



V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS ADESIVOS HOT MELT PSA E SUA RELAÇÃO COM A COMPOSIÇÃO E AS PROPRIEDADES ADESIVAS

Schana Andréia da Silva¹, Nilo S. M. Cardozo²

¹FCC Fornecedora de Produtos Químicos e Couro – Unidade Adesivos, Massas e Mastiques
Rua Paineira, 20, CEP 93700-000 – Campo Bom – RS – BRASIL, E-MAIL: schana.silva@fcc.com.br

²Laboratório de Tecnologia de Polímeros (LATEP)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: nilo@enq.ufrgs.br

Palavras Chaves: adesivo, comportamento reológico, propriedades mecânicas.

Resumo: Os adesivos hot melt são adesivos sólidos, que são aplicados no estado fundido e promovem a adesão entre dois materiais quando resfriados. Os adesivos hot melt PSA se diferem dos demais porque apresentam pegajosidade mesmo após o retorno ao estado sólido. São exemplos típicos os materiais aplicados em etiquetas e fitas adesivas. Diferentemente dos outros tipos de hot melt, os PSAs não cristalizam e a resistência da colagem aumenta com o tempo justamente em função da contínua penetração do adesivo sobre o substrato. O desempenho do adesivo hot melt PSA está intimamente relacionado com suas propriedades reológicas. Sua adesão, por exemplo, é determinada pela sua capacidade de penetrar nas rugosidades do substrato e formar espécies de “ganchos” nestas saliências, propriedade determinada pelo seu comportamento viscoso. Sua força coesiva é determinada pela resistência à deformação com ação de uma força. Por outro lado, o tack ou pegajosidade é determinado pela sua capacidade de deformar-se com a ação de uma força e penetrar rapidamente na superfície do material, isto é, uma combinação de características elásticas e viscosas. O objetivo deste trabalho é estabelecer uma relação entre as propriedades reológicas e as propriedades de desempenho dos adesivos hot melt PSA. Isto será feito preparando formulações com viscosidades diferentes e caracterizando seu comportamento reológico e suas propriedades de desempenho, e estabelecendo uma relação entre os mesmos. O comportamento reológico será caracterizado através de análise de viscosidade em viscosímetro Brookfield, de índice de fluidez em plastômetro e módulo elástico, dinâmico e viscosidade em reômetro ARES. As propriedades de desempenho serão avaliadas através de testes específicos de análise de tack, adesão e coesão.

1 INTRODUÇÃO

Adesivos sensíveis à pressão (PSA), também conhecidos como adesivos de tack permanente, são definidos como adesivos capazes de desenvolver uma adesão mensurável simplesmente pelo contato ou através de uma leve pressão¹. Geralmente nenhuma reação química ocorre entre o adesivo e o

substrato, não ocorre cura do adesivo, e nenhum solvente evapora durante o processo de adesão. As principais aplicações deste tipo de adesivo são na fabricação de fraldas descartáveis, de rótulos e de etiquetas auto-adesivas.

Sendo materiais viscoelásticos, após sofrerem uma deformação retornam parcialmente ao seu estado inicial. Também a resposta que o adesivo dá



V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

ao descolamento, ou estiramento, depende da taxa em que esta força é aplicada.

Dessa forma, as propriedades reológicas como viscosidade, módulo elástico e módulo viscoso interferem diretamente nas propriedades mecânicas e no desempenho do adesivo.

1.1 Propriedades Reológicas

Um fluido ideal ou newtoniano apresenta uma deformação proporcional à tensão aplicada e a constante de proporcionalidade é chamada de viscosidade.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

onde τ é tensão aplicada, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e η é a viscosidade.

A característica mais importante dos líquidos poliméricos em geral é o fato de terem uma viscosidade dependente da taxa de cisalhamento². Esta dependência pode ser definida pela equação:

$$\tau_{yx} = -(\dot{\gamma}) \cdot \eta_{yx}$$

em que a viscosidade η é definida como uma função da taxa de cisalhamento.

Da mesma forma, define-se os coeficientes de tensão normal ψ_1 e ψ_2 como:

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = -\psi_1(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}_{yx}^2$$

$$\tau_{yy} - \tau_{zz} = -\psi_2(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}_{yx}^2$$

η , ψ_1 e ψ_2 são chamadas de funções viscosimétricas. Entre estas, a viscosidade η é a mais conhecida e mais facilmente compreendida em seu significado físico.

A viscosidade é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a velocidade em que o fluido se movimenta³. Também é definida como a resistência ao escoamento.

Outra característica importante dos materiais poliméricos é o seu comportamento viscoelástico. Para um sólido perfeitamente lástico ou Hookiano a deformação é proporcional à tensão aplicada, segundo a lei de Hooke. Um material viscoso ideal, como já foi definido, obedece à lei de Newton, que estabelece uma relação linear entre a tensão e a taxa

de cisalhamento. Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo denominados viscoelásticos.

A caracterização do comportamento reológico pode ser feita através de ensaios dinâmico mecânicos, em que se aplica uma tensão ou deformação oscilatória e mede-se a resposta do material à esta⁴.

Supondo que uma amostra é submetida a uma tensão senoidal, sua resposta será uma deformação também senoidal:

$$\text{Tensão} \rightarrow \tau(t) = \tau_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$$

$$\text{Deformação} \rightarrow \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta)$$

onde ω é a frequência angular da tensão oscilatória à qual a amostra é submetida, t é o tempo, δ é o ângulo de defasagem ou atraso entre a tensão e a deformação máxima, e τ_0 e ε_0 são as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente.

A deformação também pode ser escrita como:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos \delta + \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen} \delta$$

No caso de materiais perfeitamente elásticos a tensão aplicada e a deformação gerada na amostra estão em fase, e o ângulo de defasagem, δ , será zero. Neste caso, a deformação se reduz a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$$

e, portanto, a tensão aplicada e a deformação variam em função do $\text{sen}(\omega t)$.

Materiais completamente viscosos apresentarão ângulo máximo de defasagem (90°) entre a tensão aplicada e a deformação gerada. Assim, a deformação sofrida pelo material pode ser representada por:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t)$$

que representa a deformação completamente fora de fase em relação à tensão aplicada, variando em função de $\cos(\omega t)$ quando a amostra é submetida a uma tensão senoidal, que é o caso de uma amostra contendo apenas a componente viscosa. Um material que responde desta forma ao estímulo é classificado como viscoso.

No caso de materiais viscoelásticos o valor de δ estará entre 0 e 90°, descrevendo o comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso e a relação entre a tensão ou deformação



V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

aplicada e a resposta do material é aquela representada na figura 1.

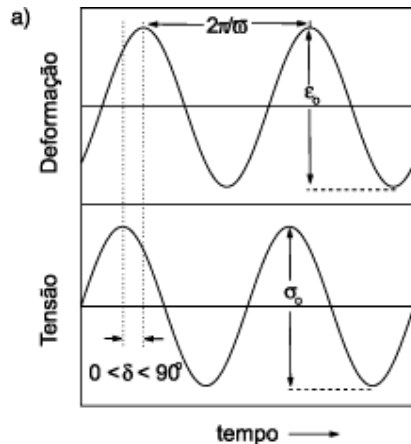


Figura 1: ensaio dinâmico mecânico oscilatório em material viscoelástico

O módulo de armazenamento, E' ou G' é definido como sendo a razão entre a amplitude da componente da tensão em fase com a deformação pela amplitude da deformação:

$$E' = (\tau_0/\varepsilon_0) \cdot \cos\delta$$

$$G' = (\tau_0/\varepsilon_0) \cdot \cos\delta$$

sendo E' o módulo de elasticidade obtido em experimentos nos quais a amostra é submetida a estímulos unidirecionais (tração e compressão) e G' o módulo de cisalhamento elástico.

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

A razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda (ou módulo viscoso), E'' ou G'' .

$$E'' = (\tau_0/\varepsilon_0) \cdot \sin\delta$$

$$G'' = (\tau_0/\varepsilon_0) \cdot \sin\delta$$

Em um processo oscilatório, a relação entre tensão e deformação de um sólido se Hooke e entre

tensão e taxa de deformação de um fluido newtoniano podem ser expressas como:

$$\text{Sólido de Hooke} \rightarrow \tau(\omega) = -G \cdot \gamma \cdot \sin(\omega t)$$

$$\text{Fluido Newtoniano} \rightarrow \tau(\omega) = -\mu \cdot \dot{\gamma} \cdot \cos(\omega t)$$

onde G e μ são constantes, γ e $\dot{\gamma}$ são a deformação e a taxa de deformação, respectivamente.

Para um material viscoelástico, a relação entre a tensão e a deformação apresenta uma componente elástica em fase com a deformação γ , e uma componente viscosa fora de fase.

$$\tau(\omega) = -G'(\omega) \cdot \gamma \cdot \sin(\omega t) - i G''(\omega) \cdot \gamma \cdot \cos(\omega t)$$

A relação entre a tensão e a taxa de deformação apresenta uma componente viscosa em fase com a taxa de deformação $\dot{\gamma}$, e uma componente elástica fora de fase.

$$\tau(\omega) = -\eta'(\omega) \cdot \dot{\gamma} \cdot \cos(\omega t) - i \eta''(\omega) \cdot \dot{\gamma} \cdot \sin(\omega t)$$

η' e η'' são chamadas contribuições elásticas e viscosas da viscosidade.

Ainda são definidas as funções módulo complexo, G^* , e viscosidade complexa, η^* , como sendo:

$$G^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2}$$

$$\eta^* = [(\eta')^2 + (\eta'')^2]^{1/2}$$

1.2 Propriedades mecânicas dos adesivos

Materiais denominados adesivos são aqueles que promovem a união entre dois substratos pela ação de forças intermoleculares. A adesão pode ser definida como fenômeno interfacial ou a energia de separação de dois substratos, enquanto que adesivo é o material que promove a união entre os mesmos⁵.

Observa-se que os sistemas adesivos vêm substituindo os sistemas de fixação mecânica, como pregos, parafusos e soldas, em aplicações industriais. As principais vantagens dos sistemas adesivos são o menor custo e melhor desempenho.

Em um processo de colagem, ocorrem dois tipos de forças de superfície: a adesão e a coesão. A adesão é a força que atua entre o filme de adesivo e o substrato. Coesão é a força que atua entre os dois



V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

filmes de adesivos depositados sobre os substratos, também podemos chamar de resistência interna do adesivo.

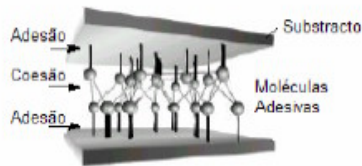


Figura 2: fenômenos de adesão e coesão em uma zona de colagem

As forças atrativas responsáveis pelo fenômeno físico-químico da adesão são as forças eletrostáticas, forças de van der Waals, pontes de hidrogênio e interações por compartilhamento de elétrons.

Além das forças de atração intermoleculares, alguns mecanismos físico-químicos contribuem para o desenvolvimento da adesão de dois substratos, como a tensão superficial, a difusão interfacial e a ancoragem mecânica.

A tensão superficial corresponde ao efeito de capilaridade, em que um líquido molhando duas superfícies paralelas gera uma força f atuando sobre estas superfícies. Esta força caracteriza a adesão capilar e para determinado volume de líquido é maior quanto menor a distância entre as superfícies⁶.

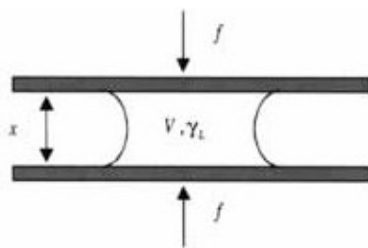


Figura 3: força adesiva f gerada pela tensão superficial

A difusão interfacial ocorre entre dois materiais miscíveis quando há mobilidade molecular, que pode ser favorecida pela presença de um solvente adequado ou pela fusão das superfícies. A região onde ocorre a difusão, ou interface, é uma blenda dos dois materiais.

Por fim, a ancoragem mecânica consiste na penetração da substância adesiva nos poros da superfície, como se fossem ganchos mecânicos. Este fator contribui para a adesão desde que as superfícies rugosas apresentem coesão suficiente para suportar esforços. A importância deste mecanismo é evidenciada na literatura em diferentes sistemas⁷. A ancoragem mecânica é um dos principais fenômenos físicos no processo de adesão, pois inúmeros sistemas resistentes se baseiam neste princípio.

Adesivos PSA

Outra propriedade importante é o tack, que consiste na pegajosidade do adesivo. Os adesivos convencionais apresentam um tempo limitado de tack (tempo em aberto), a partir do qual ele deixa de apresentar pegajosidade. A perda de tack pode ser dar pela evaporação do solvente, pela cura do adesivo e pela oxidação.

Adesivos sensíveis à pressão (PSA), também conhecidos como adesivos de tack permanente, apresentam um longo tempo em aberto, teoricamente considerado como infinito. As principais características deste tipo de adesivo são a aderência instantânea sem a utilização de fonte de energia externa, sem evaporação de solvente e sem cura, com uma adesão que permita o manuseio do material colado e com uma coesão suficiente para não deixar resíduo quando removido do substrato.

Os adesivos PSA podem ser removíveis, semi-permanentes e permanentes, e a composição para cada tipo deve garantir um equilíbrio entre forças adesivas e coesivas e tack.

Estas propriedades estão intimamente relacionadas ao comportamento viscoso e elástico do adesivo. A adesão é favorecida pelo processo físico de ancoragem mecânica, entre outros. Para garantir uma boa ancoragem, é fundamental que ocorra suficiente penetração do adesivo nos poros do substrato, o que é garantido pelo seu caráter viscoso. A coesão, que também é chamada de resistência interna do adesivo, é favorecida pela capacidade de resistir a uma força externa, retornando ao seu estado inicial quando interrompida esta força. Esta capacidade está relacionada ao seu caráter elástico.

O tack, por definição, é uma propriedade viscoelástica, que confere ao adesivo um caráter viscoso, de fluir rapidamente sobre a superfície do substrato estabelecendo uma ligação, e um caráter elástico, que garante a integridade do filme adesivo.



V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

O objetivo deste trabalho é estabelecer uma relação entre as propriedades reológicas de diferentes composições adesivas e suas propriedades mecânicas de adesão, coesão e tack. O comportamento reológico será caracterizado através de análise de viscosidade em viscosímetro Brookfield, de índice de fluidez em plastômetro e módulo elástico, dinâmico e viscosidade em reômetro ARES. As propriedades de desempenho serão avaliadas através de testes específicos de adesão e coesão e tack.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Um adesivo PSA é composto basicamente por três tipos de produtos: um elastômero termoplástico, que pode ser SBS ou SIS, uma blenda de resinas alifática e aromática e um óleo plastificante. Para avaliar a influência do teor de óleo, serão preparadas composições adesivas diferentes, com uma variação no teor de óleo conforme indicado na tabela 1. O efeito do tipo de elastômero será avaliado conforme está indicado na tabela 2.

Tabela 1

TESTE	1	2	3	4
% Óleo	10	15	20	25

Tabela 2

TESTE	5	6	7
Tipo de elastômero	SIS	SBS	SIS/SBS = 1:1

As resinas utilizadas devem ser uma mistura de alifática e aromática para que ocorra uma boa miscibilidade com o elastômero. Na última seqüência de testes, vamos substituir a blenda por um copolímero alifático/aromático (teste 9) e substituir a resina alifática por uma resina hidrogenada (teste 10), conforme está indicado na tabela 3.

Tabela 3

TESTE	8	9	10
Tipo de resina	Blenda resina alifática / aromática	Copolímero alifático-aromático	Blenda resina hidrogenada / aromática

2.1 Caracterização do comportamento reológico

A caracterização do comportamento reológico será feita em medidas de viscosidade em viscosímetro brookfield, índice de fluidez em plastômetro Dynisco e módulo elástico, viscoso, tangente de delta e viscosidade complexa no reômetro ARES.

A análise em reômetro ARES será feita no modo oscilatório com uma varredura de frequência entre 0,1 e 500Hz, com uma deformação que garante um comportamento linear de medição *versus* frequência. A medição será realizada em diferentes temperaturas de forma que possamos aplicar o princípio de superposição tempo – temperatura.

A análise em viscosímetro Brookfield será feita em diferentes temperaturas, assim como as medições de índice de fluidez.

2.2 Caracterização das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos adesivos serão avaliadas através das seguintes análises:

- Tack: medição através do teste de Rolling Ball.
- Adesão: teste de Peel
- Coesão: teste de Shear
- Resistência térmica: teste de ponto de amolecimento e SAFT.

3 AGRADECIMENTOS

REFERÊNCIAS

- ¹ WILLIAMS, NuRocha Lyn. **Elastic Analysis of the loot tack test for pressure sensitive adhesives**. Virginia: Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000. 94 p. Dissertação (mestrado) – Engenharia Civil e Ambiental, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, 2000
- ² BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R.; HASSAGER. **Dynamics of Polymeric Liquids: Vol. 1 Fluid Mechanics**. 2 ed. New York: Wiley, 1987.
- ³ <http://pt.wikipedia.org/wiki/viscosidade>
- ⁴ CASSU, Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 255-263, mar/abr. 2005

⁵ PIZZI, A.; MITTAL, K.L. **Handbook of Adhesive Technology**. New York: Hardcover, 1994

⁶ GALEMBECK, Fernando; GANDUR, Marcelo C. Cientistas explicam o fenômeno da adesão. **Revista Química e Derivados**, São Paulo, ed 393, 2001

⁷ ZUKIENNEE, K.; JANKAUSKAITE, V. The effect of surface properties on the adhesion of modified polychloroprene used as adhesive. **Journal of Adhesion Science and Technology**, New York, v. 19, n. 8, p. 627-638, 2005