Adesivo de PU com NCO/OH igual a 2 e 1% de DBTL

SER – Taxa de emissão de isocianato por área específica

TDI – Tolueno diisocianato

Td<sub>i</sub> – Temperatura de degradação inicial

Td<sub>f</sub> – Temperatura de degradação final

Td<sub>p</sub> – Temperatura no pico de derivada de perda de massa

TEDA – Trietileno Diamina

Tg – Temperatura de transição vítrea do polímero

TGA – Análise Termogravimétrica

XDI – *m*-xileno diisocianato

$\sigma$  - Tensão de cisalhamento e resistência ao descascamento

## Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos adesivos de poliuretano a base de óleo de mamona e tolueno diisocianato (TDI), livre de solvente com o objetivo de obter produtos ecologicamente corretos a partir de matéria-prima de fonte renovável e avaliar seu desempenho adesivo em substratos de espuma flexível e madeira. Adesivos com razões molares NCO/OH iguais a 1, 2, 3 e 4 e diferentes teores de catalisadores foram preparados. Os catalisadores utilizados foram Dibutildilaurato de Estanho (DBTL), em quantidades de 0,8 ou 1% em massa, e Trietilenodiamina (TEDA), nas concentrações em massa de 0,14 e 0,18%, obtendo-se uma relação molar 1:1 entre DBTL/TEDA. A reação de cura foi acompanhada por FTIR. Os adesivos desenvolvidos foram caracterizados por TGA, DSC, tempo de *tack-free*, ensaios mecânicos de tração dos filmes adesivos e testes de dureza. O poder adesivo foi avaliado através de ensaio de resistência ao descascamento, para substrato de espuma flexível e resistência ao cisalhamento para o substrato de madeira. Os resultados obtidos são promissores, pois foi possível atingir valores até 75% superiores aos adesivos comerciais em resistência ao descascamento e 19% superiores em tensão de cisalhamento.



## **Abstract**

In this work were development solvent-free bi-component polyurethane (PU) adhesives based on castor oil and Toluene Diisocyanate (TDI), to obtain ecological products by raw material renewable source, and to study their adhesive behavior on PU flexible foam and wood substrates. Adhesives were synthesized with NCO/OH molar ratio of 1, 2, 3 and 4 and different catalysts ratio. The catalysts used were Dibutyltin dilaurate (DBTL), in 0,8 or 1% (w/w), and Triethylenediamine (TEDA), in 0,14 or 0,18% (w/w), obtaining molar ratio DBTL:TEDA of 1:1. The cure reaction was following by FTIR spectroscopy. The PU adhesives were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimeter (DSC), tack-free time, mechanical testing and hardness measurements. The adhesion was evaluated by peel-test, to flexible foam substrate, and by lap shear test, to wood substrate. The obtained results are promising, in that the adhesion strength of the developed PU adhesives have reached values 75% higher than the commercial foam adhesive for foam substrates and 19% higher than the wood commercial adhesive for wood substrates.

# 1 Introdução

Os primeiros adesivos sintéticos surgiram na década de 30. Com o passar do tempo, os sistemas adesivos vêm substituindo os sistemas de fixação mecânica devido ao bom desempenho e menor custo (1). Novos materiais adesivos continuam sendo desenvolvidos para diferentes tipos de substratos e condições de uso.

Uma nova tendência é o uso de sistemas mais eficazes de cura, com o objetivo de reduzir o tempo de processo. Neste contexto, os adesivos bi-componentes, juntamente com os sistemas de cura por radiação UV são alternativas disponíveis atualmente no mercado (1).

Existem diferentes materiais utilizados como base na obtenção de adesivos como, por exemplo, poliacrilato, poliacetato, silicone, poliuretano, entre outros (2). Os compostos poliuretanos têm se mostrado eficientes no ramo da indústria adesiva devido à possibilidade de obtenção de diferentes propriedades com a variação de sua estrutura polimérica e proporção dos componentes da fórmula.

A tendência mundial em busca de materiais não poluentes, biodegradáveis abriu novas perspectivas ao desenvolvimento de pesquisas com óleo de mamona na produção de poliuretanos. A mamona (*Ricinus communis*) é uma planta de clima tropical de grande potencial oleoquímico que pode fornecer polióis a partir de seus ácidos graxos (3). O ácido ricinoléico é o maior componente do óleo de mamona, que é o constituinte mais importante da semente da mamona. O grupo hidroxila confere ao óleo de mamona característica de composto com função álcool e, além disso, é bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura (4).

Restrições ecológicas a produtos que emitem solventes na atmosfera têm acelerado o desenvolvimento de compostos e também de adesivos livres de solventes. As alternativas mais promissoras são os adesivos à base d'água, *hot melts* que ainda possuem um custo superior (1), e adesivos livre de solvente que surgiram na década de 30 (5).

Além do fator ecológico, o uso de adesivos livre de solvente é de interesse para a indústria de colchões devido à carga estática gerada em seus componentes (6) com sério risco de incêndio devido a faíscas que podem causar a ignição de voláteis ou solventes dos adesivos utilizados.

## **2 Revisão Bibliográfica**

A revisão bibliográfica desta dissertação define brevemente os adesivos e alguns sistemas de classificação, e aborda de maneira mais completa os adesivos de natureza poliuretânica e seus métodos de caracterização.

### **2.1 Adesivos**

Adesivo é definido como uma substância que é capaz de manter dois substratos unidos através do contato de suas superfícies. O termo adesivo inclui todos os produtos que são comumente conhecidos como colas, cimentos, pastas e selantes. Os adesivos podem ser categorizados em termos da sua composição química ou tipo de polímero e forma física, permitindo a união de materiais onde não seria possível o uso de outros métodos.

Substâncias naturais vêm sendo utilizadas na união de materiais, desde 4000 a.C. Existem referências na literatura sobre a arte da colagem, datadas de 200 d.C. Substâncias como goma arábica, amido, caseína, resinas de árvores, entre outras, eram usadas com a finalidade de unir materiais. Adesivos a base de borracha foram introduzidos em calçados e indústrias de pneus no final do século 19 e a partir da década de 30 começaram a surgir os primeiros adesivos desenvolvidos a partir de resinas sintéticas.

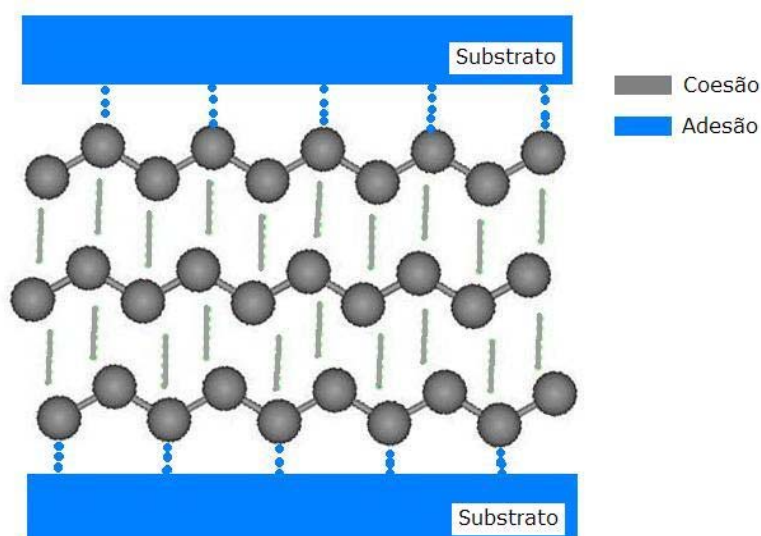
Vários métodos de fixação mecânica como rebites, parafusos, grampos, costuras, soldas e suturas foram substituídos por adesivos em diversas situações. Os adesivos oferecem vantagens sobre outros tipos de união, tais como: maior uniformidade na distribuição da tensão; redução na massa da junta; resistência à vibração, particularmente onde adesivos elastoméricos são aplicados (7 - 9).

### **2.2 Adesão e coesão**

Adesão é a força atrativa entre moléculas de substâncias diferentes. A ciência da adesão busca o entender a natureza da atração entre as substâncias e mensurar sua magnitude. Coesão, por outro lado, é a atração entre moléculas ou

átomos de uma mesma substância, ou seja, é a força interna que age nos adesivos, mantendo as partículas unidas. Essa força está relacionada com a organização molecular e com a intensidade das ligações internas.

A Figura 1 mostra a representação das forças de adesão e coesão em um sistema de dois substratos unidos por adesivo, onde se pode perceber a atuação de cada uma destas forças.

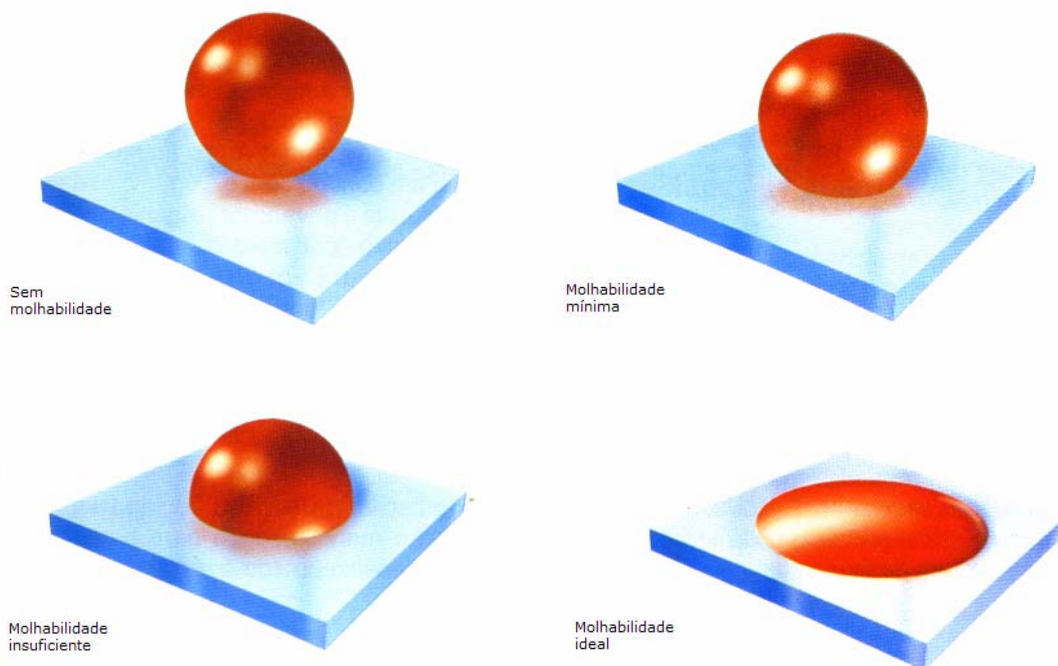


**Figura 1: Desenho representativo das forças de adesão e coesão entre dois substratos unidos por um adesivo**

### **2.3 Interação adesivo-substrato**

Quando uma camada de adesivo é aplicada no substrato, o adesivo age como uma ponte de ligação entre as superfícies dos substratos. Esta ligação dependerá das forças de adesão e coesão. A amplitude da força entre o adesivo e a superfície depende da penetração deste na superfície e esta, por sua vez depende da facilidade do material em espalhar-se na superfície. Quanto maior for essa facilidade, melhor será a afinidade do adesivo pelo substrato (8).

A Figura 2 mostra esquematicamente quatro situações de molhabilidade da superfície pelo adesivo, passando de uma situação sem molhabilidade a molhabilidade mínima, insuficiente, até atingir a situação ideal, na qual o adesivo está totalmente espalhado na superfície.



**Figura 2: Ilustração dos tipos de interação adesivo-substrato com relação à molhabilidade**

Dependendo do material a ser unido, deve ser feito um tratamento na superfície do substrato a fim de melhorar sua afinidade com o adesivo e atingir a molhabilidade ideal através do aumento da área de contato e remoção de partículas ou substâncias que possam interferir na adesão e prejudicar o desempenho do adesivo (8). Esta preparação de superfície pode ser mecânica ou química, variando de acordo com o substrato.

## **2.4 Métodos de aplicação do adesivo**

O adesivo deve ser aplicado da maneira mais uniforme sobre o substrato. Os métodos podem ser: manuais (utilizando espátula, pincel, rolo, entre outros); semi-automáticos (operadores utilizando pistolas de pressão ou ar comprimido) ou métodos automáticos (sem manipulação de operador, utilizando sprays e sistemas robotizados) (10).

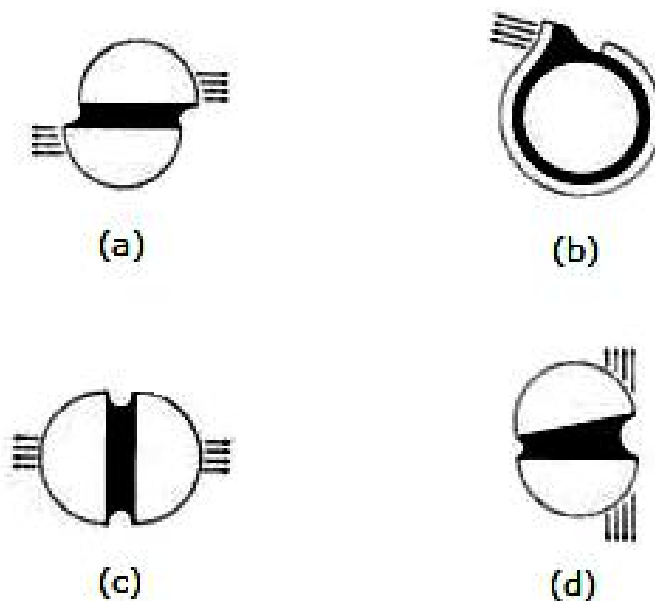
## **2.5 Ensaios de adesão**

Os ensaios básicos de adesão são cisalhamento, descascamento, tração e clivagem. Em caso de adesivos sensíveis à pressão também são utilizados ensaios

de tato. Existem normas utilizadas para padronização destes ensaios, que diferem entre si pelo tipo de substrato e geometria dos corpos de prova.

Em um ensaio de cisalhamento, a aplicação da tensão é feita paralelamente ao plano da junta. O cálculo da força máxima necessária no rompimento da ligação pela área unida pelo adesivo, dá a tensão de cisalhamento. No ensaio de descascamento, a aplicação de tensão ocorre em uma das extremidades de um dos substratos, quando pelo menos um deles é flexível. É considerado o esforço mais danoso que uma junta adesiva pode suportar devido ao fato de toda a energia estar concentrada na linha de frente do descascamento.

O ensaio de tração é realizado pela aplicação de esforço de modo perpendicular ao plano da junta, sendo distribuído em toda área dos substratos e por fim, no ensaio de clivagem, a aplicação do esforço é feita perpendicularmente ao plano da junta e na extremidade de substratos rígidos. Ocorre uma distribuição de tensão não uniforme ao longo da linha adesiva (1,7). A Figura 3 (a-d) mostra ilustrações da junta adesiva submetida aos esforços de ensaio de cisalhamento (a), descascamento (b), tração (c) e clivagem (d).



**Figura 3: Ilustração da junta adesiva submetida a esforço em ensaio de cisalhamento (a), descascamento (b), tração (c) e clivagem (d) (1)**

## **2.6 Classificação dos Adesivos**

Os adesivos podem ser classificados de diferentes formas, dependendo do parâmetro considerado, como por exemplo, tipo de colagem, estado de agregação e composição química, conforme citado a seguir.

### **2.6.1 Conforme tipo de colagem**

De acordo com o tipo de colagem (7,11), os adesivos podem ser subdivididos em:

- a) Adesivo sensível à pressão, o qual adere à superfície à temperatura ambiente, mediante pressão;
- b) Adesivo de contato, adere pelo contato após decorrido seu tempo de secagem;
- c) Adesivo termofusível, aplicado na forma fundida, promove a união dos substratos após sua solidificação por resfriamento;
- d) Adesivo estrutural, adesivo bi-componente que necessita de mistura prévia de seus componentes para que ocorra a reação de cura.

### **2.6.2 Conforme estado de agregação**

Um adesivo deve ser aplicado como um líquido preferencialmente de baixa viscosidade. O líquido formado pelo adesivo é obtido por aquecimento, dissolução ou dispersão deste em algum solvente ou pela reação inicial de monômeros líquidos que reagem após a aplicação. A mudança de fase líquido-sólido do adesivo pode ocorrer por resfriamento, evaporação do solvente ou através de reação química. Apenas os adesivos sensíveis à pressão não sofrem essa mudança de fase. De acordo com o estado físico do adesivo (7), ele pode ser classificado em:

- a) Estado fundido: polímero termoplástico aquecido até atingir a viscosidade ideal que após a aplicação, torna-se sólido por resfriamento. Adesivos utilizados neste estado de agregação são conhecidos como *hot-melt*. Os mais populares desta classe são os de base de polietileno, copolímero de etilenoacetato de vinila, poliamidas, poliésteres, entre outros;
- b) Em solução: podem ser aplicados como uma solução aquosa ou em solvente orgânico. Neste caso, o solvente deve ser removido após a aplicação para



que o material adquira a forma sólida. Nesta classe estão incluídos os acrílicos, poliuretanos, poliamidas, fenólicos, poliacetato de vinila, entre outros. Apesar da grande importância industrial dos adesivos em solução de solvente orgânico, seu uso vem caindo devido ao custo e à preocupação ambiental;

- c) Em emulsão: adesivos preparados por polimerização em emulsão, incluindo acrílicos, cloropreno e poliacetato de vinila.

### **2.6.3 Conforme a composição química**

De acordo com a sua composição química (7,11) os adesivos podem ser classificados em inorgânicos ou orgânicos.

Os adesivos inorgânicos são geralmente à base de silicatos, e geram uma ligação de elevada resistência mecânica, que ocorre pela desidratação do solvente. São utilizados na colagem de vidros, metais e madeira.

Os adesivos orgânicos são divididos em adesivos sintéticos e adesivos de origem natural. Na classe de adesivos de origem natural estão incluídos o amido e a celulose (utilizados na colagem de papéis, vidros e cerâmicos) e as proteínas derivadas do colágeno, que curam por remoção de água.

Os adesivos de origem sintética podem ser: Termorrígidos – que apresentam elevada resistência ao calor e umidade e curam por reações químicas ativadas pela temperatura ou por catalisadores; e Termoplásticos – que apresentam cura reversível e são utilizados em solução ou dispersão em água. Diversos tipos de polímeros orgânicos podem ser sintetizados e utilizados para diferentes tipos de substratos. Entre estes polímeros, é possível citar:

- a) resinas fenólicas – bastante utilizadas pela indústria madeireira;
- b) resinas amínicas – curam em estrutura tridimensional e são utilizadas quando o alto desempenho requerido justifica o maior custo;
- c) copolímeros de etileno – utilizados em encadernação, em adesivos sensíveis à pressão, na indústria de calçados, entre outros. Ex: EVA *hot melt*;

- d) poliacetato de vinila – comumente usado na forma de emulsão para papéis, na indústria de embalagens, em selos, em materiais de celulose e na indústria de móveis, entre outras utilidades;
- e) epóxis – são muito versáteis e de desempenho satisfatório. Têm grande aceitação na indústria de adesivos, pois apresentam alta adesão a muitos substratos e boas propriedades;
- f) adesivos acrílicos – são utilizados em solução e emulsão. Adesivos acrílicos apresentam como característica geral a estabilidade térmica e à luz. Existem em diferentes versões e podem ser utilizados em materiais cerâmicos, chapas de alumínio, filmes plásticos, têxteis, como adesivos sensíveis à pressão, entre outros;
- g) poliamidas – comumente utilizadas em adesivos *hot-melt*, também podem ser encontradas em solução. São utilizadas na indústria de móveis, calçados e eletrônicos;
- h) poliéster – o principal uso do adesivo *hot-melt* de poliéster é na indústria têxtil e de calçados;
- i) silicone – apresenta elevado alongamento, inércia química, resistência ao calor e boa adesão a muitos substratos;
- j) copolímeros de policloreto de vinila – bastante utilizados na indústria automotiva;
- k) poliuretanos – são o objeto de estudo deste trabalho e por isto descritos em detalhes a seguir.

## **2.7 Adesivos de poliuretano (PU)**

São adesivos orgânicos que podem ser aplicados em solução. O termo poliuretano (PU) se aplica a uma classe de materiais poliméricos que contém ligação uretana, mesmo que existam outras ligações presentes. Além de grupos uretano, podem apresentar em sua estrutura, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, grupos éster, éter, amida, uréia, entre outros (12,13).

Podem-se diferenciar duas estruturas básicas nos materiais poliuretanos, de forma que a razão entre estas duas estruturas altera suas propriedades. Uma das

estruturas é flexível de segmentos longos poliéster ou poliéter e a outra de segmentos curtos e rígidos formada pelos grupos uretano e aromáticos.

O grupo uretano é formado a partir da reação entre os grupos hidroxila e isocianato. Dependendo da funcionalidade do poliálcool e do composto isocianato, formam-se polímeros lineares, ramificados ou entrecruzados.

Resinas de PU são amplamente utilizadas na indústria de revestimentos e adesivos devido sua alta reatividade, alta flexibilidade, boas propriedades mecânicas e de adesão e resistência às intempéries (14). Suas propriedades químicas e reométricas permitem adaptação para uso em vários materiais (15).

Devido à versatilidade da química do PU, pode-se obter diferentes tipos de adesivos adequados para determinado uso. Podem ser utilizados em sistemas mono ou bi componente. Os tipos mais importantes são (16,17):

- a) Mono-componente, cura por umidade, sem solvente;
- b) Mono-componente, cura por umidade, com solvente;
- c) Mono-componente, cura por umidade, elástico;
- d) Mono-componente, cura por umidade, *hot melt*;
- e) Adesivo de contato mono-componente, com solvente;
- f) Bi-componente, rígido;
- g) Bi-componente, elástico; e
- h) Adesivo de contato bi-componente, com solvente.

Os tipos citados podem ainda apresentar variações no tempo de cura, estado físico e resistência à chama entre outros aspectos.

Nas formulações mono-componente, normalmente o adesivo é líquido e aplicado manualmente ou por spray. Em geral consiste de um pré-polímero que cura por umidade do ar. O fator mais importante no processo de produção deste tipo de adesivo é o tempo em que o frasco pode permanecer aberto e o tempo de cura à temperatura ambiente. Durante a cura por umidade, ocorre liberação de dióxido de carbono fazendo o adesivo espumar ligeiramente (17).

Os adesivos bi-componentes são normalmente aplicados por pincel, rolo, spray ou manualmente, de modo que são produzidos em diferentes formas de acordo com a necessidade de aplicação (18). Este sistema adesivo é composto por um pré-polímero com terminação NCO que consiste em uma cadeia com grupo uretano em sua estrutura, obtida pela reação de um polioliol com excesso de di ou poliisocianato (19). Numa segunda etapa do processo, o pré-polímero reage com o restante do polioliol, formando o poliuretano.

Os adesivos de PU são amplamente utilizados em diferentes tipos de indústrias devido à sua boa adesão, dureza e resistência química. Alguns exemplos de aplicações são (17):

- a) Estruturas tipo sanduíche – tabiques para navios e trens, elementos para caminhões, containers;
- b) Ferramentas – machados e martelos;
- c) Construções – construções metal/madeira;
- d) Reparos – carros, containers, caminhões;
- e) Ligações em placas finas;
- f) Ligações de soldas e rebites;
- g) Indústria de calçados.

### **2.7.1 Composição básica dos adesivos de PU**

Os adesivos de PU normalmente consistem em polioliol, isocianato e outros aditivos. A estrutura molecular do PU pode variar desde polímeros rígidos reticulados, até elastoméricos de cadeias lineares e flexíveis. Essas cadeias flexíveis são provenientes dos polióis e unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretano e poliuréia. Os segmentos rígidos dos PU's flexíveis, especialmente os de poliuréia, formam ligações secundárias fortes e tendem a se aglomerar em domínios. Por possuírem uma estrutura menor, estes domínios funcionam como reticulador físico que reforça o segmento flexível.

Os PU's rígidos por outro lado têm um alto teor de ligações cruzadas e não apresentam as estruturas segmentadas presentes nos flexíveis. Além das ligações

uretânicas, os PU's possuem na cadeia macromolecular uma multiplicidade de outros grupos que contribuem para as forças coesivas intermacromoleculares (20,21).

### 2.7.1.1 Isocianato

Há uma variedade de isocianatos e poliisocianatos disponível comercialmente. Os mais utilizados são Tolueno diisocianato (TDI), Difenilmetano diisocianato (MDI) e Hexametileno diisocianato (HMDI).

Existem possíveis estruturas de ressonância no grupo NCO, conforme ilustra a Figura 4, e o estudo dessas estruturas mostra que a densidade eletrônica é maior no oxigênio, menor no carbono e intermediária no nitrogênio. Sendo assim, grande parte das reações ocorre numa adição à dupla ligação C=N pelo ataque de um centro nucleofílico que contenha um hidrogênio ativo, de modo que este átomo de hidrogênio é adicionado ao nitrogênio (20). A reatividade dos compostos isocianato é aumentada por grupamentos aceptores de elétrons ligados ao NCO, além de também ser influenciada por fatores estéricos.

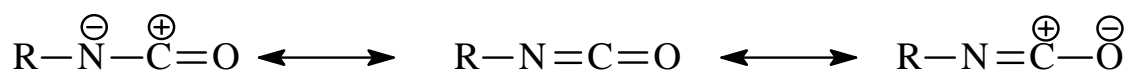


Figura 4: Representação das possíveis estruturas de ressonância do grupo NCO

Somani e colaboradores (16) avaliaram o comportamento de adesivos de PU para substrato de madeira utilizando dois tipos de isocianato: um alifático e outro aromático. Neste estudo, eles puderam constatar a influência do grupamento ligado ao NCO. Os resultados mostraram que o adesivo sintetizado com isocianato aromático teve menor tempo de cura que o sintetizado com isocianato alifático, comprovando assim, que a presença de grupo aromático na estrutura do isocianato, favorece sua reatividade.

Song e colaboradores (22) analisaram o efeito da estrutura do isocianato na estabilidade térmica de poliuretanos. O estudo foi realizado através da comparação

da energia de ativação da degradação de três poliuretanos sintetizados com os seguintes compostos isocianatos: MDI, TDI e XDI (*m*-xileno diisocianato). Foi constatado que os poliuretanos obtidos a partir de XDI apresentam melhor estabilidade térmica que os sintetizados a partir de MDI e TDI.

O efeito da estrutura do isocianato nas propriedades mecânicas de poliuretanos preparados com TDI, MDI, HDI (hexano diisocianato), IPDI (isoferona diisocianato) foi avaliado por Pandya e colaboradores (23). Houve uma variação na dureza e opacidade dos polímeros atribuída à cristalização do segmento rígido uretano. Propriedades mecânicas foram avaliadas e os resultados mostraram que devido à alta funcionalidade do MDI utilizado no experimento (uma mistura com 55% 4,4'- e 2,4'-difenilmetano diisocianato, 25% triisocianato, 20% isocianato polimérico), ocorre um alto grau de reticulação que reduz a elongação, aumenta o módulo e a dureza do polímero.

A alta reatividade dos diisocianatos pode oferecer risco à saúde das pessoas expostas a essas substâncias. Wirts e colaboradores (15) analisaram a taxa de emissão de isocianato durante a cura de adesivos de poliuretano (sintetizados com MDI), mono e bi-componentes. Estas medidas foram realizadas dentro de uma cápsula de emissão na qual as moléculas emitidas passam através de um filtro e os resultados de liberação são obtidos em *taxa de emissão por área específica* (SER). Os adesivos mostraram emissão com comportamento decrescente. Este decréscimo é causado principalmente pelo consumo do isocianato durante a reação. A perda de isocianato pela evaporação é pequena devido à baixa pressão de vapor das espécies, por isso a duração da emissão é mais influenciada pela reatividade que pela volatilidade. A Figura 5 mostra a taxa de emissão de isocianato com o tempo do adesivo obtido com 2,4' MDI (menos reativo) e 4,4' MDI (mais reativo) com o tempo.

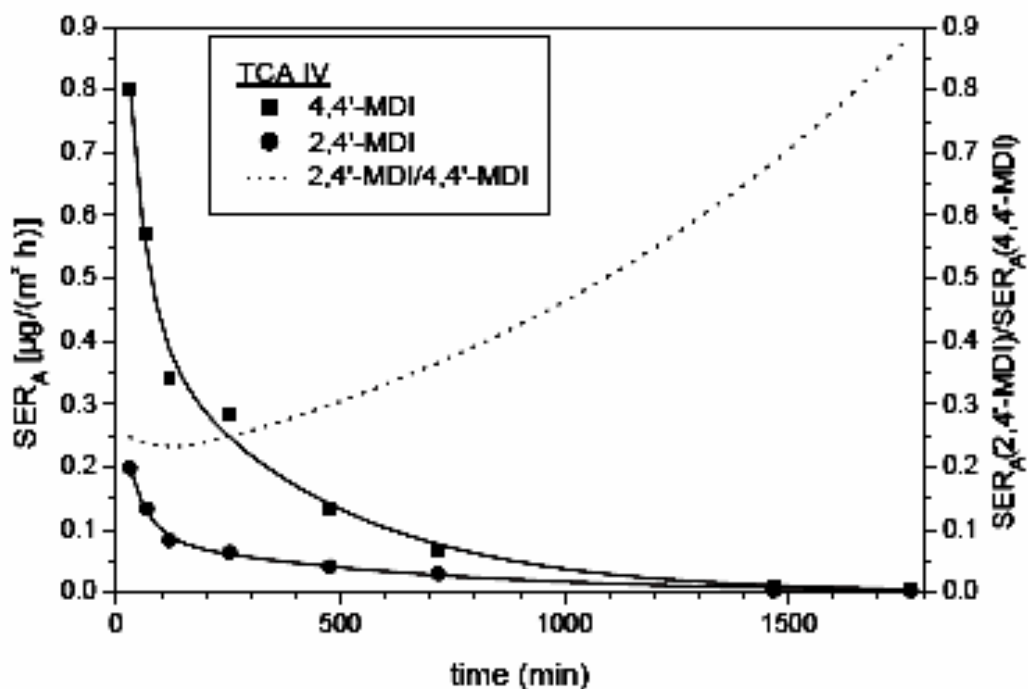


Figura 5: Taxa de emissão de isocianato por área específica com o tempo de cura de adesivo de PU com diferentes MDI (15)

Comparando isocianatos de reatividades diferentes, foi constatado que o MDI menos reativo, teve emissão mais prolongada, o que pode ser visto através da curva pontilhada do gráfico da Figura 5 que mostra a razão entre a taxa de liberação do isocianato menos reativo (2,4' MDI) e o mais reativo (4,4' MDI). O comportamento crescente da curva indica que a liberação do MDI mais reativo é reduzida mais rapidamente que a do MDI menos reativo.

Em temperaturas superiores, a emissão apresentou-se maior e o mecanismo de cura também mostrou influenciar a liberação de isocianato. O adesivo mono componente cura por reação com vapor de água, por isso sua cura fica limitada pela difusão da água no material, sendo caracterizada pela formação do filme. Em contraste, os reagentes do sistema bi-componente são misturados para iniciar a reação, a qual leva a um rápido decréscimo na emissão. A cura no adesivo bi-componente é um processo isotrópico enquanto que no mono componente é anisotrópico.

### 2.7.1.2 Polioli

Os polióis são desenvolvidos com estrutura molecular e funcionalidade necessária para reagir com um pré-polímero ou um diisocianato comercial podendo gerar poliuretanos com propriedades específicas. Uma grande variedade de polióis é utilizada na síntese de poliuretanos. Exemplos de polióis são os polipropilenos glicóis, polióis poliméricos (formados pela graftização dos monômeros no PPG, formando uma dispersão coloidal estável), polióis poliésteres, policaprolactonas, polibutadieno hidroxilado e polióis derivados do óleo de mamona.

Zhu e colaboradores (21) em estudo da relação estrutura-propriedade de adesivos de PU com diferentes polióis, verificaram a correlação entre o grau de cristalinidade dos polióis e a força de adesão e a influência da massa molar do polioli no poder de adesão. Os resultados mostraram que a força de adesão está relacionada com a capacidade de cristalização do polioli, a qual é diretamente afetada pelo valor de sua massa molar e conteúdo de segmento rígido. A cristalinidade do PU devido ao segmento flexível do polioli diminui para maiores teores de segmento rígido. Os autores também constataram que polióis com maior capacidade de cristalização aumentam a força de adesão do PU. A força de adesão aumenta com o aumento da viscosidade do PU (aumento da massa molar) e essa alteração fica menos acentuada quando a viscosidade atinge determinado valor. Isto explica porque a resistência do PU aumenta com a massa molar, no entanto quando muito alta, reduz o movimento molecular e a velocidade de difusão das moléculas na superfície do substrato, o que desfavorece a força de adesão.

Somani e colaboradores (16) sintetizaram adesivos para substrato de madeira, utilizando três tipos diferentes de polióis poliésteres obtidos pela reação de óleo de mamona e etilenoglicol, dietilenoglicol e trietenoglicol, chamados de polioli A, B e C respectivamente, com três diferentes razões molares NCO/OH (1,0; 1,3 e 1,7). A Tabela 1 mostra os valores de tensão de cisalhamento obtidos pelos autores para os sistemas com diferentes polióis, razões molares NCO/OH e isocianatos aromático e alifático.



**Tabela 1: Resultados de tensão obtidos no ensaio de cisalhamento de adesivos de PU em substrato de madeira (16)**

<b>Sistema (Poliol-Isocianato)</b>	<b>Razão molar NCO/OH</b>	<b>Tensão de cisalhamento (MPa)</b>
A-Aro 1	1,0	0,93
A-Aro 2	1,3	0,96
A-Aro 3	1,7	0,94
B-Aro 1	1,0	0,70
B-Aro 2	1,3	0,90
B-Aro 3	1,7	0,77
C-Aro 1	1,0	0,56
C-Aro 2	1,3	0,82
C-Aro 3	1,7	0,73
A-Ali 1	1,0	0,13
A-Ali 2	1,3	0,12
A-Ali 3	1,7	0,13
B-Ali 1	1,0	0,06
B-Ali 2	1,3	0,07
B-Ali 3	1,7	0,08
C-Ali 1	1,0	0,05
C-Ali 2	1,3	0,06
C-Ali 3	1,7	0,07

Os códigos A, B e C correspondem ao polioli obtido a partir de etilenoglicol, dietilenoglicol e trietilenoglicol, respectivamente; Aro e Ali a isocianatos aromático e alifático; e os índices 1, 2 e 3 correspondem às razões molares NCO/OH 1,0, 1,3 e 1,7 respectivamente.

Analisando o efeito dos diferentes polióis nos resultados obtidos, é possível perceber que os adesivos sintetizados a partir do polioli A apresentaram maior tensão de cisalhamento do que os adesivos obtidos a partir dos polióis B e C. A presença de cadeia de menor comprimento no polioli A, resultou em um decréscimo na massa molar entre dois pontos de reticulação e aumento na densidade de reticulação, resultando em maiores forças de cisalhamento.

O uso de recursos renováveis no desenvolvimento de materiais não poluentes e biodegradáveis tem aberto novas perspectivas de desenvolvimento de pesquisas com óleo de mamona como substituinte de derivados petroquímicos.

O óleo de mamona é um monômero de ocorrência natural, um triglicerídeo do ácido ricinoléico, que contém três grupos hidroxilas e três duplas ligações na sua

estrutura. Aproximadamente 90% do ácido graxo presente no óleo de mamona é ácido ricinoléico, a composição do óleo de mamona está indicada na Tabela 2. Sendo de fácil obtenção, é relativamente barato e devido sua origem natural, é biodegradável (24-27).

**Tabela 2: Composição do óleo de mamona (28)**

<b>Componente</b>	<b>Porcentagem</b>
Ácido ricinoléico	84 - 91
Ácido oléico	3,1 – 5,9
Ácido linoléico	2,9 – 6,5
Ácido estereático	1,4 – 2,1
Ácido palmítico	0,9 – 1,5

### **2.7.2 Outros componentes utilizados nos adesivos de PU**

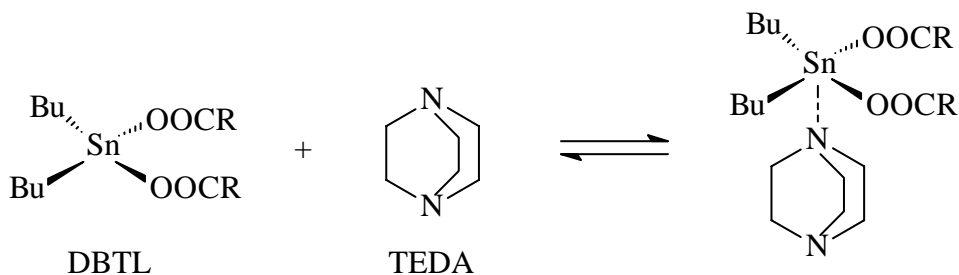
Além dos dois componentes básicos formadores do adesivo de PU, ainda existem aditivos que podem ser utilizados para modificação de propriedades (7, 18, 20, 29).

Os **extensores de cadeia** normalmente são polióis ou poliamidas de baixo peso molecular utilizados para melhorar as propriedades dos PU's. Reagem com isocianato para formação de segmentos rígidos de poliuretano ou de poliuréia, que segregam, aumentando o módulo e a temperatura de transição vítrea (Tg). Os extensores de cadeia podem ser hidroxilados ou diaminas.

Os **catalisadores**, componentes importantes na química dos PU's com mecanismo ainda não totalmente compreendido, são utilizados para aumentar a seletividade quando diferentes reações químicas ocorrem ao mesmo tempo. As propriedades finais dos PU's são dependentes das ligações uretano, uréia, alofanato, biureto, ao longo da cadeia polimérica, que ocorrem de acordo com o tipo e quantidade de catalisadores utilizados.

Pode-se utilizar diferentes tipos de catalisadores para a reação do isocianato com água e com polióis. Catalisadores para reação entre isocianatos e polióis são normalmente as aminas terciárias (ex.: Trietilenodiamina – TEDA, N,N dimetiletanolamina – DMEA) que também catalisam a reação de expansão (isocianato com água), formando poliuréia e gás carbônico. A efetividade do catalisador de amina geralmente aumenta com a basicidade e também é influenciada pelo efeito estérico. Os catalisadores organo metálicos (Dibutil dilaurato de estanho – DBTL, Octoato de estanho – SnOct), geralmente mais reativos que as aminas, são principalmente empregados na catálise da reação de polimerização do isocianato com o polioliol, formando o PU.

O foco no estudo dos catalisadores é encontrar o balanço ideal entre a reação isocianato/água e isocianato/álcool e devido a isso as formulações de PU normalmente possuem mais de um tipo de catalisador. DBTL e TEDA exibem atividade menor quando utilizados sozinhos, porém, quando combinados formam uma estrutura intermediária responsável pelo sinergismo que aumenta cerca de cinco vezes a atividade catalítica. Esta estrutura está ilustrada na Figura 6.



**Figura 6: Representação da estrutura combinada dos catalisadores DBTL e TEDA (20)**

As **cargas** são normalmente empregadas em adesivos para substratos rígidos. São adicionadas ao polioliol para aumentar a dureza, reduzir custos e a contração durante o enrijecimento do adesivo, alterando porém o desempenho e as propriedades físicas. Exemplos de cargas são carbonato de cálcio, talco, sílica, argila, negro de fumo, pós de quartzo e de ardósia, etc.

Os **plastificantes** reduzem a viscosidade e custo do adesivo, ao mesmo tempo em que reduzem a tensão de ruptura, a temperatura de transição vítrea e a dureza. O aumento da fluidez causada por este tipo de aditivo, facilita a formação de uma camada coesa de adesivo sobre a superfície do substrato. Exemplos são os poliuretanos hidroxilados ou derivados de celulose e ainda copolímeros de acetato de vinila/cloreto de vinila/ácido maleico.

A adesão entre substratos por **promotores de reação** na superfície reduz a tensão superficial e melhora a adesividade. Os promotores de adesão mais usados são os aminosilanos, mercaptosilanos, epoxisilanos e metacriloxisilanos.

A auto-oxidação dos PU's pode ser iniciada por calor, radiação, resíduos de catalisador e reações com impurezas. Radicais livres são gerados e através de reações, podem formar radicais peróxidos e hidroperóxidos. Assim **antioxidantes** adicionados ao adesivo interrompem seu processo de degradação reagindo com os radicais (peróxidos ou hidroperóxidos) e interrompendo a reação em cadeia através da formação de compostos não reativos.

**Retardantes de chamas**, como compostos halogenados e fosforados, também são utilizados. O composto halogenado atua na fase gasosa, pela interrupção do processo de combustão por radicais livres. Os compostos fosforados conduzem à formação de uma superfície carbonizada protetora por reações de desidrogenação e desidratação.

Os adesivos em solução podem ser de um ou dois componentes. O **solvente** é utilizado para facilitar o processamento pela redução da viscosidade dos componentes. Normalmente utiliza-se acetato de etila, acetona, metil etil cetona e tolueno. Projetos de lei (30) vêm sendo propostos a fim de proibir a fabricação e comercialização de adesivos à base de solvente, especificamente tolueno e substituir gradativamente adesivos à base de solventes orgânicos por adesivos à base de água ou livre de solvente. Uma das preocupações dos adesivos à base de solvente é seu uso indevido por crianças e adolescentes, como alucinógeno. Outra preocupação é devido à volatilização dos solventes.

O interesse de muitos países na redução da emissão de compostos orgânicos voláteis (31) incentivou a pesquisa no desenvolvimento de adesivos sem solventes. Os solventes têm a capacidade de entrar em ignição quando submetidos a uma fonte de energia e por isso acabam causando incêndios industriais nas indústrias de colchões e móveis estofados (32).

## 2.8 Métodos de caracterização de compostos de PU

Compostos poliuretanos podem ser caracterizados de diferentes maneiras. Chattopadhyay e colaboradores (33) acompanharam a reação de cura através de análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) de PU's obtidos a partir de isoforona diisocianato (IPDI) e dois tipos diferentes de polióis. Observando as variações ocorridas na banda referente ao grupamento NCO, puderam avaliar seu consumo ao longo da reação com a umidade. Excesso de umidade pode causar cura prematura enquanto baixa umidade reduz este tempo. Tempos de cura muito baixos podem favorecer a formação de produtos secundários como biureto e alofanato. Na análise através dos espectros de FTIR, os autores mostraram uma diferença entre a intensidade do pico a 70 h e a 1054 h, quando se observou um quase desaparecimento deste sinal. A Figura 7 mostra o redução do pico da absorbância do grupamento NCO com o tempo de reação de cura.

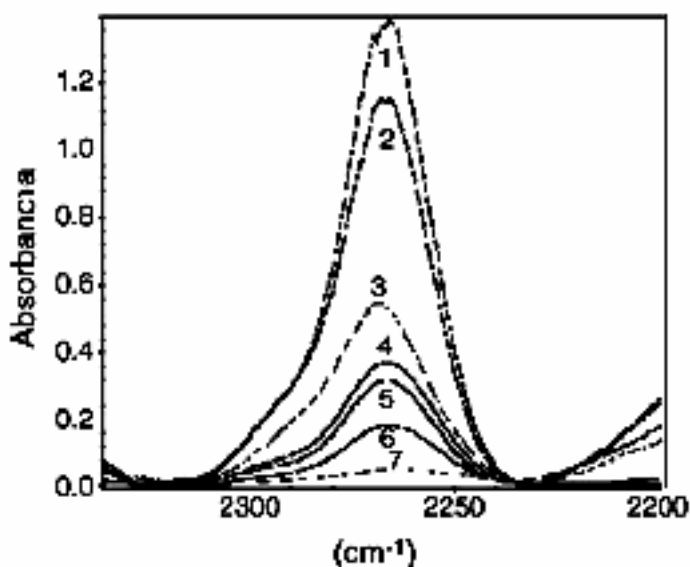


Figura 7: Variação da banda de absorção de compostos de PU no espectro de FTIR em função do tempo de reação entre 70 h (traço 1) e 1054 h (traço 7) (33)

Huang e Zhang (34) utilizaram Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para caracterização de compostos PU's obtidos a partir de óleo de mamona. Através desta análise, eles constataram que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do composto aumenta com o aumento da razão molar NCO/OH. Esta mesma constatação foi feita por Cunha e colaboradores (35) que sintetizaram semi-IPN com PU a base de óleo de mamona. O aumento da quantidade de NCO no sistema causou um aumento bastante significativo na  $T_g$  devido à alta densidade de reticulações.

Adesivos de PU preparados com diferentes razões molares e isocianatos por Somani e colaboradores e utilizados para substrato de madeira, (16) foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA) e apresentaram dois estágios de degradação. O primeiro deles, devido à quebra das ligações uretanas, que inicia em aproximadamente  $260^\circ\text{C}$ , e o segundo, devido à decomposição do polioliol, em torno de  $450^\circ\text{C}$ .

### **3 Objetivo**

Tendo em vista certas vantagens dos materiais poliuretanos e fatores ecológicos que justificam o uso de óleo de mamona como substituto de petroquímicos e adesivos livres de solvente, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um adesivo poliuretânico bi-componente, à base de óleo de mamona, livre de solvente na formulação para aplicação em espumas flexíveis de PU e madeira, com velocidade de cura maior ou equivalente à dos adesivos comerciais e desempenho adesivo comercialmente competitivo.

## 4 Experimental

Neste capítulo, estão citados os materiais utilizados e a metodologia adotada no desenvolvimento deste trabalho.

### 4.1 Materiais

Na obtenção dos adesivos foram utilizados, como recebidos, os seguintes reagentes de estruturas químicas mostradas na Figura 8:

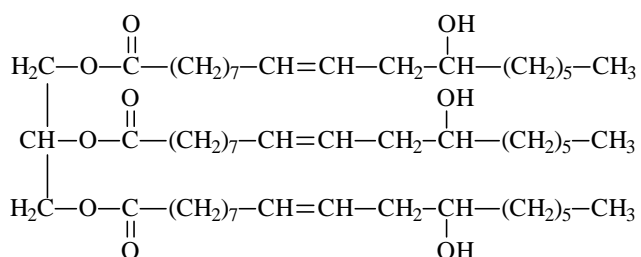
a) Óleo de Mamona (Delaware) com funcionalidade OH=2,7;

b) 2,4 – 2,6 Tolueno Diisocianato (TDI) (65/35) fornecido por Tintas Renner DuPont

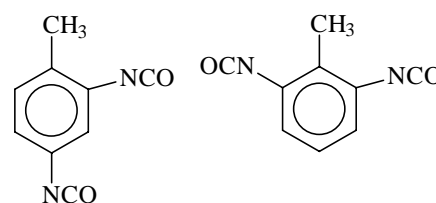
c) Catalisadores Dibutil Dilaurato de Estanho (DBTL) e Trietileno Diamina (TEDA), ambos fornecidos por DEGUSSA S.A.

Os substratos avaliados neste trabalho foram espuma flexível de PU, D28 e madeira Ipê.

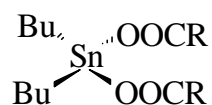
Para análise comparativa, foram utilizados os seguintes adesivos comerciais a base vinílica: adesivo utilizado para espuma flexível de PU, na confecção de colchões, cedido pela Empresa Ortobom (Com 1) e adesivo utilizado para substrato de madeira (Com 2).



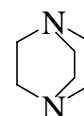
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 8: Representação das estruturas químicas do óleo de mamona (a), 2,4 – 2,6 TDI (b), DBTL (c) e TEDA (d)



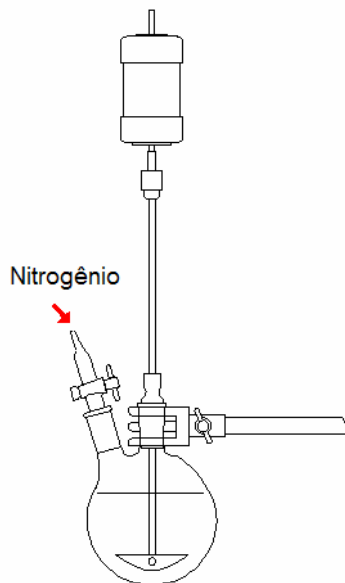
## **4.2 Preparação dos adesivos**

Os adesivos de poliuretano foram preparados através da mistura de dois componentes baseados em óleo de mamona sendo um dos componentes composto por parte do polioliol com o isocianato, chamado componente A, e o outro, composto pela parte restante do polioliol com os demais reagentes, chamado componente B. As quantidades de óleo de mamona e isocianato foram calculadas de acordo com a razão molar NCO/OH desejada. Esta razão foi determinada através da relação molar entre os grupos NCO do TDI (2 mols de NCO / mol de TDI) e os grupos OH do óleo de mamona (2,7 mols de OH / mol de óleo).

### **4.2.1 Síntese do componente A**

O componente denominado A, foi preparado com parte da quantidade total do óleo de mamona do adesivo final mais TDI nas quantidades necessárias para obtenção de razões NCO/OH iguais a 1, 2, 3 ou 4. Para as razões molares NCO/OH iguais a 1 e 2, a quantidade de óleo de mamona utilizada foi de 50% da massa total do polioliol. No caso de razões molares NCO/OH iguais a 3 e 4, foi utilizado 90% da quantidade total de óleo de mamona devido a viscosidade tornar-se muito alta em quantidades inferiores de óleo, impedindo a agitação do sistema.

O óleo de mamona e o TDI foram misturados em um balão de duas bocas em atmosfera inerte de Nitrogênio ( $N_2$ ), mantidos sob agitação de 200 rpm, a temperatura ambiente ( $25 \pm 3^\circ C$ ). O tempo reacional foi o necessário para a ocorrência da reação entre o polioliol e o isocianato, que é de 1 hora. O sistema reacional está ilustrado na Figura 9.



**Figura 9: Desenho do reator utilizado na síntese do componente A dos adesivos de PU**

#### **4.2.2 Síntese do componente B**

O componente B é composto da massa percentual restante do óleo de mamona com os catalisadores. O óleo e os catalisadores foram misturados em um béquer. A quantidade adicionada de Dibutil Dilaurato de Estanho (DBTL) foi 0,8 ou 1% em massa em relação à massa total e a quantidade de Trietileno Diamina (TEDA) foi 0,14 ou 0,18%, a fim de se obter razão molar 1:1 entre os dois catalisadores.

#### **4.2.3 Mistura final dos componentes**

Os adesivos foram preparados pela adição do componente B no componente A, misturados durante aproximadamente 2 minutos em atmosfera inerte de  $N_2$ . Parte do produto obtido foi imediatamente aplicada em corpos de prova com auxílio de espátula. O material restante foi colocado num molde de polietileno (apolar) para cura e posterior avaliação das propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos adesivos.

As formulações dos adesivos a partir da mistura dos dois componentes A e B estão descritas na Tabela 3 incluindo a razão molar NCO/OH e quantidade de catalisadores na composição final do adesivo. Os adesivos de código inicial  $R_A$  até

R<sub>F</sub> foram reações preliminares realizadas com a finalidade de se testar diferentes teores de catalisador.

**Tabela 3: Formulações dos adesivos sintetizados**

Adesivo	% óleo total		NCO/OH	% DBTL	%TEDA
	Comp. A	Comp. B			
R <sub>A</sub>	50	50	2	-	-
R <sub>B</sub>	90	10	4	-	-
R <sub>C</sub>	50	50	2	0,25	-
R <sub>D</sub>	50	50	2	0,5	-
R <sub>E</sub>	50	50	2	0,8	-
R <sub>F</sub>	50	50	2	1	-
PU1-0,8 <sup>a</sup>	50	50	1	0,8	0,14
PU1-1	50	50	1	1	0,18
PU2-0,8	50	50	2	0,8	0,14
PU2-1	50	50	2	1	0,18
PU3-0,8	90	10	3	0,8	0,14
PU3-1	90	10	3	1	0,18
PU4-0,8	90	10	4	0,8	0,14
PU4-1	90	10	4	1	0,18

<sup>a</sup> Pela nomenclatura utilizada, o número após a sigla PU é referente à razão molar NCO/OH e o valor após o hífen, ao teor de DBTL.

### **4.3 Preparação dos corpos de prova para ensaios mecânicos**

Para ensaio de cisalhamento utilizando substrato de madeira, foram adquiridos corpos de prova com as dimensões 100 x 20 x 2 mm. Estes corpos de prova passaram por uma limpeza antes da aplicação do adesivo para garantir que não haveriam partículas de pó na superfície, que pudessem prejudicar a avaliação do desempenho do adesivo.

Para o teste de descascamento em substrato de espuma, foi adquirida uma peça única de espuma flexível de PU de densidade 28 a partir da qual cortou-se, com a ajuda de um bisturi, corpos de prova com dimensões de 150 x 30 x 25 mm, normalizadas para o ensaio de resistência ao descascamento. Estas peças não foram submetidas a nenhum processo de preparação de superfície.

Para os ensaios mecânicos de tração foram preparados filmes dos adesivos curados a temperatura ambiente. Após a cura, estes filmes foram cortados com estilete nas dimensões 60 x 15 mm, com espessuras variando entre 0,5 e 2 mm, de acordo com o tipo de filme obtido.

#### **4.4 Caracterização dos adesivos**

Os adesivos produzidos foram avaliados por caracterização física, química, térmica e mecânica. Os ensaios realizados foram tempo de *tack-free*, espectroscopia de FTIR, termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura, resistência ao descascamento, resistência ao cisalhamento, tração e dureza dos materiais.

##### **4.4.1 Tempo de *Tack-Free***

O tempo de *tack-free* foi medido em filmes dos adesivos preparados para tal, utilizando-se um cronômetro segundo a norma ASTM C679-87. O tempo de *tack-free* está relacionado à pegajosidade da superfície do adesivo, é a medida de tempo a partir do qual a superfície exposta do adesivo perde sua pegajosidade, deixando de aderir quando tocada levemente (36).

##### **4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

O andamento da reação de cura do adesivo foi acompanhado por espectroscopia de infravermelho. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos num Espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 1000 a  $23 \pm 2$  °C. Os adesivos obtidos e os reagentes de partida foram analisados sob forma de filme em pastilhas de KBr. As análises dos PU's foram realizadas antes e durante o processo de cura em intervalos de tempo de 5 a 1200 minutos.

Através da relação da intensidade das bandas dos espectros de FTIR em  $2261\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupamento NCO, e em  $2927\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupo  $\text{CH}_2$ , utilizada como padrão interno, foi obtida a variação da banda de NCO com o tempo

de cura dos adesivos. As medições de intensidade das bandas foram realizadas utilizando método disponível no software do aparelho.

#### **4.4.3 Termogravimetria (TGA)**

A estabilidade térmica ou o comportamento térmico dos adesivos após a cura foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA) em termos de perda de massa em diferentes temperaturas. Estas análises foram realizadas em atmosfera de Nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20°C/min no analisador Termogravimétrico modelo 2050 da TA Instruments em intervalo de temperatura de 0° a 1000°C.

#### **4.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas para a determinação da temperatura de transição vítrea (Tg) e temperatura máxima de cura dos adesivos na faixa de temperatura de -150 a 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min no Calorímetro Diferencial de Varredura modelo 2010 da TA Instruments.

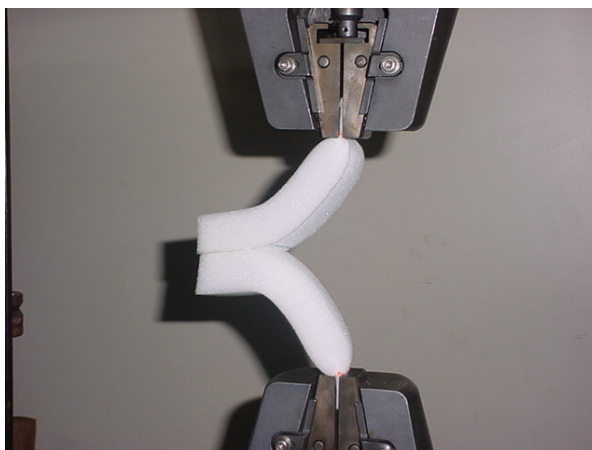
#### **4.4.5 Resistência ao descascamento**

A avaliação do poder adesivo em substrato de espuma de PU flexível foi realizada através do ensaio de resistência ao descascamento, segundo a norma NBR 10456 (1998). Os ensaios foram efetuados em uma máquina Instron à temperatura ambiente ( $23 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Utilizou-se 15 pares de corpos de prova, de dimensões 150 x 30 x 25 mm. Pares de corpos de prova foram unidos com os adesivos obtidos e também com o adesivo comercial, colando-se um ao outro em um comprimento de 50 mm. Os extremos dos corpos de prova foram dobrados no sentido de separá-los e prendê-los nas garras da máquina de ensaio numa distância de 20 mm. A velocidade do teste foi de 100 mm/min e a célula de carga utilizada foi de 500 Kg.

O ensaio foi realizado 1, 2 e 3 semanas após a colagem dos corpos de prova, utilizando-se 5 pares de corpos de prova por semana, isto é, na primeira

semana após a colagem, 5 pares de corpos de prova foram ensaiados, na semana seguinte mais 5 pares e na terceira semana os últimos 5 pares.

Foram coletados os dados de força em newton (N) durante a separação dos corpos de prova e a partir da relação  $\sigma = F/L$ , a resistência ao descascamento foi obtida, onde L é a largura da camada de adesivo no corpo de prova. Foi calculada a média dos valores de resistência ao descascamento entre os cinco corpos de prova de cada semana. Uma fotografia do corpo de prova na máquina de ensaio usado no ensaio de resistência ao descascamento é mostrada na Figura 10.



**Figura 10: Fotografia do corpo de prova de espuma em ensaio de resistência ao descascamento**

#### **4.4.6 Resistência ao cisalhamento**

A resistência ao cisalhamento dos adesivos em substrato de madeira foi analisada em uma máquina Instron, baseado na norma ASTM C794-01. As dimensões dos corpos de prova de madeira foram 100 x 20 x 2 mm. Uma camada de adesivo foi aplicada em um corpo de prova, com espátula numa área de contato de 320 mm<sup>2</sup> e os corpos de prova foram unidos. Foram avaliados os adesivos obtidos e um adesivo comercial.

Os extremos dos corpos de prova foram presos nas garras da máquina de ensaio numa distância de 20 mm. A velocidade do ensaio foi 10 mm/min e a célula de carga utilizada foi de 500 Kg. A Figura 11 mostra uma fotografia do corpo de prova de madeira em um ensaio de cisalhamento do adesivo. O ensaio foi feito ao

longo de 3 semanas e, como para as espumas, foram testados 5 pares de corpos de prova a cada semana.

Foram coletados os dados de força máxima em Newton (N), determinada durante a separação das peças e a partir destes dados, calculou-se a tensão de cisalhamento através da relação  $\sigma = F/A$ , onde A é a área superficial unida pelo adesivo ( $\text{mm}^2$ ). Foi calculada a média dos valores de tensão de cisalhamento entre os cinco corpos de prova de cada semana.



**Figura 11: Fotografia do corpo de prova de madeira em ensaio de resistência ao cisalhamento**

#### **4.4.7 Dureza**

A dureza dos adesivos foi determinada utilizando um Durômetro Shore A Teclock, com método baseado na norma ASTM C661-98. As medidas foram obtidas a temperatura ambiente, em filmes dos adesivos, 30 dias após a cura.

#### 4.4.8 Ensaio de tração

O ensaio de tração dos filmes de adesivo foi realizado utilizando-se 5 corpos de prova com dimensões 60 x 15 mm e com espessuras variando entre 0,5 e 2 mm, de acordo com o tipo de filme obtido. A Figura 12 mostra uma fotografia do corpo de prova preparado para o ensaio de tração do adesivo de PU.

A partir deste ensaio, foi obtida força (N) necessária para romper o adesivo e a deformação sofrida pelo adesivo. A tensão foi obtida a partir da relação  $\sigma = F/A$ , onde A é a área da região entre garras do corpo de prova (mm<sup>2</sup>). A deformação em percentual foi calculada pela relação  $Def (\%) = [(c_f - c_i) \times 100] / c_i$ , onde  $c_i$  é o comprimento inicial do corpo de prova e  $c_f$  é o comprimento final do corpo de prova, ambos em mm.

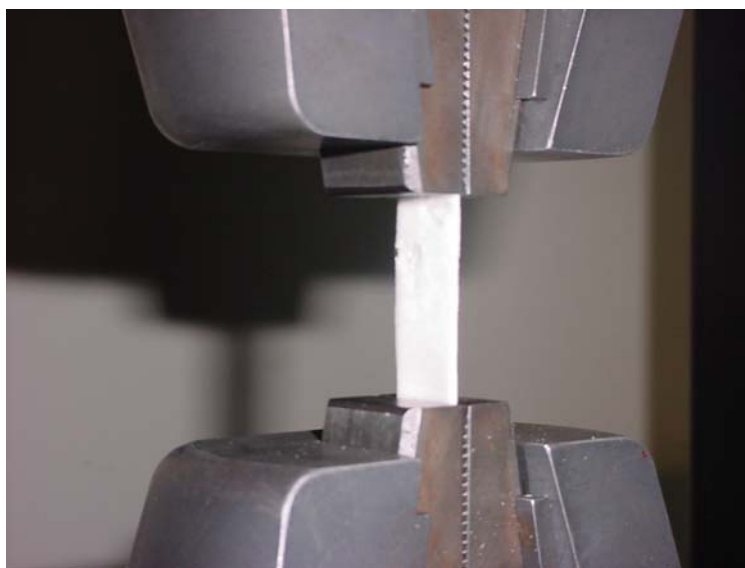


Figura 12: Fotografia do corpo de prova do adesivo na máquina de tração



## 5 Resultados e discussões

Neste trabalho foi preparada uma série de adesivos sem catalisadores, utilizando quantidades de óleo de mamona e isocianato com razão molar NCO/OH proposta em trabalho anterior (8) e adesivos com catalisadores. Os adesivos que apresentaram os menores tempos de cura foram então estudados fazendo-se uso da metodologia proposta neste trabalho.

Os resultados das análises e ensaios mecânicos dos adesivos de poliuretano obtidos e de dois adesivos comerciais estão analisados neste capítulo.

### 5.1 Determinação do tempo de *tack-free* dos adesivos de PU

Os tempos de *tack-free* dos adesivos preparados sem e com catalisadores 0,25 a 1% de DBTL, sem TEDA estão mostrados na Tabela 4. Estes adesivos foram preparados com razão molar igual a 2, uma vez que na ausência de catalisador, é a formulação que produz adesivos com menor tempo de cura e quantidade de bolhas. O adesivo de razão molar NCO/OH igual a 4 foi obtido a fim de comparar os resultados entre diferentes razões molares.

**Tabela 4: Valor de tempo *tack-free* dos adesivos obtidos nas reações preliminares em função de sua composição**

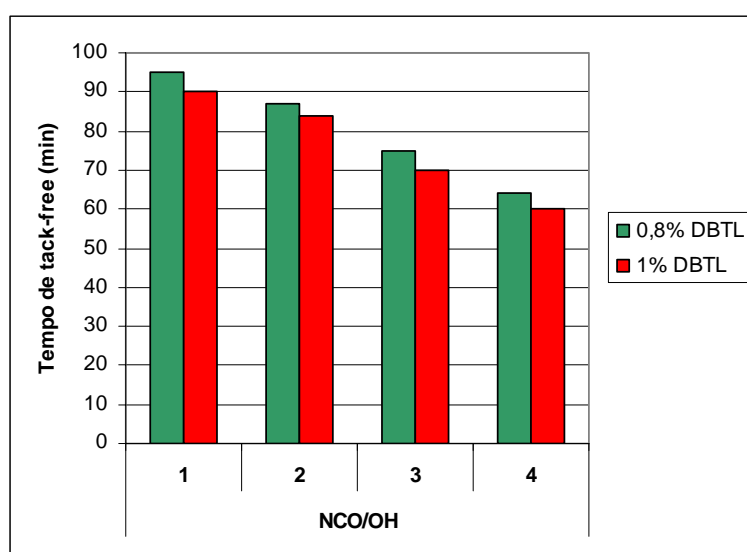
Reação	NCO/OH	% DBTL	Tempo <i>tack-free</i> (h)
R <sub>A</sub>	2	-	96
R <sub>B</sub>	4	-	48
R <sub>C</sub>	2	0,25	48
R <sub>D</sub>	2	0,5	24
R <sub>E</sub>	2	0,8	6
R <sub>F</sub>	2	1	5

Através dos resultados obtidos, foi possível observar que as formulações que apresentaram menores tempos de *tack-free* foram as com teor de DBTL de 0,8% e 1%. Devido a esse fato, esses dois teores foram escolhidos para a obtenção dos demais adesivos testados neste trabalho, utilizando DBTL combinado com TEDA em razão molar 1:1 com o propósito de acelerar a reação entre o isocianato e o polioliol através do aumento da atividade catalítica. A Tabela 5 mostra os valores de

tempo de *tack-free* destes adesivos, os quais variaram entre 60 e 95 minutos em função da razão molar NCO/OH. Dos resultados obtidos observa-se a diminuição do tempo de *tack-free* com o aumento da razão molar NCO/OH e da quantidade de catalisador, como pode ser visualizado na Figura 13. Isto ocorre, porque a maior razão molar NCO/OH no adesivo facilita uma maior densidade de reticulações, acelerando o processo de cura, bem como a presença dos grupamentos NCO em excesso que reagem com a umidade do ar, facilitando a cura da superfície do adesivo. O aumento da razão molar NCO/OH de 1 para 4 reduz em aproximadamente 36% o tempo de *tack-free* do adesivo.

**Tabela 5: Valor de tempo *tack-free* dos adesivos obtidos em função de sua composição**

Adesivo	NCO/OH	%DBTL	%TEDA	Tempo <i>tack-free</i> (min)
PU1-0,8	1	0,8	0,14	95
PU1-1	1	1	0,18	90
PU2-0,8	2	0,8	0,14	87
PU2-1	2	1	0,18	84
PU3-0,8	3	0,8	0,14	75
PU3-1	3	1	0,18	70
PU4-0,8	4	0,8	0,14	64
PU4-1	4	1	0,18	60



**Figura 13: Tempo de *tack-free* dos adesivos de PU em função das diferentes razões molares NCO/OH e quantidades de catalisadores**

## 5.2 Avaliação da reação de cura dos adesivos obtidos FTIR

O andamento da cinética de reação de cura entre grupos NCO do isocianato e do OH do óleo de mamona foi acompanhado por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), pela análise de amostras da mistura reacional após 5, 20, 35, 50 e 60 min de reação.

Nos espectros de FTIR dos reagentes de partida (Figura 14a e b) se pode identificar a presença da banda correspondente ao grupamento N=C=O do TDI em  $2261\text{ cm}^{-1}$  e as bandas a  $3382$ ,  $2925$ , e  $1745\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos estiramentos dos grupos OH,  $\text{CH}_2$  e C=O de éster, respectivamente, do óleo de mamona (37-39).

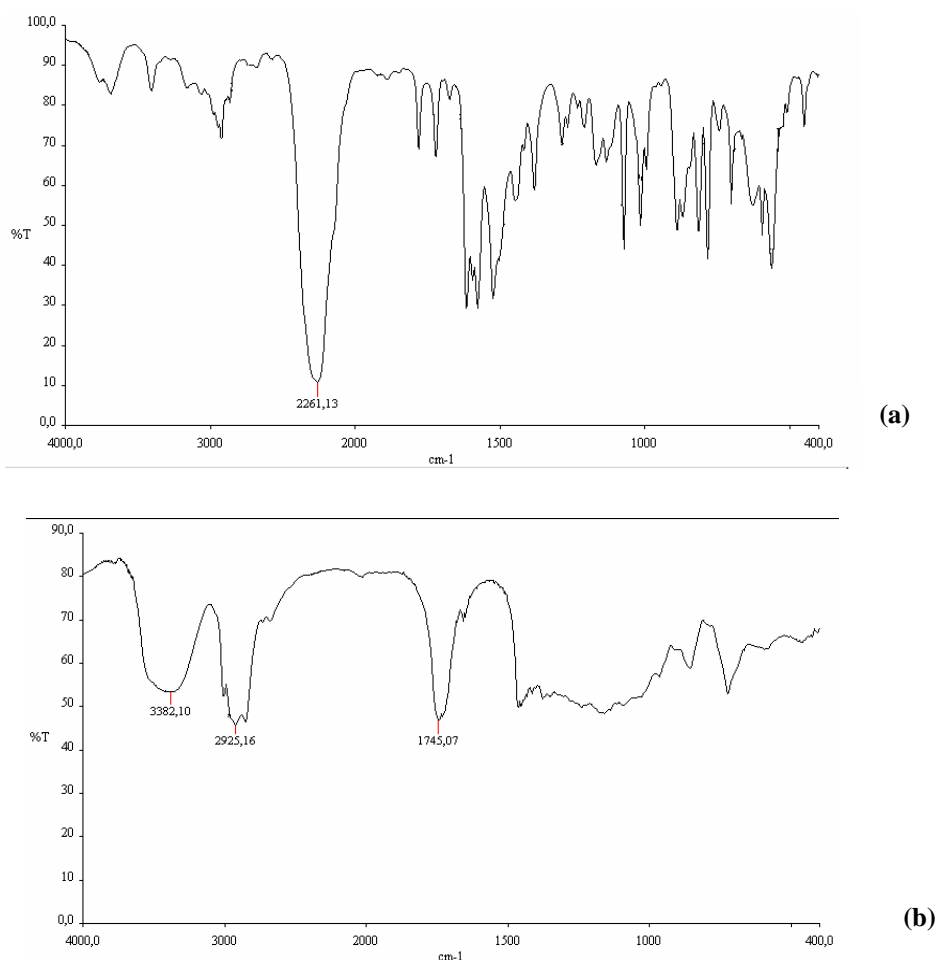


Figura 14: Espectros de FTIR do TDI (a) e do óleo de mamona (b)

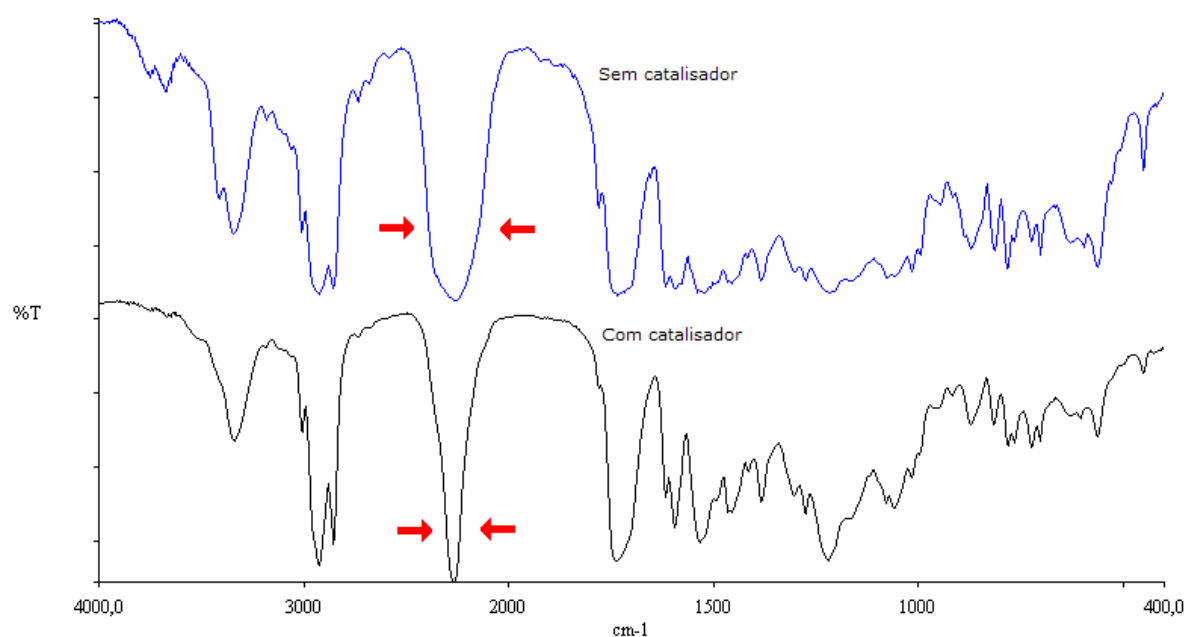
Com base na análise destes espectros de FTIR é possível acompanhar a reação entre os grupos OH do óleo de mamona e NCO do TDI considerando o desaparecimento da banda de absorvância equivalente ao grupo  $-\text{OH}$ , em torno de

3380  $\text{cm}^{-1}$  e o aparecimento da banda em aproximadamente 3340  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento do grupo NH do PU (35,40).

Nas reações preliminares, nas quais os adesivos foram preparados sem catalisadores e nas reações catalisadas pela mistura DBTL/TEDA, a análise da mistura reacional foi feita no mesmo intervalo de tempo para fim de comparação do efeito do catalisador.

A Figura 15 mostra que nos espectros de FTIR de adesivos de PU obtidos com catalisador pode-se observar uma redução e estreitamento da banda de absorção do grupo NCO (em 2261  $\text{cm}^{-1}$ ) o que indica uma maior conversão destes grupos (33). Evidentemente na presença de um catalisador, a reação ocorre mais rapidamente e, portanto há uma diferença aparente entre a banda característica de NCO para igual tempo de reação.

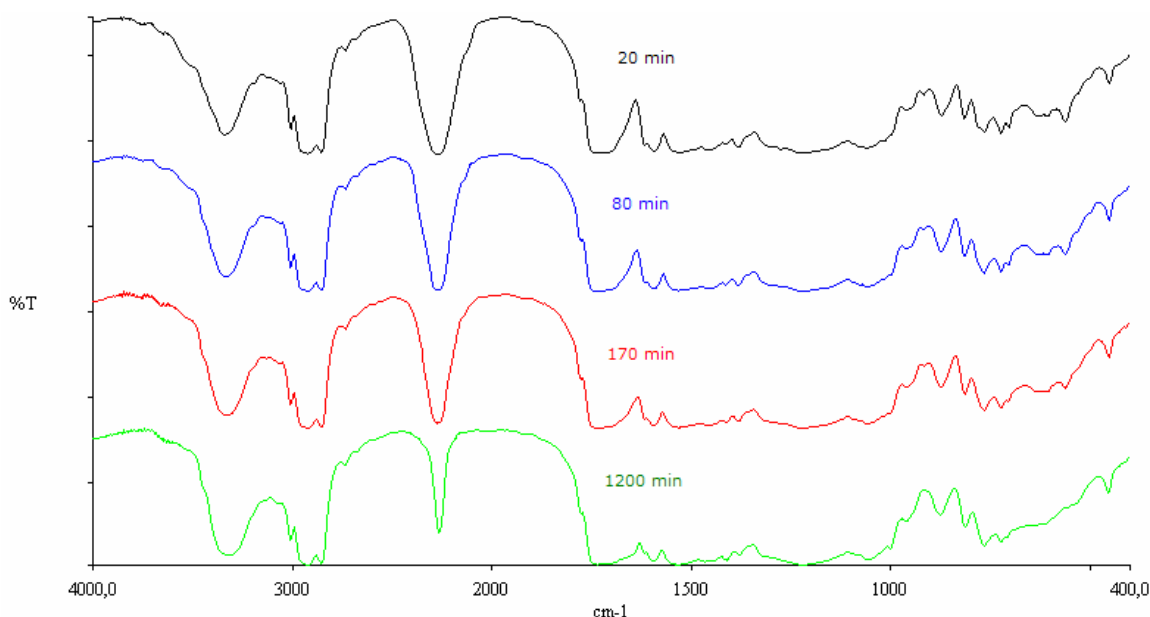
O estreitamento da banda de absorção do grupamento NCO pode ser relacionado com o progresso da reação de cura do adesivo, ou seja, com a conversão dos grupos NCO em grupos uretana durante a cura do adesivo.



**Figura 15: Espectros de FTIR de adesivos de PU obtidos sem catalisador ( $R_A$ ) e com catalisador (PU2-0,8) após 4h de cura**

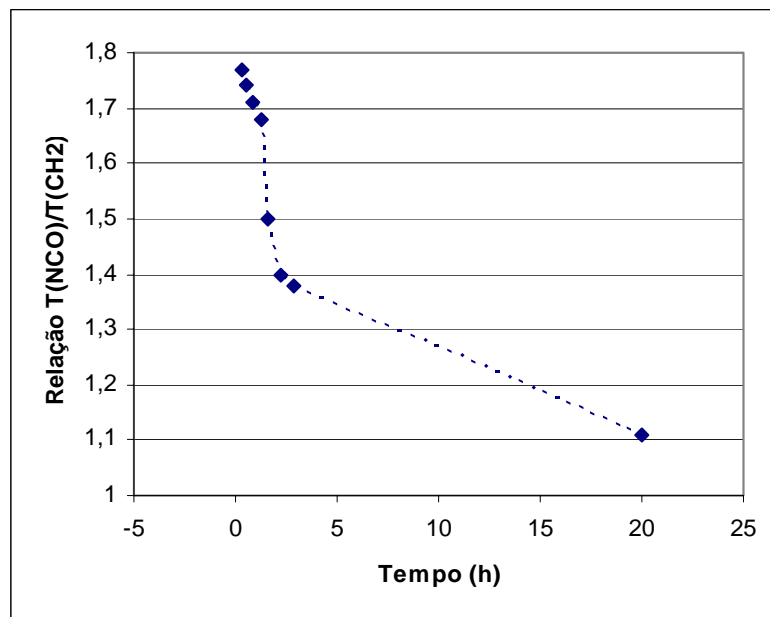
As análises dos espectros de FTIR dos adesivos sem e com catalisadores, aliadas aos resultados de tempo de *tack-free*, foram determinantes para a inclusão da mistura DBTL/TEDA na formulação dos adesivos, de modo que a partir destes dados, somente foram produzidos os adesivos chamados aqui de PU1-0,8 e PU1-1, PU2-0,8 e PU2-1, PU3-0,8 e PU3-1 e PU4-0,8 e PU4-1, com suas respectivas razões molares e quantidades DBTL/TEDA.

A Figura 16 mostra espectros de FTIR do adesivo PU2-1 em diferentes tempos de reação para a verificação do processo de cura, ou seja, após 20, 80, 170 e 1200 min. Observa-se que houve um estreitamento da banda relacionada ao grupamento NCO, juntamente com uma diminuição de 40% da intensidade desta com relação ao espectro relativo ao tempo de 20 min.



**Figura 16: Espectros de FTIR do adesivo PU2-1 em diferentes tempos reacionais (banda de NCO a 2261 cm<sup>-1</sup>)**

A Figura 17 mostra a variação da intensidade da banda a 2261 cm<sup>-1</sup> em função do tempo de reação, entre 20 e 1200 minutos. Esta variação foi calculada pela relação entre a transmitância da banda de NCO e a banda em 2927 cm<sup>-1</sup> referente ao CH<sub>2</sub>, utilizada como padrão interno (41).



**Figura 17: Variação da relação [%T(NCO)/%T(CH<sub>2</sub>)] do espectro de FTIR em função do tempo da reação de cura do adesivo PU2-1**

A Figura 18 mostra espectros de FTIR dos adesivos obtidos com diferentes razões molares NCO/OH e 1% de DBTL com TEDA 1:1. Pela comparação entre os espectros, é possível se observar que os adesivos obtidos com maior razão molar NCO/OH apresentam maiores intensidades da banda equivalente ao NCO não reagido, em  $2261\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, ocorre um aumento na intensidade da banda com o aumento do teor de NCO na formulação (20), indicando que este permanece livre ou não reagido até o tempo da análise que foi de 1 hora. A relação da intensidade da banda de NCO com a banda utilizada como padrão interno também foi calculada para comprovar a presença de maior teor de isocianato livre em razões molares NCO/OH superiores. Assim, na Figura 19 é possível ver o aumento da razão entre a transmitância da banda de NCO e a de CH<sub>2</sub> com o aumento da razão molar NCO/OH nos adesivos de PU.

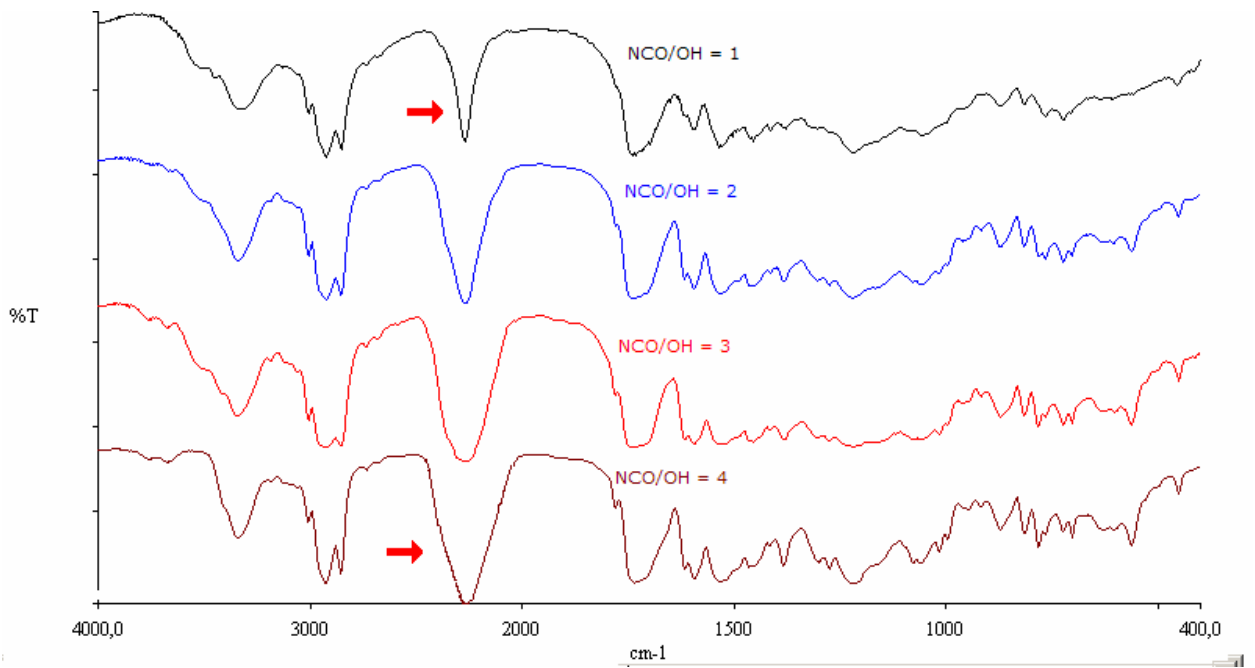


Figura 18: Espectros de FTIR dos adesivos de PU com diferentes razões molares NCO/OH e mistura 1%DBTL-0,18%TEDA (banda de NCO a 2261,3 cm<sup>-1</sup>) após 1h de reação

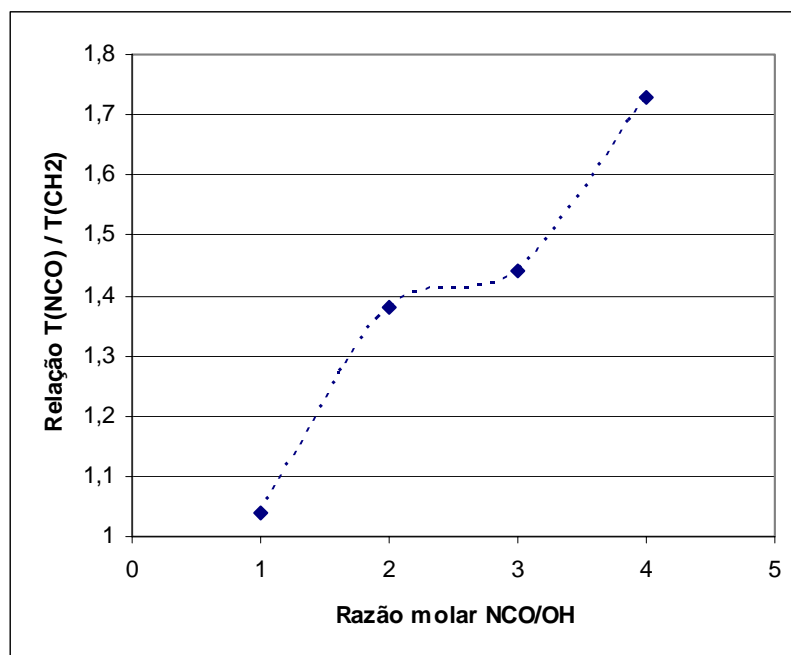


Figura 19: Variação da relação [%T(NCO)/%T(CH<sub>2</sub>)] dos adesivos de PU com diferentes razões molares NCO/OH e mistura 1%DBTL-0,18%TEDA após 1 h de reação de cura

### 5.3 Avaliação térmica dos adesivos

Os adesivos obtidos foram estáveis até temperaturas próximas a 220°C enquanto o adesivo comercial para substrato de madeira apresentou estabilidade térmica até 100°C e a amostra comercial para substrato de espuma foi estável até 80°C, quando iniciou a perda de massa. Os adesivos de PU desenvolvidos apresentaram comportamento térmico similar, independentemente da formulação, com três perdas de massa entre 200 a 600°C. A Figura 20 mostra o termograma de TGA do adesivo PU3-1.

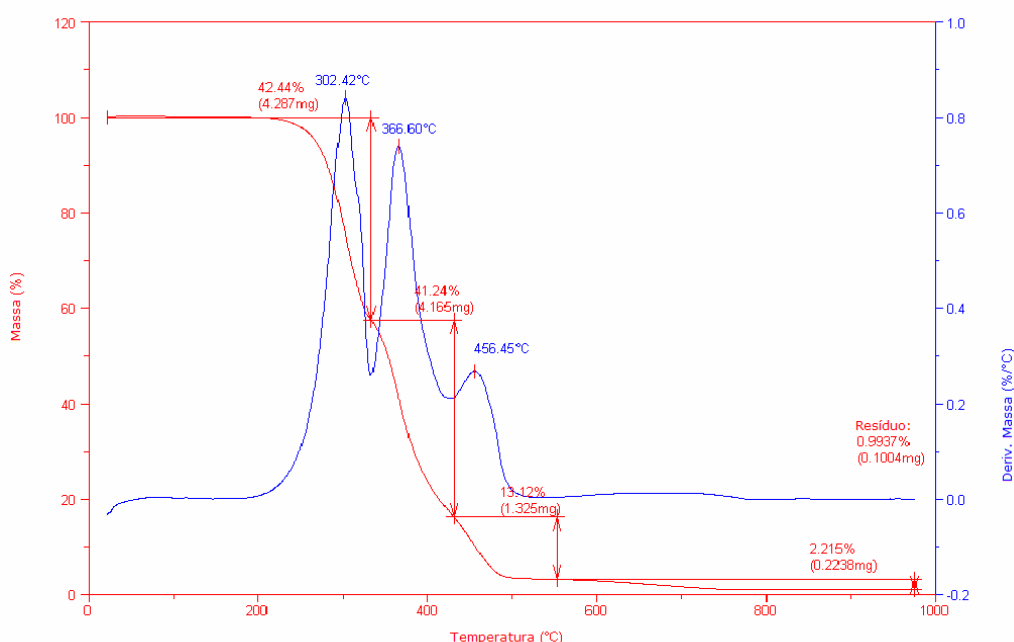


Figura 20: Termograma de TGA do adesivo PU3-1

O primeiro pico na derivada da perda de massa, a aproximadamente 300°C, é devido a voláteis provenientes da quebra de ligações uretanas N-H e C-O, de baixa força de ligação, levando a formação de CO<sub>2</sub>, aminas, CO e aldeídos (16). Já o segundo e terceiro picos são atribuídos à degradação das cadeias do óleo de mamona (42), a 370 e 460°C respectivamente, relacionados a quebra das ligações C-C, C-O, C-H, C=C e C=O, as quais apresentam maior força de ligação. Na Tabela 6 encontram-se os valores de temperatura de decomposição inicial (Td<sub>i</sub>) e final (Td<sub>f</sub>), as temperaturas nos picos da derivada da perda de massa (Td<sub>p</sub>) e os percentuais de perda de massa.



**Tabela 6: Temperaturas e respectivas perdas de massa de adesivos de PU em ensaio de TGA**

Adesivo	T <sub>d1</sub>	T <sub>d<sub>p</sub></sub> (°C)			Perda de massa (%)			T <sub>d<sub>f</sub></sub> (°C)
	(°C)							
PU1-0,8	220	306	366	463	26,5	64,2	6,78	560
PU1-1	240	305	365	452	25,1	63,4	8,4	560
PU2-0,8	230	302	369	470	33,2	56,7	6,8	570
PU2-1	220	301	368	464	32,8	55	7,9	580
PU3-0,8	230	300	367	464	41,3	42,6	13	550
PU3-1	220	302	366	456	42,4	41,2	13,1	580
PU4-0,8	220	295	369	470	42	41,8	13	500
PU4-1	210	299	368	461	43	40	13,5	530

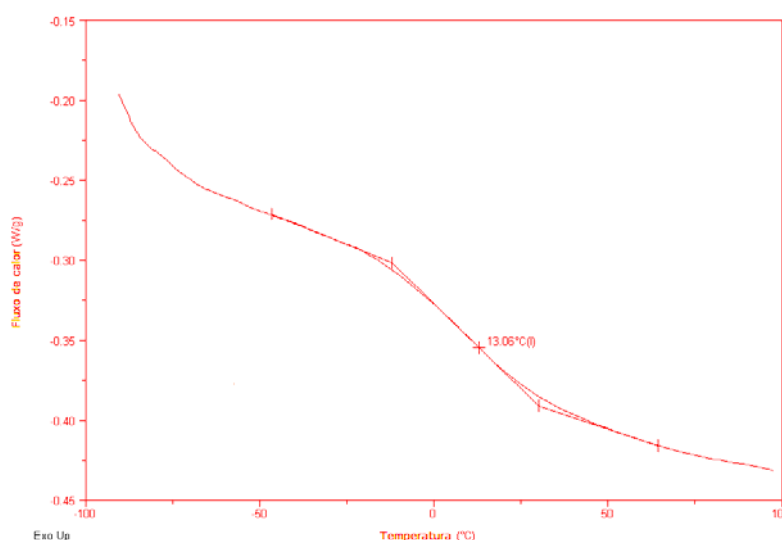
Comparando adesivos com mesmo teor de catalisador e diferentes razões molares NCO/OH, é possível observar que o percentual de perda de massa na primeira derivada, cresce com o aumento da razão molar NCO/OH. As formulações com maiores concentrações de TDI apresentam maior densidade de ligações uretanas que as formulações com menor quantidade de TDI. Comportamento inverso é observado nas perdas de massa da segunda derivada, quando ocorre um decréscimo destes percentuais com o aumento da razão molar NCO/OH.

#### **5.4 Influência do teor de catalisador e NCO/OH na Tg do polímero**

A Tabela 7 mostra os valores de Tg para os adesivos obtidos a partir do termograma de DSC, conforme mostrado na Figura 21 para o adesivo PU2-0,8 que conforme indicado no termograma, apresentou Tg de 13,1°C. O valor da temperatura de transição vítrea (Tg) de um adesivo depende do grau de reticulação de suas cadeias. O aumento da quantidade de isocianato em relação à quantidade de grupos OH do polioliol aumenta a densidade de reticulações e conseqüentemente o valor da Tg do adesivo (34,35,43,44). Assim, como mostra a Tabela 7, com o aumento da relação NCO/OH o adesivo torna-se cada vez mais rígido, o que foi confirmado também pelo teste de dureza dos mesmos (item 5.6).

**Tabela 7: Temperatura de transição vítrea dos adesivos obtidos com razão molar DBTL/TEDA igual a 1:1**

Adesivo	NCO/OH	%DBTL	%TEDA	Temperatura de transição vítrea Tg (°C)
PU1-0,8	1	0,8	0,14	-7,9
PU1-1	1	1,0	0,18	-25,2
PU2-0,8	2	0,8	0,14	13,1
PU2-1	2	1,0	0,18	10,1
PU3-0,8	3	0,8	0,14	67,5
PU3-1	3	1,0	0,18	63,8
PU4-0,8	4	0,8	0,14	70,2
PU4-1	4	1,0	0,18	68,4



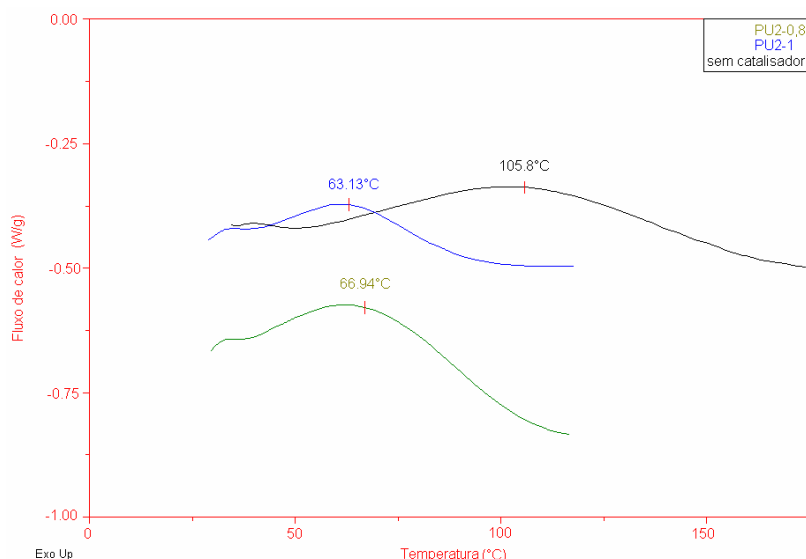
**Figura 21: Termograma de DSC do adesivo PU2-0,8**

A variação do teor de catalisador mostrou influenciar fortemente a Tg do adesivo de PU obtido com razão molar NCO/OH igual a 1, quando a diferença foi de 17°C a mais para o adesivo de teor de catalisador inferior. Em razões molares NCO/OH superiores a 1, esta diferença na quantidade do catalisador não apresentou o mesmo efeito, já que a variação nos valores de Tg foram em torno de 4°C.

### **5.5 Análise da influência do catalisador na cura do adesivo via DSC**

Através de análise de DSC, foi possível também observar a influência dos catalisadores na temperatura máxima de cura do adesivo de PU. A Figura 22 mostra

os termogramas de DSC dos adesivos R<sub>A</sub>, PU2-0,8 e PU2-1, obtidos logo após a mistura dos componentes, os quais diferem entre si pela ausência da mistura DBTL/TEDA e sua presença em quantidades diferentes.



**Figura 22: Termogramas de DSC dos adesivos PU2-0,8, PU2-1 e R<sub>A</sub> (sem catalisador)**

É possível perceber a variação no comportamento de cura do adesivo devido à presença do catalisador e variação da sua concentração. A mistura DBTL/TEDA reduziu em 30 e 40°C a temperatura máxima de cura além de reduzir a faixa de temperatura para a cura completa.

Comparando a velocidade de cura dos adesivos com diferentes quantidades de catalisador, pode ser observado que o aumento da concentração dos catalisadores deslocou a curva para a esquerda devido à redução da temperatura máxima de cura de 66 para 63°C e reduziu a faixa de temperatura para a cura completa. Estes resultados comprovam a aceleração do tempo de cura, já observado pelas análises de FTIR (item 5.2) e pelo teste de tempo de tack-free (item 5.5).

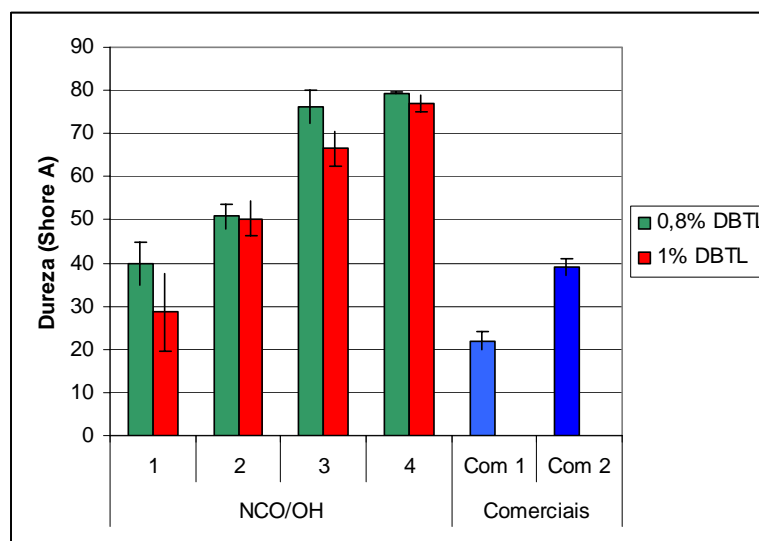
### **5.6 Avaliação da razão molar NCO/OH na dureza dos adesivos**

Os valores de dureza Shore A dos adesivos obtidos e dos adesivos comerciais utilizados estão na Tabela 8 e a Figura 23 mostra a variação desta em função da razão molar NCO/OH. A dureza dos adesivos aumenta com o aumento da razão molar, uma vez que altos teores de NCO levam a uma maior densidade de reticulações o que torna o adesivo mais rígido (45).

**Tabela 8: Valores de dureza Shore A dos adesivos de PU**

Reação	NCO/OH	%DBTL	%TEDA	Dureza Shore A
PU1-0,8	1	0,8	0,14	40 ( $\pm 5$ )
PU1-1	1	1	0,18	30 ( $\pm 2$ )
PU2-0,8	2	0,8	0,14	51 ( $\pm 3$ )
PU2-1	2	1	0,18	50 ( $\pm 4$ )
PU3-0,8	3	0,8	0,14	76 ( $\pm 4$ )
PU3-1	3	1	0,18	66 ( $\pm 4$ )
PU4-0,8	4	0,8	0,14	79 ( $\pm 0$ )
PU4-1	4	1	0,18	77 ( $\pm 2$ )
Com 1*				22 ( $\pm 2$ )
Com 2				39 ( $\pm 2$ )

\*Amostra com presença de muitas irregularidades e excesso de bolhas.



**Figura 23: Variação da dureza dos adesivos de PU em função da razão molar NCO/OH com diferentes concentrações de catalisador 30 dias após a cura**

Os adesivos de PU de igual razão molar e diferentes quantidades de catalisador apresentaram diferentes graus de dureza. Um maior teor de catalisador no adesivo provocou um decréscimo na dureza. Reações secundárias de grupos isocianatos residuais com umidade do ar e com grupamentos uréia e uretano levam à formação de biuretos e alofanatos (34), contribuindo para o aumento da dureza através de maior número de ligações cruzadas. Este acréscimo da dureza pode ser explicado por duas hipóteses: A primeira devido aos adesivos produzidos com

menor teor de catalisador levarem mais tempo para a cura completa, de modo que possuem mais tempo de exposição ao ar, dando oportunidade de maior ocorrência de formação de reações secundárias, ao mesmo tempo em que as estruturas celulares tornam-se menores e mais fracas. A segunda hipótese é devido ao aumento da quantidade de catalisador favorecer a formação de bolhas na estrutura, de modo que o adesivo passa a ser menos duro.

Os resultados dos testes de dureza confirmam os valores de  $T_g$  obtidos a partir das análises de DSC, onde pode-se observar que existe uma correlação entre a dureza, a razão molar NCO/OH e teor de catalisador utilizados nos adesivos. Assim, quanto maior a razão molar NCO/OH e menor o teor de catalisador, mais rígido é o adesivo.

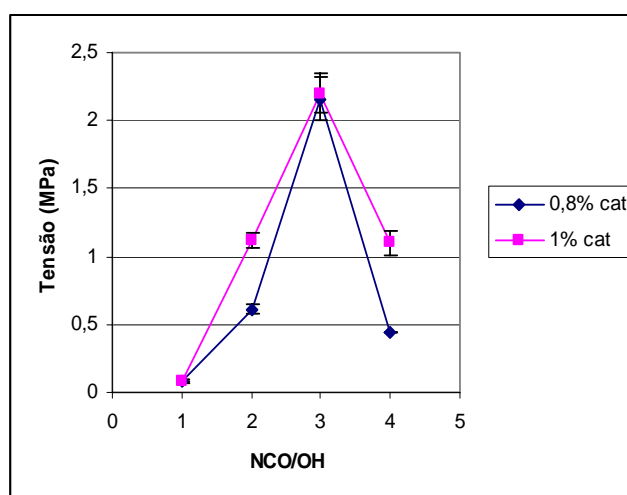
### **5.7 Avaliação da resistência mecânica dos adesivos**

Os ensaios de tração foram realizados 40 dias após a cura nos adesivos preparados com as 4 diferentes razões molares NCO/OH e os 2 teores da mistura de catalisadores DBTL/TEDA.

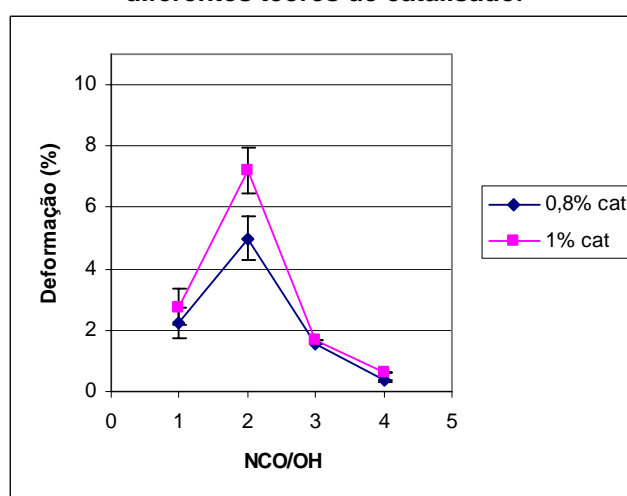
A Tabela 9 e as Figuras 24 e 25 mostram a variação da tensão de ruptura e deformação na ruptura em função da razão molar NCO/OH. É possível observar que há um aumento da resistência do adesivo obtido com a razão molar NCO/OH até 3, a partir do qual esta diminui. Este comportamento é uma consequência do grau de reticulação ou ligações cruzadas entre as cadeias (46). Entretanto, quando a razão NCO/OH ultrapassa 3, a queda no valor de tensão se deve ao fato do adesivo passar a apresentar comportamento frágil ou quebradiço devido ao alto grau de reticulação pelo excesso de grupamentos NCO, assim como a presença de microbolhas que agem como pontos de concentração de tensão, dando início a falha, com propagação até o rompimento do material. Com relação à deformação, é possível observar que esta aumenta até uma razão NCO/OH igual a 2, a partir da qual o adesivo torna-se mais rígido e portanto, sofre menor deformação. Os adesivos de razão molar NCO/OH igual a 2 apresentaram-se mais flexíveis, sofrendo deformações bastante superiores aos outros adesivos. Os valores de deformação decresceram com o aumento da fragilidade dos compostos.

**Tabela 9: Valores de tensão de ruptura, deformação e módulo de elasticidade dos adesivos de PU**

Adesivo	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação (%)	Módulo (MPa)
PU1-0,8	0,0797 ( $\pm 0,008$ )	2,22 ( $\pm 0,50$ )	0,04 ( $\pm 0,005$ )
PU1-1	0,0831 ( $\pm 0,012$ )	2,75 ( $\pm 0,60$ )	0,04 ( $\pm 0,006$ )
PU2-0,8	0,6104 ( $\pm 0,04$ )	5,00 ( $\pm 0,70$ )	0,13 ( $\pm 0,018$ )
PU2-1	1,1160 ( $\pm 0,05$ )	7,22 ( $\pm 0,75$ )	0,14 ( $\pm 0,02$ )
PU3-0,8	2,1601 ( $\pm 0,16$ )	1,54 ( $\pm 0$ )	1,40 ( $\pm 0,11$ )
PU3-1	2,1978 ( $\pm 0,15$ )	1,67 ( $\pm 0$ )	1,32 ( $\pm 0,08$ )
PU4-0,8	0,4451 ( $\pm 0,001$ )	0,35 ( $\pm 0,04$ )	2,04 ( $\pm 0,08$ )
PU4-1	1,1022 ( $\pm 0,09$ )	0,64 ( $\pm 0$ )	1,78 ( $\pm 0,09$ )



**Figura 24: Variação dos valores de tensão de ruptura em função da razão molar NCO/OH com diferentes teores de catalisador**



**Figura 25: Variação da deformação em função da razão molar NCO/OH com diferentes teores de catalisador**

Na Figura 26 é possível visualizar o aumento do módulo elástico em função da razão molar NCO/OH. Observa-se quando a razão molar NCO/OH aumenta de 2 para 3, há um acréscimo 66% no valor do módulo, isto pode ser devido ao aumento da densidade de reticulações (47) o que torna o material mais rígido.

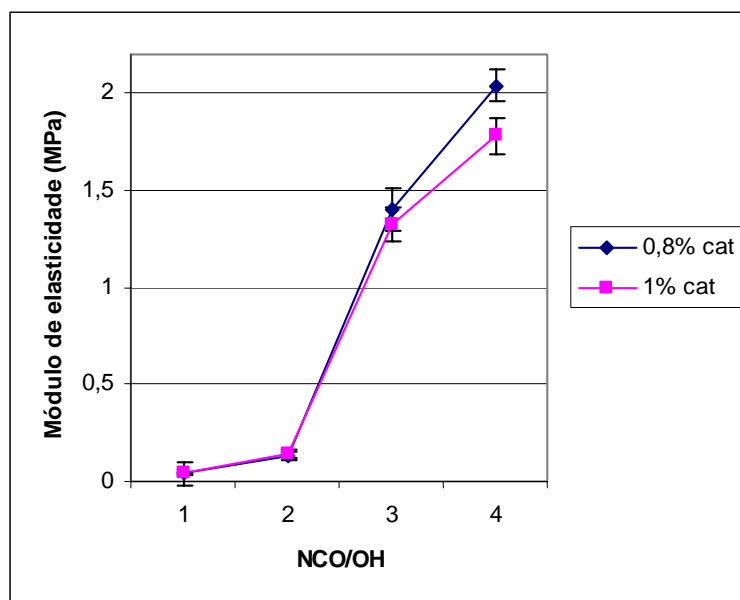


Figura 26: Variação do módulo de elasticidade com a razão molar NCO/OH

O aumento da concentração de catalisador no adesivo provocou uma leve diminuição do módulo, nas formulações com razão molar NCO/OH iguais a 3 e 4. Estes resultados confirmam os valores de dureza e Tg obtidos, nos quais pode-se constatar que as formulações com quantidade inferior de DBTL/TEDA são mais rígidas.

### **5.8 Avaliação do poder adesivo das poliuretanas sintetizadas**

Os adesivos com razão molar NCO/OH igual a 4 (PU4) após a cura, apresentaram-se muito rígidos e devido a maior concentração de grupos NCO houve produção de muitas bolhas neste. Assim, estes não foram avaliados na colagem de corpos de prova, e conseqüentemente não foram submetidos aos ensaios de resistência ao descascamento e tensão de cisalhamento.

O poder de adesão dos compostos sintetizados foi avaliado em substrato de madeira e de espuma.

### 5.8.1 Poder de adesão em substrato de espuma

Os resultados de resistência ao descascamento (*Peel test*) dos adesivos obtidos e da amostra de adesivo Com 1 estão indicados na Tabela 10.

**Tabela 10: Valores de resistência ao descascamento dos adesivos obtidos e da amostra Com 1 em função do tempo de cura**

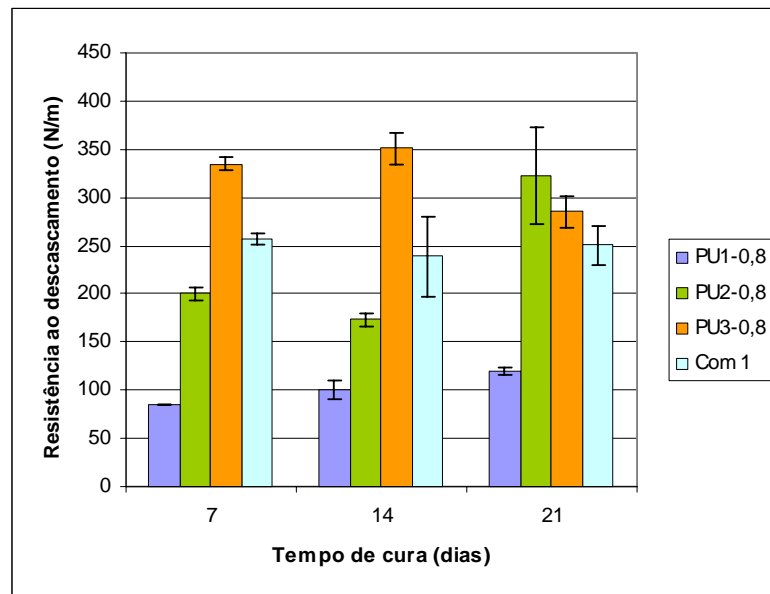
Reação	NCO/OH	% DBTL	% TEDA	Tempo de cura (dias)	Resistência ao descascamento (N/m)
PU1-0,8	1	0,8	0,14	7	85,2 (± 0)
				14	100,2 (± 9,5)
				21	120,1 (± 3,4)
PU1-1	1	1,0	0,18	7	128,2 (± 9)
				14	220,5 (± 34)
				21	321,2 (± 8)
PU2-0,8	2	0,8	0,14	7	200 (± 7)
				14	173,1 (± 7)
				21	321,9 (± 50)
PU2-1	2	1,0	0,18	7	166,47 (± 28)
				14	173,79 (± 26)
				21	262,12 (± 10)
PU3-0,8	3	0,8	0,14	7	334,52 (± 6,5)
				14	350,8 (± 17,7)
				21	285,18 (± 17)
PU3-1	3	1,0	0,18	7	330,6 (± 13)
				14	420,4 (± 0)
				21	306,6 (± 14)
Com 1				7	256,8 (± 6,7)
				14	239,0 (± 41)
				21	250,2 (± 21)

Todos os adesivos de PU foram obtidos com TEDA em razão molar 1:1 com relação ao DBTL.

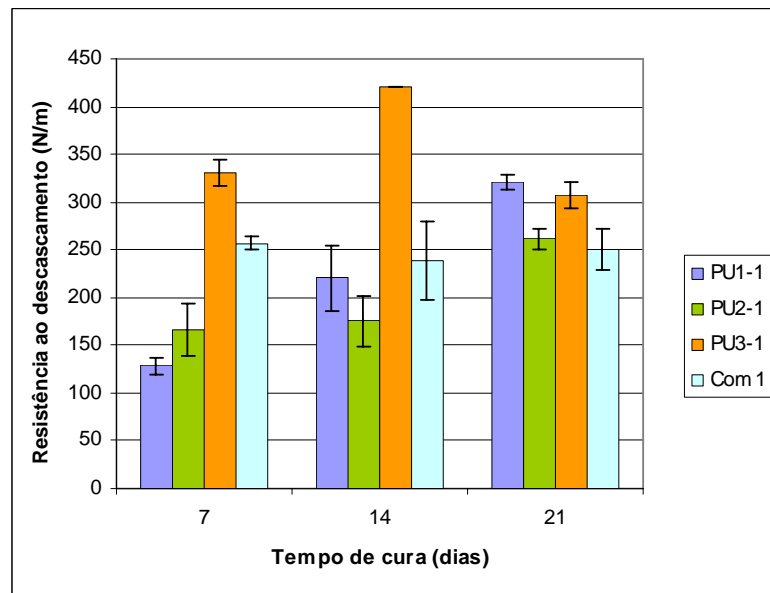


As Figuras 27a e b mostram a variação da resistência ao descascamento de adesivos com mesmas quantidades de DBTL/TEDA para três diferentes razões molares NCO/OH nos diferentes tempos de cura testados, indicados pela norma, e a comparação com os valores obtidos com o adesivo comercial. Pode-se perceber que em geral, a resistência ao descascamento aumenta com o aumento da razão molar NCO/OH. Isso ocorre devido a maior densidade de reticulações no adesivo com o aumento da razão NCO/OH favorecida pelo excesso de isocianato (48).

Relacionando os resultados de resistência ao descascamento com a razão molar NCO/OH, observa-se na Figura 27a, que o adesivo PU3-0,8 apresentou após três semanas de cura, valor de resistência ao descascamento inferior ao adesivo PU2-0,8. Este decréscimo pode ter ocorrido devido ao aumento da rigidez do material pelo excesso de reticulações (16) que acabam comprometendo a resistência ao descascamento. O mesmo comportamento pode ser visto na Figura 27b, onde o adesivo PU3-1 na terceira semana de teste apresentou menor resistência ao descascamento que o adesivo PU1-1. Ainda na Figura 27b, observa-se que o valor da resistência ao descascamento na segunda e terceira semanas de cura do adesivo PU2-1, não foi superior ao PU1-1 conforme esperado devido a erro experimental na aplicação do adesivo no corpo de prova de espuma.



(a)



(b)

**Figura 27: Variação da resistência ao descascamento em função do tempo de cura dos adesivos de PU com (a) 0,8 %-0,14% e (b) 1%-0,18% de DBTL-TEDA**

Com relação ao tempo de cura, os adesivos PU1-0,8 e PU1-1 apresentaram melhora na resistência ao descascamento. O adesivo PU1-1 além de apresentar maior resistência que o PU1-0,8 em todos os testes, teve um acréscimo na terceira semana de ensaio de aproximadamente 70% na sua resistência ao descascamento, indicando que a reação de cura esteve em curso durante este período e só então mostrando-se mais eficiente que o adesivo comercial.

O adesivo PU2-0,8 não seguiu o comportamento esperado com o tempo de cura, pois apresentou uma resistência ao descascamento 13% menor na segunda

semana de teste. Este resultado pode ser atribuído a erros experimentais como irregularidades na aplicação do adesivo, formação de bolhas, presença de impurezas, como pó, gordura e umidade no substrato, irregularidade da superfície e o fato de que os corpos de prova de PU2-0,8 utilizados nos testes da primeira semana terem recebido maiores quantidades de adesivo, o que mostra a influência deste fator no desempenho do material. No entanto, sua resistência ao descascamento foi aproximadamente 86% superior na terceira semana, indicando a cura do adesivo após este tempo e mostrando-se mais eficiente que o adesivo comercial, com valor de resistência ao descascamento 28% maior que este.

A quantidade média de adesivo utilizada em cada grupo de 5 corpos de prova de espuma ensaiados a cada semana de reação de cura pode ser visualizada na Tabela 11. Através destes dados, é possível observar que os resultados de resistência ao descascamento sofreram maior influência durante os primeiros 14 dias de cura, como no caso do decréscimo deste valor da primeira para a segunda semana do adesivo PU2-0,8; e na diferença de valores de resistência na segunda semana de ensaio entre PU2-1 e PU1-1. Após este período, mesmo com quantidade inferior de adesivo, os resultados pareceram não sofrer influência desta, como em PU1-0,8 que teve quantidade bem inferior aplicada nos corpos ensaiados após 21 dias, sem, no entanto, apresentar redução nos valores de resistência ao descascamento, bem como PU2-0,8 no mesmo período. Esta observação pode ser indicativa da cura do material após a terceira semana.

**Tabela 11: Quantidades médias de adesivo aplicado nos corpos de prova de espuma para ensaio de descascamento**

Adesivo	Massa média de adesivo aplicado (g)		
	1ª semana	2ª semana	3ª semana
PU1-0,8	0,66	0,56	0,53
PU1-1	0,96	0,85	0,86
PU2-0,8	0,90	0,83	0,71
PU2-1	0,90	0,77	0,68
PU3-0,8	0,87	0,69	0,69
PU3-1	0,72	0,63	0,55

A resistência ao descascamento dos adesivos PU3-0,8 e PU3-1 após a segunda semana, aumentou 5% e 27% respectivamente com relação aos valores após 7 dias de colagem dos corpos de prova. No entanto, na terceira semana houve um decréscimo da resistência de 19% e 27% respectivamente que pode ser devido ao aumento da rigidez do material ao longo do processo de cura devido a maior densidade de reticulações após a terceira semana (16), o que fragiliza o material.

Comparando os resultados de resistência ao descascamento dos adesivos desenvolvidos neste trabalho com os resultados do adesivo comercial, pode-se perceber que após 21 dias de colagem, todos os adesivos desenvolvidos, exceto o PU1-0,8, apresentaram maior resistência que o comercial, entretanto, somente a formulação com razão molar NCO/OH igual a 3 mostrou-se mais eficiente durante todo o período de acompanhamento.

Com relação à influência do teor de catalisador na resistência ao descascamento para os adesivos de PU obtidos percebe-se que a resistência do adesivo PU1 com maior teor de catalisador foi bastante superior que o adesivo obtido com menor teor de catalisador para o mesmo tempo de teste. Isto comprova que o catalisador cumpre seu papel de acelerar a reação de cura (41), resultando em valores superiores de resistência ao descascamento quando em maior teor no adesivo.

Comportamento semelhante foi verificado para adesivos PU3. Estes também apresentaram valores de resistência ao descascamento superiores para formulações com maior teor de catalisador na segunda e terceira semanas após a colagem, porém em menor magnitude que os adesivos PU1.

Os adesivos com razão molar NCO/OH igual a 2 apresentaram comportamento diferente dos outros adesivos com relação à influência do teor de catalisador na resistência ao descascamento que pode ser justificado por erros experimentais na aplicação da camada adesiva no substrato.

Na Tabela 12 pode ser vista a variação percentual dos valores de resistência ao descascamento com o aumento do teor de catalisador. Observa-se um acréscimo da resistência com o aumento da concentração do catalisador e o tempo de cura, sendo mais intenso nos adesivos PU1-0,8 e PU1-1, indicando que para a razão molar NCO/OH igual a 1, a cinética de cura deste adesivos é mais lenta, porém eficiente. A baixa viscosidade deste adesivo comparada aos outros pode influenciar na quantidade de adesivo usada.

**Tabela 12: Variação percentual dos valores de resistência ao descascamento entre os adesivos de PU com o aumento do teor de catalisador**

Adesivo	NCO/OH	%DBTL	%TEDA	Variação percentual		
				1ª semana	2ª semana	3ª semana
PU1-0,8	1	0,8	0,14	50,5	120,1	167,5
PU1-1	1	1	0,18			
PU2-0,8	2	0,8	0,14	-16,7	1,2	-18,6
PU2-1	2	1	0,18			
PU3-0,8	3	0,8	0,14	-1,16	19,8	7,5
PU3-1	3	1	0,18			

### 5.8.2 Poder de adesão em substrato de madeira

Os valores de tensão de cisalhamento na avaliação dos adesivos em corpos de prova de madeira comparativamente ao adesivo Com 2 estão na Tabela 13.

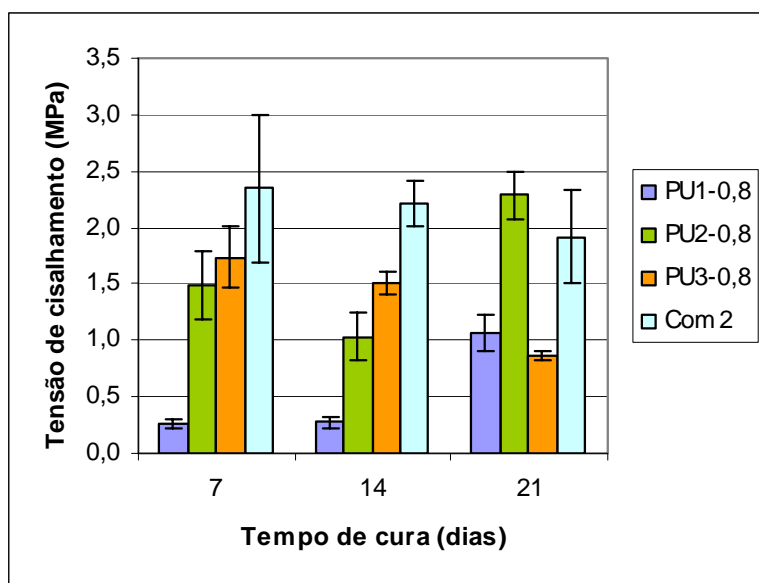
**Tabela 13: Resultados dos ensaios de resistência ao cisalhamento dos adesivos obtidos e amostra Com 2 em substrato de madeira**

Reação	NCO/OH	% DBTL	% TEDA	Tempo de cura (dias)	Tensão de cisalhamento (MPa)
PU1-0,8	1	0,8	0,14	7	0,26 ( $\pm 0,03$ )
				14	0,28 ( $\pm 0,04$ )
				21	1,06 ( $\pm 0,16$ )
PU1-1	1	1,0	0,18	7	0,89 ( $\pm 0,16$ )
				14	1,46 ( $\pm 0,01$ )
				21	1,46 ( $\pm 0,17$ )
PU2-0,8	2	0,8	0,14	7	1,49 ( $\pm 0,30$ )
				14	1,03 ( $\pm 0,21$ )
				21	2,28 ( $\pm 0,22$ )
PU2-1	2	1,0	0,18	7	1,37 ( $\pm 0,30$ )
				14	1,99 ( $\pm 0,50$ )
				21	2,05 ( $\pm 0,38$ )
PU3-0,8	3	0,8	0,14	7	1,73 ( $\pm 0,27$ )
				14	1,50 ( $\pm 0,10$ )
				21	0,87 ( $\pm 0,04$ )
PU3-1	3	1,0	0,18	7	1,65 ( $\pm 0,10$ )
				14	1,81 ( $\pm 0,06$ )
				21	1,81 ( $\pm 0,23$ )
Com 2				7	2,34 ( $\pm 0,66$ )
				14	2,21 ( $\pm 0,20$ )
				21	1,92 ( $\pm 0,41$ )

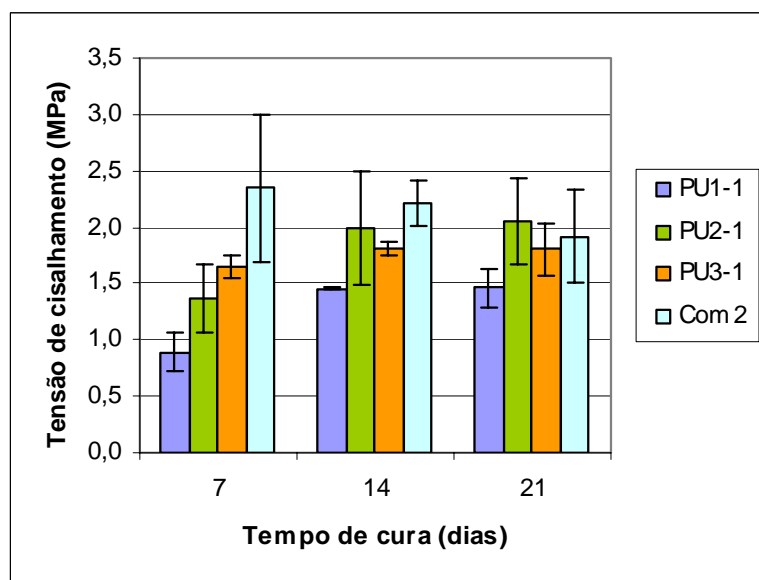
Todos os adesivos de PU foram obtidos com TEDA em razão molar 1:1 com relação ao DBTL.

As Figuras 28a e b mostram a variação da tensão de cisalhamento obtida no ensaio de tração dos corpos de prova de madeira unidos pelos adesivos de PU desenvolvidos, nos diferentes tempos de cura e quantidades de DBTL/TEDA, além de comparar estes valores com os de um adesivo comercial.

Observa-se que a tensão de cisalhamento aumenta até uma razão molar NCO/OH igual a 2 devido ao aumento da densidade de reticulações favorecido pelo excesso de NCO (48, 49). No entanto, os adesivos com razão molar NCO/OH igual a 3, apresentaram valores inferiores de tensão de cisalhamento em parte dos ensaios. Somani e colaboradores (16) obtiveram resultados semelhantes no que diz respeito ao aumento da tensão de cisalhamento com o aumento da razão molar NCO/OH. Ao atingir determinada razão, a tensão de cisalhamento passa a decrescer, pois o material torna-se muito rígido devido à maior densidade de reticulações, comprometendo as propriedades adesivas (50).



(a)



(b)

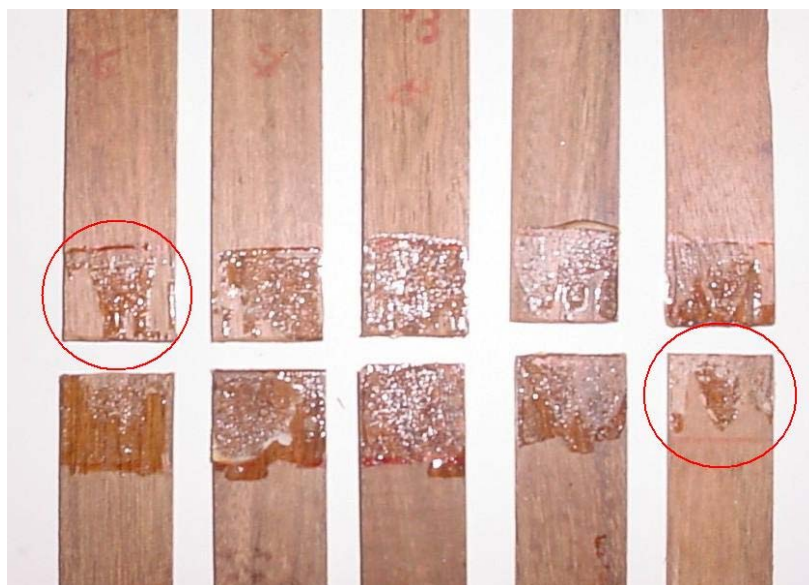
Figura 28: Variação da resistência ao cisalhamento em função do tempo de cura dos adesivos de PU com (a) 0,8 %-0,14% e (b) 1%-0,18% de DBTL-TEDA

Com relação à variação dos resultados de tensão de cisalhamento com o tempo de cura dos adesivos obtidos, somente o adesivo PU1-0,8 apresentou melhora significativa na tensão de cisalhamento após a terceira semana do teste, quando este valor aumentou em torno de 280%. Esse fato indica que na segunda semana o processo de cura ainda estava em curso. O adesivo PU1-1 obteve um aumento considerável na segunda semana, porém, na comparação com o adesivo comercial, mostrou-se pouco eficiente.

O adesivo PU2-0,8 teve um decréscimo de 31% na tensão de cisalhamento na segunda semana de teste após a colagem. Este decréscimo pode ser atribuído à distribuição inadequada da camada de adesivo em corpos de prova testados na segunda semana de colagem como pode ser observado nas regiões destacadas na Figura 29 que mostra a fotografia dos corpos de prova após o ensaio de cisalhamento. Para o adesivo PU2-1, a variação na tensão de cisalhamento foi mais significativa na segunda semana após a colagem quando houve um aumento de aproximadamente 45% no valor. Na terceira semana de cura, o aumento da tensão de cisalhamento foi de apenas 2,7%, indicando que o adesivo curou.

Os resultados comparativos mostram que os valores de resistência ao cisalhamento dos adesivos PU2-0,8 e PU2-1, determinados na terceira semana, independente da quantidade de catalisador, são equivalentes aos do adesivo comercial, o qual teve uma diminuição na tensão de cisalhamento em torno de 18% ao longo das três semanas de avaliação.

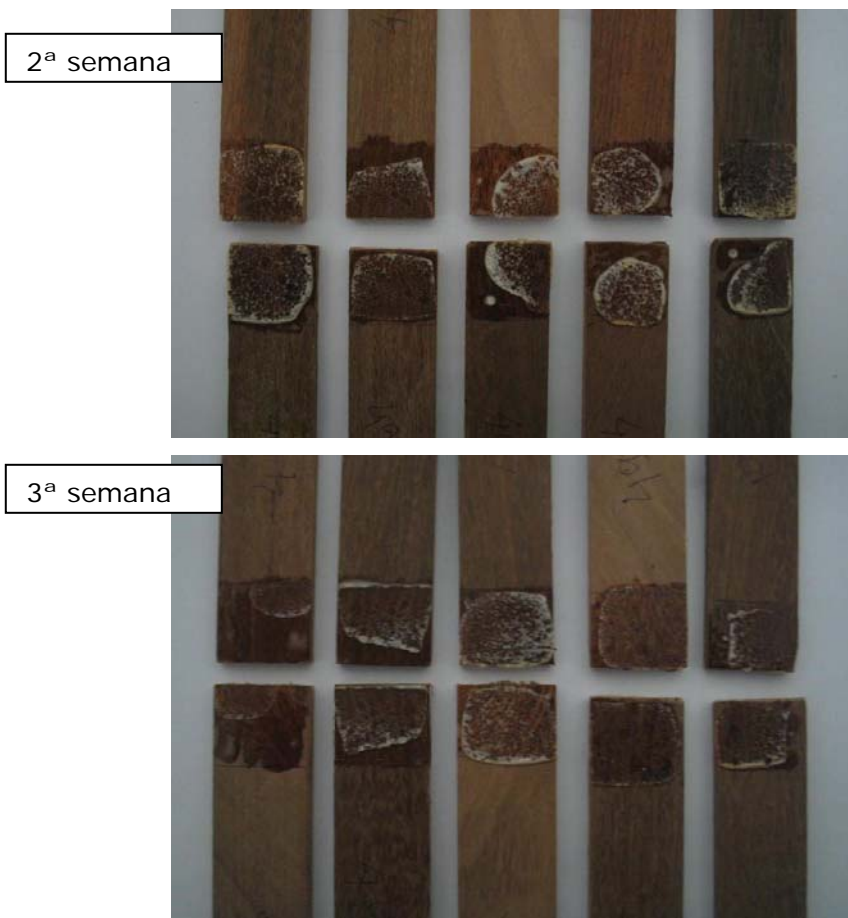




**Figura 29: Fotografia dos corpos de prova colados com PU2-0,8, após teste de cisalhamento na segunda semana de cura**

O adesivo PU3-0,8 apresentou um decréscimo no valor na tensão de cisalhamento com o tempo de cura, apresentando uma redução de 13% na segunda semana e de 42% na terceira semana.

Dois aspectos podem justificar esse comportamento; um deles diz respeito à maior formação de reticulações pelo excesso de grupos NCO que reagem com umidade do ar e grupamentos uretano (16), e tendo a formulação menor conteúdo de catalisador, os grupos NCO possuem mais tempo para estas reações, tornando o material mais quebradiço. O outro aspecto está relacionado à uniformidade da camada de adesivo sobre o substrato. Na Figura 30 é possível perceber que em alguns corpos de prova testados após a segunda e terceira semana de colagem, ocorreram pontos de maior acúmulo de adesivo onde pareceu ocorrer expansão da espuma, gerando fragilidade da colagem.



**Figura 30: Fotografias dos corpos de prova colados com PU3-0,8, após teste de cisalhamento na segunda e na terceira semana de cura**

Com relação à influência do teor de catalisador nos valores de tensão de cisalhamento, para os adesivos de PU obtidos, o adesivo PU1-1 apresentou valores de tensão de cisalhamento superiores ao adesivo PU1-0,8. Estes dados comprovam a discussão do aumento da tensão de cisalhamento com o tempo de teste após a colagem, indicando que para os adesivos com razão molar NCO/OH igual a 1 e menor quantidade de catalisadores, é necessário maior tempo até que a cura do material ocorra.

No caso dos adesivos com razões molares NCO/OH igual a 2 e 3, a influência do catalisador foi pouco óbvia nos resultados dos ensaios de cisalhamento. Entre os adesivos de razão molar NCO/OH 2, a formulação de menor teor de catalisador apresentou resultados superiores na primeira e terceira semanas de teste após a colagem. No entanto, na segunda semana, se verificou um resultado 94% inferior. Os resultados de tensão de cisalhamento combinado com os de

resistência ao descascamento, mostram que o adesivo de razão molar NCO/OH igual a 2, teve melhor desempenho em ambos substratos quando utilizado com a menor quantidade de catalisador

Para os adesivos PU3-0,8 e PU3-1, os valores de tensão de cisalhamento foram superiores nas formulações de maior teor de catalisador nas segunda e terceira semanas. A variação percentual dos valores de tensão de cisalhamento com o aumento da quantidade de catalisador, para os corpos de prova ensaiados após o mesmo período de colagem, está indicada na Tabela 14.

**Tabela 14: Variação percentual dos valores de tensão de cisalhamento entre os adesivos de PU com o aumento do teor de catalisador**

Adesivo	NCO/OH	%DBTL	%TEDA	Variação percentual		
				1ª semana	2ª semana	3ª semana
PU1-0,8	1	0,8	0,14			
PU1-1	1	1	0,18	240	429	9,3
PU2-0,8	2	0,8	0,14			
PU2-1	2	1	0,18	-8,05	94	-10,4
PU3-0,8	3	0,8	0,14			
PU3-1	3	1	0,18	-4,6	20	107

### **5.9 Avaliação dos tipos de fratura dos adesivos**

Pela análise dos corpos de prova ensaiados é possível identificar o tipo de fratura ocorrida em ensaio mecânico do adesivo nos diferentes substratos.

Na falha adesiva, todo o adesivo aplicado no substrato permanece em uma das superfícies, indicando que a ruptura ocorreu na interface adesivo-substrato. A falha coesiva ocorre quando a separação acontece na camada de adesivo, de modo que este permanece na superfície de ambos os substratos após a separação (51). Na análise dos corpos de prova de espuma, foi possível observar falha adesiva, ruptura da espuma sem a ocorrência de separação da interface adesivo-substrato,

confirmando a eficiência do adesivo, e falhas combinadas. As Figuras 31-33 ilustram estas observações nas quais são mostradas fotografias dos corpos de prova após o ensaio de resistência ao descascamento.



**Figura 31: Fotografia após ensaio de descascamento de corpo de prova de espuma (unido por adesivo PU1-0,8) com falha adesiva**

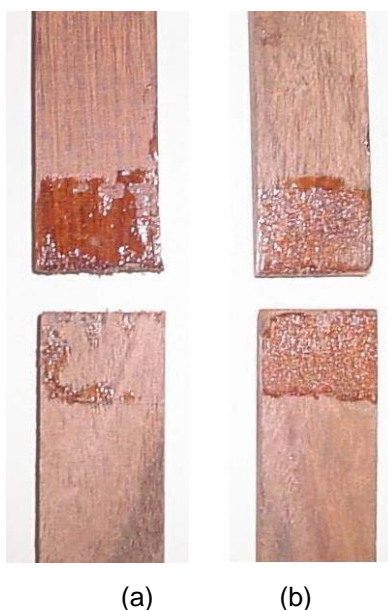


**Figura 32: Fotografia do corpo de prova após ensaio de descascamento com ruptura da espuma**



**Figura 33: Fotografia do corpo de prova de espuma com situação mista de falha adesiva e ruptura do material após ensaio de descascamento**

Nos corpos de prova de madeira, é possível verificar tanto falha adesiva quanto coesiva. A Figura 34 ilustra os tipos de falha adesiva, como em (a) e coesiva, como em (b), independente da razão molar NCO/OH do adesivo.



**Figura 34: Fotografia de corpos de prova de madeira com falha adesiva (a) e falha coesiva (b) após ensaio de cisalhamento**

A formulação do adesivo não mostrou influenciar diretamente o tipo de falha sofrida pelo adesivo nos ensaios de resistência ao descascamento e de cisalhamento, de forma que todas as formulações apresentaram os mesmos tipos de falha.

## 6 Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um adesivo de poliuretano à base de óleo de mamona, bi-componente, livre de solvente. Os adesivos quando avaliados em substrato de espuma ou madeira apresentaram propriedades dependentes de sua formulação. O uso combinado dos catalisadores DBTL e TEDA diminuiu o tempo de *tack-free* e o tempo de reação de cura.

Com relação aos testes em substrato de espuma e de madeira, os ensaios de resistência ao descascamento e cisalhamento, mostraram que a adesividade, em geral, aumenta com o acréscimo da razão molar devido a um maior número de grupamentos NCO que facilitam as reticulações. No entanto, maiores densidades de reticulação podem prejudicar o desempenho do material quando atingem valores muito altos, devido à fragilização do adesivo.

O tempo de cura do adesivo após a colagem dos corpos de prova mostrou influenciar as propriedades adesivas, de forma que para adesivos com razões molares 1 e 2, os valores de tensão de cisalhamento e resistência ao descascamento aumentaram com o passar das semanas. Estes resultados indicam que a reação de cura esteve em curso durante as 3 semanas.

Nos ensaios de resistência ao descascamento, pode-se perceber que aos 21 dias após a colagem dos corpos de prova de espuma, todos os adesivos obtidos (exceto PU1-0,8) apresentaram maior resistência que o adesivo Com 1, entretanto, somente a formulação com razão molar NCO/OH igual a 3 foi mais eficiente em todos os ensaios de resistência ao descascamento independente do tempo de colagem.

Comparando-se os resultados de resistência ao cisalhamento dos adesivos de PU e o adesivo comercial (Com 2) em corpos de prova de madeira, verifica-se que após a terceira semana, somente os adesivos PU2-0,8 e PU2-1 são equivalentes ao adesivo comercial. A combinação dos valores de tensão de cisalhamento e resistência ao descascamento, mostra que o adesivo de razão molar

NCO/OH igual a 2, teve melhor desempenho em ambos substratos quando utilizado com a menor quantidade de catalisador.

Os adesivos sintetizados com menor concentração de catalisador apresentaram valores de dureza superiores aos adesivos com maior teor de DBTL/TEDA. Esse resultado pôde ser confirmado pelas análises de DSC que indicaram um aumento na Tg com a redução de catalisador e pelos valores de módulo de elasticidade dos filmes adesivos. Este fato pode ser devido aos adesivos produzidos com menor teor de catalisador levarem mais tempo para a cura completa, de modo que possuem mais tempo de exposição ao ar, dando oportunidade de maior ocorrência de formação de reações secundárias e suas estruturas celulares tornam-se menores e mais fracas. Ou também pelo favorecimento da formação de bolhas pelo aumento da concentração dos catalisadores, de modo que o adesivo passa a ser menos resistente.

Com relação à deformação, é possível observar que esta aumenta até razão NCO/OH igual a 2, a partir da qual o adesivo torna-se mais rígido e portanto, sofre menor deformação. Os adesivos de razão molar NCO/OH igual a 2 apresentaram-se mais flexíveis, sofrendo deformações bastante superiores aos outros adesivos.

A formulação do adesivo não mostrou influenciar diretamente o tipo de fratura sofrida uma vez que todas as formulações apresentaram falhas mistas, adesiva e coesiva.

Através do controle da razão molar NCO/OH é possível modificar a flexibilidade dos adesivos e adaptá-los para aplicação em diferentes tipos de substratos.

## **7 Sugestões de trabalhos futuros**

Utilizar diferentes quantidades de catalisadores combinados e avaliar sua influência nas propriedades e tempo de cura.

Testar as propriedades adesivas dos PU's à base de óleo de mamona frente a outros tipos de substratos como metais.

Avaliar a possível substituição do TDI por MDI e obter adesivos de PU a partir de óleo de mamona e TDI 80/20 para verificação da diferença de reatividade entre os isocianatos.

Adicionar novos componentes à formulação, como retardantes de chama e plastificantes a fim de melhorar as propriedades.

Testar a modificação do óleo de mamona, aumentando sua funcionalidade para obter adesivos com tempos de cura inferiores aos aqui preparados.



## Referências Bibliográficas

- 1 GALEMBECK, Fernando; GANDUR, Marcelo C. Cientistas explicam o fenômeno da adesão. **Química e Derivados**, 399, p 24, Maio 2001.
- 2 BRUINS, F., **Polyurethane Technology**, USA, John Willey&Sons, 1969.
- 3 OHARA, G.H., KOJIMA, K.E., ROSSI, J.C. Estudo experimental da biocompatibilidade do polímero poliuretano da mamona implantada intra-óssea e intra-articular em coelhos. **Acta Ortopédica Brasileira**, n 3, p 62, 1995.
- 4 Aboissa óleos vegetais. Disponível no portal: <http://www.aboissa.com.br/mamona/index.htm>. Acessado em 25/04/2006.
- 5 Titebond construction adhesives. Disponível no portal: <http://www.titebond.com/ProductCategoryTB.asp?prodcats=2>. Acessado em 25/04/2006.
- 6 LEFEBVRE, J., BASTIN, B., LE BRÁS, M., DUQUESNE, S., PALEJA, R., DELOBEL, R., Thermal stability and fire properties of conventional flexible polyurethane foam formulations. **Polymer Degradation and Stability** v.88, p.28-34, 2005.
- 7 MARKS, BIKALES, OVERBERGER, **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2ed., John Willey&Sons, 1985.
- 8 VIEIRA, E.R., **Propriedades Adesivas de IPNS a Base de Poliuretano de Óleo de Mamona Associada a Diferentes Poliacrilatos**, Porto Alegre, 2005 Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da UFRGS.
- 9 LIESA, F., BILURBINA L., **Adhesivos Industriales** Barcelona: Marcombo S.A, 1990, 128 p.
- 10 KINLOCH, A.J., **Adhesion and adhesives – Science and technology**, Chapman and Hall; 1987, 460 p.
- 11 PETRIE, E.M., **Handbook of Adhesives and Sealants**, McGraw-Hill, 2000.
- 12 KRICHELDORF, H.R., NUYKEN, O., SWIFT, G., **Handbook of Polymer Synthesis**, 2ed. New York: Marcel Dekker, 2000.
- 13 THOMSON, T., **Polyurethanes as Specialty Chemicals: Principles and Applications**, CRC Press, 2005.

- 14 MALUCELLI, G., et al. Polyurethane resin-based adhesives: curing reaction and properties of cured systems. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.25, p. 87-91,2005.
- 15 WIRTS, M. et al. Time course of isocyanate emission from curing polyurethane adhesives. **Atmospheric Environment**, v.37, p. 5467-75, 2003.
- 16 SOMANI, K.P., et al. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-wood bonding. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.23, p.269-75, 2003.
- 17 STROBECH, C., Polyurethane adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, p.225-28, Jul 1999.
- 18 WAKE, W.C., **Adhesion and Formulations of Adhesives**, Applied Science Publishers, 1976.
- 19 SILVA, A.L.D., MARTINEZ, J.M.M., BORDADO, J.C.M., Influence of the free isocyanate content in the adhesive properties of reactive trifunctional polyether urethane quasi-prepolymers. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.26, n.5, p.355-62, august 2006.
- 20 VILAR, W.D., **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 2ed, Vilar Consultora Técnica S.A., 1999.
- 21 ZHU, Y.Q., et al. Studies on the relationship of structure and properties of the polyesterurethanes adhesives. **European Polymer Journal**, v.30, n.12, p.1493-1500, 1994.
- 22 SONG, Y.M., et al. Effect of isocyanates on the crystallinity and thermal stability of polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.62, p.827-34, 1996.
- 23 PANDYA, M.V., DESHPANDE, D.D., HUNDIWALE, D.G. Effect of diisocyanate structure on viscoelastic, thermal, mechanical and electrical properties of cast polyurethanes, **Journal of Applied Polymer Science**, v.32, p.4959-69, 1986.
- 24 DEVIA, N., et al. Simultaneous interpenetrating networks base don castor oil elastomers and polystyrene. 2. Synthesis and systems characteristics. **Macromolecules**, v.12, n. 3, p.360-69, 1979.
- 25 MOTHÉ, C.G., ARAÚJO, C.R., Properties of polyurethane elastômeros and composites by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, n.357-358, p. 321-25, 2000.
- 26 ZHANG, L., DING, H, Study on the properties, morphology, and applications of castor oil polyurethane-poly(methyl methacrylate) IPNs. **Journal of Applied Polymer Science**, v.64, p.1393-01, 1997.

- 27 TREVINO, A.S., TRUMBO, D.L., Acetoacetylated castor oil in coatings applications. **Progress in Organic Coatings**, v.44, p.49-54, 2002.
- 28 EMBRAPA – Cultivo da Mamona. Disponível no portal: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona/caracteristicasoleo.htm>. Acessado em 15/06/2006.
- 29 Wegener, G., et al. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. **Applied Catalysis A: General**, v.221, p.303-35, 2001.
- 30 Projetos de lei. Disponíveis em <http://webspl1.al.sp.gov.br/internet/ConsultaDocs.do>. Acessado em 24/04/2006.
- 31 ABBOTT, S.G., et al. Solvent-free bonding of shoe-soling materials. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.23, p.225-30, 2003.
- 32 LEFEBVRE, J., et al. Flame spread of flexible polyurethane foam: comprehensive study. **Polymer Testing**, v.23, p.281-90, 2004.
- 33 CHATTOPADHYAY, D.K., et al. The phase mixing of moisture cured polyurethane-urea during cure. **Progress in Organic Coatings**, v.54, n.4, p.296-04, december 2005.
- 34 HUANG, J., ZHANG, L. Effects of NCO/OH molar ratio on structure and properties of graft-interpenetrating polymer networks from polyurethane and nitrolignin. **Polymer**, v.43, p.2287-94, 2002.
- 35 CUNHA, F.O.V., et al. Study of castor oil polyurethane – poly (methyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer network (SIPN) reaction parameters using a 2<sup>3</sup> factorial experimental design. **Materials Research**, v.7, n.4, p. 539-43, 2004.
- 36 HUTCHINSON, A.R., IGLAUER, S. Adhesion of construction sealants to polymer foam backer rod used in building construction. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 26, n.7, p. 555-66, oct. 2006.
- 37 XIE, H.Q., GUO, J.S., Room temperature synthesis and mechanical properties of two kinds of elastomeric interpenetrating polymer networks based on castor oil. **European Polymer Journal**, v.38, p. 2271-77, 2002.
- 38 DELIGÖZ, H., YALCINYUVA, T., ÖZGÜMÜS, S. A novel type of Si-containing poly(urethane-imide)s: synthesis, characterization and electrical properties. **European Polymer Journal**, v. 41, p.771-81, 2005.
- 39 ATHAWALE, V., KOLEKAR, S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and polymethyl methacrylate. **European Polymer Journal** v.34, n.10, p.1447-57, 1998.

- 40 MAHAPATRA, S.S., KARAK, N., Synthesis and characterization of polyesteramide resins from Nahar seed oil for surface coating applications. **Progress in Organic Coatings**, v.51, p.103-8, 2004.
- 41 SHEIKH, N., KATBAB, A.A., MIRZADEH, H., Isocyanate-terminated urethane prepolymer as bioadhesive base material: synthesis and characterization. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.20, p.299-304, 2000.
- 42 CELSO F., **Obtenção, funcionalização e caracterização de IPNs compostas de poliuretano e poliestireno**, Porto Alegre, 2003. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da UFRGS.
- 43 PETROVIC, Z.S., FAJNIK, D., Preparation and properties of castor oil-based polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.23, p.1031-40, 1984.
- 44 NATCHIMUTHU, N., et al, Interpenetrating polymer networks of cellulose nitrate and castor oil based polyurethanes – development an characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.41, p. 3059-68, 1990.
- 45 Dow Plásticos, **Voranol - Espumas flexíveis de poliuretano**, 1999.
- 46 DELFINO, C., MONTEAVARO, L.L., FREITAS L.L., PETZHOLD, C.L., Avaliação das propriedades mecânicas de poliuretanas de óleo de soja obtidas com diferentes razões [OH]/[NCO]. In: 8º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2005, Águas de Lindóia, SP. **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros** Águas de Lindóia, 2005, p.930-31.
- 47 BAEK, S.H., KIM, B.K., **Colloids and Surfaces A**, v.220, p. 191-98, 2003.
- 48 GOPAKUMAR, S., NAIR, M.R.G., Swelling characteristics of NR/PU block copolymers and the effect of NCO/OH ratio on swelling behavior. **Polymer**, v.46, p.10419-30, 2005.
- 49 XIE, H.Q., GUO, J.S., WANG, G.G., Properties of two kinds of room temperature cured interpenetrating polymer networks based on castor oil polyurethane. **European Polymer Journal**, v.29, n.12, p. 1547-51, 1993.
- 50 SARGENT, J.P., The influence of inclusions on the strength of adhesive joints. **International Journal of Adhesion & Adhesives** v.26, p.151-61, 2006
- 51 WILLIAMS, J.A., KAUZLARICH, J.J., **Tribology International** v.38, p. 951-58, 2005.