

AVALIAÇÃO DE ADESIVOS UTILIZADOS EM SOLADOS DE CALÇADOS DE  
USO DA MARINHA DO BRASIL

Ana Paula Santiago De Falco

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof<sup>a</sup>. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

---

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

---

Dr<sup>a</sup>. Magali Silveira Pinho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2007

FALCO, ANA PAULA SANTIAGO DE

Avaliação de adesivos utilizados em  
solados de calçados de uso da Marinha do  
Brasil [Rio de Janeiro] 2007

XVI, 117 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,  
M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais,  
2007)

Dissertação – Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, COPPE

1. Adesivos Poliméricos
2. Poliuretano
3. Policloropreno
4. Resistência ao Descascamento

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*Aos meus pais, Reinaldo e Valéria, e minha irmã Lia, os quais sempre me apoiaram nos meus inúmeros projetos e sonhos.*

*Ao meu marido, Ivanor Luís, pelo afeto, paciência e por estar ativamente ao meu lado em mais esta conquista.*

*Às minhas filhas Luiza e Carolina, as quais me fazem sentir a pessoa mais feliz e realizada desse mundo, sempre.*

## AGRADECIMENTOS

À professora Marysilvia Ferreira, pela orientação segura, por sua valiosa contribuição na minha formação profissional, e, principalmente, pela confiança em mim depositada, tornando possível a concretização deste projeto.

Aos demais membros da banca, pelas sugestões apresentadas, as quais foram de grande valia para o aprimoramento deste trabalho.

Ao professor Luís Cláudio Mendes, do IMA, pelo apoio moral e pela contribuição efetiva na consecução, com celeridade, das análises de infra-vermelho e DSC.

Ao pessoal dos Laboratórios de Polímeros e de Materiais Cerâmicos, pelo companheirismo, pela parceria, além das dicas elucidativas acerca da condução dos diversos ensaios mecânicos.

Ao Sr. Roberto, encarregado da Oficina Mecânica, pela sua atenção e inestimável ajuda na concepção e confecção de dispositivos especiais para realização dos ensaios de Resistência ao Descascamento.

Aos demais professores e todos os funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, com os quais tive o privilégio de conviver durante os últimos dois anos.

Ao Exm<sup>o</sup> Sr. Vice-Almirante (IM) Márcio Menezes Mendonça, pelo exemplo profissional e pelo grande incentivo prestado, os quais foram fundamentais para a realização desse trabalho. Minha eterna gratidão e respeito.

À mestranda e amiga CT (AA) Márcia, por todos os momentos alegres e difíceis em que pude contar com seu apoio e companheirismo.

Às Sargentos Valéria e Glads, da Diretoria de Abastecimento da Marinha, pelo apoio prestado no recebimento das amostras empregadas nesta tese, e, sobretudo, pela sincera e eterna amizade. Obrigada por todos os momentos compartilhados, sem vocês a jornada teria sido muito mais difícil.

À empresa Arteccla Soluções Inovadoras Ltda., pelas informações técnicas e pelos materiais utilizados neste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## AVALIAÇÃO DE ADESIVOS UTILIZADOS EM SOLADOS DE CALÇADOS DE USO NA MARINHA DO BRASIL

Ana Paula Santiago De Falco

Agosto/2007

Orientador: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho teve por objetivo avaliar comparativamente o comportamento mecânico, por meio da execução de testes de Resistência ao Descascamento, conforme Norma ASTM D 1876, dos dois tipos de adesivos poliméricos habitualmente empregados pelo setor calçadista, para unir cabedais de couro a solados de borracha vulcanizada de estireno-butadieno (SBR), a saber: poliuretano e policloropreno. Complementarmente, foram também efetuadas análises das superfícies de falha por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de avaliar se a causa do descolamento do solado era de natureza adesiva ou se era proveniente de falha coesiva dos substratos. Adicionalmente, foram feitas caracterizações químicas e térmicas de cada um dos dois tipos de adesivos e *primers* puros, empregando-se, para tal, as técnicas de análise por espectrometria no infravermelho (FTIR) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), respectivamente, e, foi também avaliada, empregando-se a análise em MEV, espectrometria no infravermelho com reflexão total atenuada (ATR-IR) e medição de ângulos de contato, a influência do preparo prévio das superfícies dos substratos de couro e borracha SBR, na eficiência da ligação adesiva.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

COMPARATIVE EVALUATION OF THE ADHESIVES USUALLY EMPLOYED  
ON THE SOLES OF BRAZILIAN NAVY SHOES

Ana Paula Santiago De Falco

August/2007

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Polychloroprene and polyurethane adhesives are usually employed in the footwear industry to join synthetic vulcanized styrene-butadiene rubber (SBR) soles to leather uppers.

In this work, the mechanical behaviour of those adhesives was comparatively evaluated after performing T-peel tests, in accordance with ASTM D1876. Moreover, scanning electron microscopy (SEM) was employed to precisely locate the locus of failure in the joints and characterization of the treated surfaces was carried out using attenuated total multiple reflection method (ATR-IR) spectroscopy, SEM and contact angle measurements. Finally, chemical structure and thermal behaviour of the adhesives and primers, employed in the current work, were studied using fourrier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC).

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xv
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Introdução	4
2.2 – Definições	4
2.3 – Comparação entre as ligações adesivas e métodos mecânicos de união	5
2.4 – Características dos adesivos	7
2.5 – Classificação dos adesivos	9
2.6 – Adesivos à base de poliuretano (PU)	11
2.6.1 – Introdução	11
2.6.2 – Síntese de poliuretanos	11
2.6.3 – Obtenção industrial de adesivos à base de poliuretano	13
2.6.4 – Propriedades	14
2.6.5 – Degradação	17
2.7 – Adesivos à base de policloropreno	26
2.7.1 – Introdução	26
2.7.2 – Síntese de policloropreno	26
2.7.3 – Métodos de fabricação	27
2.7.4 – Propriedades	28
2.7.5 – Degradação	32
2.8 – Adesão	34
2.8.1 – Teorias da adesão	34
2.8.2 – Preparo da superfície dos substratos	38
2.8.2.1 – Substratos de borracha SBR	38
2.8.2.2 – Substratos de couro	40
2.8.3 – Técnicas de caracterização dos substratos	41
2.8.3.1 – Ângulo de contato	41
2.8.4 – Ensaaios mecânicos	45

2.8.5 – Ensaio de envelhecimento	46
2.8.6 – Modo de falha de juntas adesivas	47
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 – Materiais	49
3.2 – Metodologia	51
3.2.1 – Confeção das juntas adesivas para realização dos ensaios de resistência ao descascamento	51
3.2.2 – Ensaio mecânico de resistência ao descascamento	57
3.2.3 – Caracterizações das amostras	58
3.2.3.1 – Espectrometria no infravermelho (FTIR)	58
3.2.3.2 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	59
3.2.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
3.2.3.4 – Ângulo de contato	59
4 – RESULTADOS	61
4.1 – Determinação da estrutura química dos adesivos e <i>primers</i> empregados na confecção das juntas adesivas	61
4.2 – Determinação do comportamento térmico dos adesivos e <i>primers</i> empregados na confecção das juntas adesivas	74
4.3 – Análise das superfícies dos substratos	80
4.3.1 – Análise química	80
4.3.1.1 – Substrato de borracha SBR	81
4.3.1.2 – Substrato de couro	84
4.3.2 – Análise topológica	87
4.3.2.1 – Substrato de borracha SBR	87
4.3.2.2 – Substrato de couro	89
4.3.3 – Determinação da energia superficial dos substratos	91
4.4 – Juntas adesivas	96
4.4.1 – Ensaio mecânicos de resistência ao descascamento	96
4.4.2 – Modo de falha das juntas adesivas	101

5 – CONCLUSÕES	111
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sapato preto masculino, em conformidade com a Norma MAR 71000/170E, ao ser recebido.

Figura 2 – Sapato preto masculino apresentando descolamento prematuro, após apenas 1 mês de uso.

Figura 3 – Diagrama simplificado mostrando a distribuição de linhas de força em (a) substratos unidos por ligação adesiva, sem concentração de tensões, e, (b) substratos unidos por métodos mecânicos de fixação, com concentração de tensão ao redor do orifício (POCIUS, 2002).

Figura 4 – Representações esquemáticas de (a) adesivo com viscosidade excessiva, (b) adesivo com viscosidade insuficiente e (c) adesivo com viscosidade adequada.

Figura 5 – Seqüência de intervalos de tempo envolvidos em um processo de colagem (ARTECOLA, 2007).

Figura 6 – Reação química de formação do grupo uretano (SILVA *et al.*, 2003).

Figura 7 – Representações esquemáticas de (a) principais tipos de isocianatos e (b) tipos de polióis empregados na síntese de poliuretanos (SILVA *et al.*, 2003).

Figura 8 – Reação típica de síntese de poliuretano (SILVA *et al.*, 2003).

Figura 9 – Modelo estrutural de um adesivo TPU preparado a partir da reação entre os seguintes compostos: difenil-metano-4,4'-diisocianato (MDI), poliadipato 1,4-butanodiol e etileno glicol (extensor de cadeia) (SÁNCHEZ-ADSUAR, 2000).

Figura 10 – Variação da resistência ao descascamento (T-peel strength), em função do percentual de segmentos rígidos em TPU (SANCHEZ-ADSUAR, 2000).

Figura 11 – Efeito da velocidade de cura na propriedade de resistência ao descolamento, em adesivos TPU (POLIURETANOS, 2007).

Figura 12 – Módulo vs. Temperatura para (1) poliuretano termorrígido e (2) poliuretano termoplástico linear (SPECIALCHEM, 2007).

Figura 13 – Curvas TGA e DTG para poliuretanos tipo éter (PU-1) e tipo éster (PU-2), sob atmosfera de N<sub>2</sub> e taxa de aquecimento de 10°C/min (HERRERA *et al.*, 2002).

Figura 14 – Efeitos da degradação oxidativa, termicamente induzida, nas propriedades de (a) alongamento na ruptura e (b) tensão de ruptura, em poliuretanos comerciais, curados com diaminas, e, submetidos a processos de envelhecimento, por 30 dias, a temperaturas de 25°, 70°, 100° e 120°C (SPECIALCHEM, 2007).

Figura 15 – Esquema simplificado da degradação hidrolítica sofrida por adesivo à base de poliuretano.

Figura 16 – Curvas Tensão x Deformação para amostras de TPU submetidas a diferentes períodos de exposição hidrolítica (THOMPSON *et al.*, 2006).

Figura 17 – Mecanismo de desalojamento de adesivo da interface substrato-polímero, em virtude da presença de umidade ou outras moléculas de baixo peso molecular, na interface.

Figura 18 – Estrutura química do monômero de cloropreno e do policloropreno.

Figura 19 – Resistência à tração x alongamento para composições de elastômeros de policloropreno com negro de fumo (MARTINS *et al.*, 2002).

Figura 20 – Parâmetros de vulcanização de composições de elastômeros de policloropreno com negro de fumo (MARTINS *et al.*, 2002).

Figura 21 – Mecanismo de degradação do policloropreno (DELOR *et al.*, 1996).

Figura 22 – Modelo de camadas fracas: 1) Ar aprisionado, 2) e 3) Impurezas na Interface e 4) a 7) Reações entre os componentes (AFONSO, 2004).

Figura 23 – Micrografias de MEV da superfície de borracha SBR (a) sem tratamento, (b) tratada com descarga corona ( $4,6 \text{ J/cm}^2$ ), (c) tratada com radiação UV (2 min) e (d) tratada por processo de halogenação (2% em peso TCI/MEK) (ROMERO-SANCHEZ *et al.*, 2005).

Figura 24 – Forças atuando entre moléculas de um líquido (a) na interface e (b) no seio do líquido (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999).

Figura 25 – Determinação do ângulo de contato ( $\theta$ ) (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999).

Figura 26 – Esquema simplificado dos tipos de juntas adesivas submetidas a ensaios mecânicos.

Figura 27 – Metodologia de preparo de uma unidade de painel adesivo para substrato de SBR e adesivo de PU.

Figura 28 – Metodologia de preparo de uma unidade de painel adesivo para substrato de SBR e adesivo de Policloropreno.

Figura 29 – Metodologia de preparo de uma unidade de painel adesivo para substrato de couro e adesivo de PU.

Figura 30 – Metodologia de preparo de uma unidade de painel adesivo para substrato de couro e adesivo de Policloropreno.

Figura 31 – Esquema de preparação do painel adesivo.

Figura 32 – Painel adesivo subdividido nos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos de resistência ao descascamento.

Figura 33 – Dispositivo de ensaio mecânico de resistência ao descascamento (a) no início do teste e (b) ao final do teste.

Figura 34 – Espectro de FTIR do Arteprymer 9524/1®.

Figura 35 – Espectro de FTIR do adesivo Régia 30 UFS® (sem reticulante).

Figura 36 – Espectro de FTIR da Base EL® (sem reticulante).

Figura 37 – Espectro de FTIR do adesivo PVC 130 F® (sem reticulante).

Figura 38 – Espectro de FTIR da Base PVC 110 F® (sem reticulante).

Figura 39 – Espectro de FTIR do adesivo Régia 30 UFS® (com 2% poliisocianato).

Figura 40 – Espectro de FTIR da Base EL® (com 2% poliisocianato).

Figura 41 – Espectro de FTIR do adesivo PVC 130® (com 4% poliisocianato).

Figura 42 – Espectro de FTIR da Base PVC 110® (com 4% poliisocianato).

Figura 43 – Termograma de DSC para o adesivo PVC 130®.

Figura 44 – Termograma de DSC para a Base PVC 110®.

Figura 45 – Termograma de DSC para o adesivo PVC 130® + 4% em peso de poliisocianato.

Figura 46 – Termograma de DSC para o adesivo Regia UFS®.

Figura 47 – Termograma de DSC para a Base EL®.

Figura 48 – Termograma de DSC para o adesivo Regia UFS® + 2% em peso de poliisocianato.

Figura 49 – Espectro de ATR-IR para borracha SBR sem tratamento superficial.

Figura 50 – Espectro de ATR-IR para borracha SBR lixada.

Figura 51 – Espectro de ATR-IR para borracha SBR lixada + aplicação Arteprymer 9522/1® (*primer* halogenante) na superfície.

Figura 52 – Espectro de ATR-IR da superfície do couro bovino sem tratamento superficial.

Figura 53 – Espectro de ATR-IR da superfície do couro bovino tratado com Base PVC 110®.

Figura 54 – Espectro de ATR-IR da superfície do couro bovino tratado com Base EL®.

Figura 55 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 30x para (a) superfície de borracha SBR sem tratamento; (b) superfície de borracha SBR lixada e (c) superfície de borracha SBR lixada + Arteprymer 9524/1®.

Figura 56 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 100x para (a) superfície de borracha SBR sem tratamento; (b) superfície de borracha SBR lixada e (c) superfície de borracha SBR lixada + Arteprymer 9524/1®.

Figura 57 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 500x para (a) superfície de borracha SBR sem tratamento; (b) superfície de borracha SBR lixada e (c) superfície de borracha SBR lixada + Arteprymer 9524/1®.

Figura 58 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 30x para (a) superfície de couro sem tratamento; (b) superfície do couro lixada + Base EL® e (c) superfície do couro lixada + Base PVC 110®.

Figura 59 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 100x para (a) superfície de couro sem tratamento; (b) superfície do couro lixada + Base EL® e (c) superfície do couro lixada + Base PVC 110®.

Figura 60 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 500x para (a) superfície de couro sem tratamento; (b) superfície do couro lixada + Base EL® e (c) superfície do couro lixada + Base PVC 110®.

Figura 61 – Método de avaliação da energia superficial das seguintes superfícies sólidas, de acordo com método da média geométrica (OWENS *et al.*, 1969): (a) couro não tratado, (b) couro lixado + base EL®, (c) couro lixado + base PVC 110®, (d) borracha não tratada, (e) borracha lixada e (f) borracha lixada + Arteprymer 9524/1®.

Figura 62 – Valores de energia superficial calculados segundo o método da média geométrica (OWENS *et al.*, 1969).

Figura 63 – Gráficos Resistência ao descascamento (kN/m) x Avanço do travessão (mm) para as seguintes juntas adesivas: (a) SBR/ adesivo de policloropreno/ SBR, (b) SBR/ adesivo de poliuretano/ SBR, (c) couro/ adesivo de policloropreno/ couro e (d) couro/ adesivo de poliuretano/ couro.

Figura 64 – Modo de falha das juntas adesivas: (a) BPCPNT, (b) BPCPNTTE, (c) BPCPTE, (d) BPCPT, (e) BPUT, (f) BPUTE, (g) BPUNT, (h) BPUNTE, (i) CPCT, (j) CPCPNTTE, (l) CPCPNT, (m) CPCPTE, (n) CPUT, (o) CPUNT, (p) CPUNTE e (q) CPUTE.

Figura 65 – Micrografias de MEV com aumentos de 500x para superfícies de borracha SBR: (a) conforme recebida (não tratada), (b) proveniente de falha adesiva (BPCPNT), (c) proveniente de falha mista A + C<sub>(ades)</sub> e (d) proveniente de falha por rasgamento (BPUT).

Figura 66 – Micrografias de MEV com aumentos de 500x para superfícies dos seguintes adesivos, provenientes de falha adesiva:(a) adesivo de policloropreno sobre SBR (BPCPNT), (b) adesivo de poliuretano sobre SBR (BPUNT), (c) adesivo de policloropreno sobre couro (CPCNT) e (d) adesivo de poliuretano sobre couro (CPUNT).

Figura 67 – Micrografias de MEV para superfícies de couro:(a) conforme recebida (500x), (b) proveniente de falha adesiva (CPUNT) (500x), (c) proveniente de falha mista A + R<sub>(couro)</sub> (250x) (CPCPT), (d) proveniente de falha mista A + R<sub>(couro)</sub> (500x) (CPCPT) e (e) proveniente de falha por rasgamento (500x)(CPCTE).

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de descolamento dos sapatos do lote 1.

Tabela 2 – Valores de resistência ao descascamento para juntas adesivas EVA12/ policloropreno/ EVA12, antes e após envelhecimento (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005).

Tabela 3 – Principais causas e soluções associadas aos vários modos de falha.

Tabela 4 –Especificação técnica dos adesivos e *primers* comerciais utilizados.

Tabela 5 – Formulação da borracha SBR utilizada na confecção das juntas adesivas.

Tabela 6 – Juntas adesivas confeccionadas e testadas.

Tabela 7 – Etapas envolvidas na colagem das juntas adesivas SBR/ PU/ SBR.

Tabela 8 – Etapas envolvidas na colagem das juntas adesivas SBR/ Policloropreno/ SBR.

Tabela 9 – Etapas envolvidas na colagem das juntas adesivas couro/ PU/ couro.

Tabela 10 – Etapas envolvidas na colagem das juntas adesivas couro/ Policloropreno/ couro.

Tabela 11 – Planejamento do experimento de medição de ângulo de contato.

Tabela 12 – Bandas de absorção características de ácido tricloroisocianúrico (TCI) em solvente de acetato de etila.

Tabela 13 – Bandas de absorção características de um composto adesivo à base de policloropreno.

Tabela 14 – Bandas de absorção características de um pré-polímero adesivo à base policloropreno.

Tabela 15 – Bandas de absorção características de um composto adesivo poliuretano tipo éster.

Tabela 16 – Bandas de absorção características de um pré-polímero adesivo poliuretano tipo éster.

Tabela 17 – Bandas de absorção características para adesivo Régia 30 UFS® (com 2% poliisocianato).

Tabela 18 – Bandas de absorção características para a Base EL® (com 2% poliisocianato).

Tabela 19 – Bandas de absorção características para o adesivo PVC 130® (com 4% poliisocianato).

Tabela 20 – Bandas de absorção características para a Base PVC 110® (com 4% poliisocianato).

Tabela 21 – Medidas de ângulo de contato.

Tabela 22 – Valores tabelados de energia superficial dos líquidos - teste empregados (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999).

Tabela 23 – Valores de resistência ao descascamento e desvios-padrão para as juntas adesivas ensaiadas.

Tabela 24 – Modo de falha dos diversos tipos de juntas adesivas.

## 1 – INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios, para a Marinha do Brasil (MB), na área de Fardamento, tem sido a especificação de produtos que, além de baixo custo, apresentem requisitos mínimos de qualidade, especialmente no que diz respeito à durabilidade e conforto. Dentro deste enfoque, foi elaborada pela Diretoria de Abastecimento da Marinha, a Norma MAR 71000/170D, que evoluiu para a MAR 71000/170E, de forma a estabelecer condições mínimas para aceitação e recebimento de sapatos masculinos pretos e brancos. A referida Norma especifica ainda as dimensões dos calçados, as matérias primas das partes componentes, exceto para os adesivos, e os ensaios a serem realizados nos calçados prontos.

Porém, apesar de todo o esforço despendido pela MB, na especificação e aquisição de sapatos de qualidade satisfatória, que possam ser armazenados por um período de pelo menos um ano sem perda significativa das características iniciais, o que se constata na prática, é o descolamento precoce, parcial ou total, dos solados da parte superior dos sapatos, as quais são confeccionadas em couro e denominadas, pela indústria calçadista, de cabedal (MILLER, 1976). As Figuras 1 e 2 mostram, respectivamente, um sapato preto masculino, em conformidade com a Norma acima mencionada, ao ser recebido, e um sapato que apresentou problemas de descolamento e desgaste por abrasão excessivos, após apenas 1 mês de uso.



Figura 1 – Sapato preto masculino, em conformidade com a Norma MAR 71000/170E, ao ser recebido.



Figura 2 – Sapato preto masculino apresentando descolamento prematuro, após apenas 1 mês de uso.

A Tabela 1 compara os parâmetros exigidos pela Norma em questão, no que se refere à resistência final à colagem, para os sapatos masculinos pretos, e, resultados obtidos para os calçados estocados no Depósito de Fardamento da Marinha no Rio de Janeiro (DepFMRJ), em ensaios realizados pelo SENAI Calçados – Novo Hamburgo.

Tabela 1 - Resultados dos ensaios de descolagem dos sapatos do lote 1.

Amostra	Região	Força de separação mínima Norma MAR 71000/171 E (N)	Força de separação obtida nos ensaios (N)	Aspecto da separação
Lote 1 (testado no ato da entrega)	bico	250	185 e 235	Desfibramento e ruptura do cabedal (parte em couro) e delaminação e ruptura da sola
	planta	200	265 e 329	
Lote 1 (testado após um ano de envelhecimento no estoque)	bico	250	113 e 78	Separação da película de adesivo da sola e a delaminação da sola.
	planta	200	216 e 157	

Os resultados indicados pela tabela mostram que os sapatos testados no ato da entrega apresentaram índices de desempenho, no que se refere aos ensaios de resistência ao descolamento, bastante aquém dos parâmetros mínimos exigidos pela Norma MAR 71000/ 171E. A referida tabela mostra ainda que os sapatos pertencentes a esse mesmo lote (lote 1) que foram testados após terem permanecido estocados no DepFMRJ por um período de um ano apresentaram significativa deterioração da propriedade de resistência ao descolamento, em relação àqueles testados no ato da entrega.

Dessa forma, tendo em vista a situação-problema acima apresentada, o que se pretende com o presente trabalho é avaliar, comparativamente, o comportamento mecânico dos dois tipos de adesivos poliméricos habitualmente empregados pelo setor calçadista, quais sejam, poliuretano (PU) e policloropreno, para unir cabedais de couro a solados de borrachas de poli(estireno-co-butadieno) (SBR) (VÉLES-PAGÉS *et al.*, 2005). Para tal, foram confeccionadas juntas adesivas couro/adesivo/couro e SBR/adesivo/SBR, conforme orientações técnicas concedidas pelo fabricante dos adesivos empregados nesta dissertação (ARTECOLA, 2007), para cada um dos dois tipos de adesivos anteriormente mencionados, após o que foram as mesmas submetidas a ensaios mecânicos de Resistência ao Descascamento, conforme Norma ASTM D 1876. Adicionalmente, foi efetuada, por meio da análise de superfícies de falha, em microscópio eletrônico de varredura (MEV), análise acerca da causa da falha das referidas juntas, ou seja, se a mesma era de natureza adesiva ou se era proveniente de falha coesiva dos substratos. Complementarmente, foram feitas caracterizações químicas e térmicas de cada um dos dois tipos de adesivos e *primers* puros e, foi avaliada, por meio de análise em MEV, espectrometria no infravermelho com reflexão total atenuada (ATR-IR) e medição de ângulos de contato, a influência do preparo prévio das superfícies dos substratos de couro e SBR, no desempenho da ligação adesiva. Finalmente, as juntas adesivas foram submetidas a processos de envelhecimento por sete dias (168 horas), em estufa a temperatura de 70<sup>0</sup> C, de acordo com a Norma DIN 53508, a fim de simular o envelhecimento dos calçados no Depósito de Fardamento da Marinha no Rio de Janeiro (DepFMRJ), após o que foram repetidos os ensaios de Resistência ao Descascamento, conforme Norma ASTM D 1876 .

Conseqüentemente, pode-se concluir que este trabalho possui como principal contribuição potencial, em termos práticos, o fato de fornecer subsídios técnicos, à alta administração da Diretoria de Abastecimento da Marinha (DAbM), necessários ao processo de revisão e alteração das atuais especificações em vigor, para os diversos calçados empregados pelos militares da MB.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Introdução

Vários métodos tradicionais de fixação mecânica foram substituídos por adesivos, de forma que estes são atualmente empregados em muitas situações em que, habitualmente, utilizavam-se rebites, parafusos, grampos, costuras, suturas e soldas (POCIUS, 2002).

A utilização de adesivos encontra-se presente em inúmeros ambientes, desde aqueles produzidos na natureza por insetos, peixes e aves que segregam líquidos viscosos capazes de unir materiais para fabricação de seus ninhos, até aqueles produzidos atualmente pelo homem, utilizando a mais refinada tecnologia.

A existência de centenas de preparações adesivas, além das constantes inovações tecnológicas que surgem a cada dia requerem um estudo detalhado da relação custo benefício na escolha do material adesivo a ser utilizado, visto que diversos adesivos podem ser empregados para manter unidas, por adesão superficial, peças diferentes (BORRACHA ATUAL, 2007). Como exemplo de alguns dos segmentos da indústria moderna que utilizam juntas adesivas podemos citar os de construção civil, aeroespacial, automotivo, calçadista, dentre outros (LIESA *et al*, 1990).

### 2.2 – Definições

O conhecimento de alguns conceitos básicos se faz importante para o entendimento e estudo de adesivos. Tais termos, cujas definições encontram-se abaixo relacionadas, serão, portanto, freqüentemente encontrados no decorrer do presente texto:

- Junta adesiva ou ligação adesiva – Junta constituída por meio do emprego de um adesivo;
- Substratos ou aderentes – Materiais sólidos, que não o adesivo, presentes em uma junta adesiva;
- Adesão – Fenômeno pelo qual o adesivo transfere um esforço do substrato para a junta adesiva;
- Abesão – Condição de mínima adesão;
- Força adesiva – Força responsável por promover a união dos substratos ao longo de suas superfícies de contato;

- Força coesiva – Força de resistência interna do material (substratos e adesivo) ao escoamento;
- Base – Produto auxiliar empregado para regular a penetração do adesivo no substrato (ARTECOLA, 2007);
- *Primers* – Promotores de adesão entre substratos de difícil colagem, uma vez que apresentam afinidade química com o substrato e o adesivo, promovendo uma ponte entre ambos (FOTEA *et al.*, 2005);
- Reticulante ou catalisador – Componente adicionado ao adesivo para promover aceleração da cristalização do mesmo, melhorando sua resistência a graxas e óleos, além de promover aumento da resistência ao calor da junta adesiva (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005);
- Reativação – Processo que tem por finalidade recuperar a aderência das películas de adesivo, mediante a aplicação de calor ou solvente;
- *Tack* – Propriedade do adesivo que o permite molhar o substrato imediatamente, na ausência ou na presença de pequena pressão aplicada sobre o mesmo, resultando no rápido desenvolvimento de elevada força coesiva do adesivo (POCIUS, 2002);
- *Tackifier* – Substância adicionada à resina base de adesivos elastoméricos, a fim de melhorar as propriedades de *tack* dos mesmos. Tais substâncias são normalmente constituídas de t-butil resinas fenólicas e atuam como anti-plastificantes, aumentando a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a resistência térmica do adesivo resultante (POCIUS, 2002); e
- Temperatura de amolecimento VICAT (ASTM D1525)– temperatura na qual uma agulha penetra o corpo-de-prova de 1 mm de profundidade, sob carga de 10 ou 50 N.

### 2.3 - Comparação entre as ligações adesivas e métodos mecânicos de união

A principal diferença entre os dois métodos supramencionados consiste no fato de que no método mecânico é necessária, para que seja criada uma junta efetiva, a presença de um elemento que transpasse o substrato, criando um orifício no mesmo. Desta forma, nas regiões vizinhas ao orifício pode ocorrer uma concentração de tensão, uma vez que tais regiões têm que suportar não só a força aplicada nas bordas como também a força que seria suportada pelo material que deveria estar ocupando o referido orifício. Tal

concentração de tensão é capaz de provocar perda de propriedades físicas do substrato e da junta mecânica, além de poder promover, precocemente, uma falha por fadiga da junta (SKEIST, 1989).

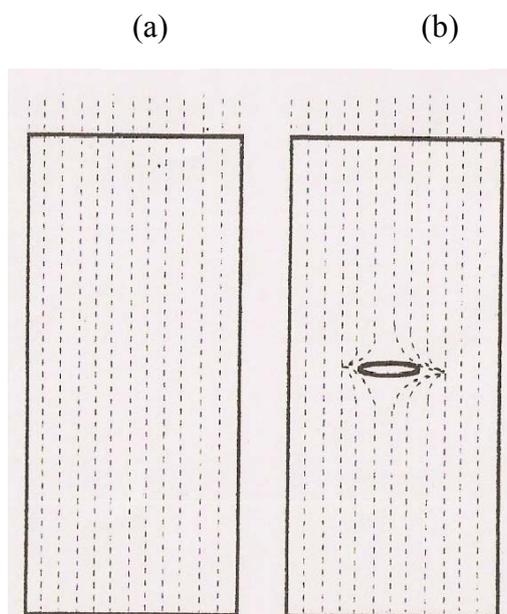


Figura 3 - Diagrama simplificado mostrando a distribuição de linhas de força em (a) substratos unidos por ligação adesiva, sem concentração de tensões, e, (b) substratos unidos por métodos mecânicos de fixação, com concentração de tensão ao redor do orifício (POCIUS, 2002).

Por outro lado, as ligações adesivas, quando executadas de acordo com um projeto adequado de junta adesiva, não apresentam altos índices de concentração de tensão, de forma que as propriedades dos substratos são mantidas. Tais juntas apresentam, no entanto, a desvantagem de necessitarem de uma área de contato bem maior, em relação às juntas mecânicas, entre os substratos a serem unidos, para que suportem um mesmo esforço que estas últimas (POCIUS, 2002).

Finalmente, muitos adesivos não necessitam do aporte de energia mecânica para a consecução da união dos substratos, possuindo a vantagem de poderem ser empregados em materiais sensíveis ao choque, como, por exemplo, explosivos (bastões de dinamite).

Com relação às desvantagens do emprego de ligações por adesivo, pode-se afirmar que sua principal limitação reside no fato de que as mesmas dependem do fenômeno de adesão para que haja adequada transferência de carga ao longo da junta. Como o referido fenômeno se processa nas superfícies dos substratos e adesivo, as características destas superfícies e a maneira como as mesmas interagem passam a

influenciar de forma determinante nas propriedades da junta adesiva. Conseqüentemente, um substrato que possua superfície preparada de maneira inadequada fará com que a junta adesiva apresente propriedades mecânicas inferiores àquelas previstas a partir das características dos substratos e adesivo.

Cabe ainda ressaltar que, em sua maior parte, adesivos são constituídos de materiais poliméricos, os quais apresentam comportamento viscoelástico. Conseqüentemente, adesivos poliméricos caracterizam-se por possuírem mecanismo de falha por fadiga, retardado em relação ao processo mecânico, e por absorverem a energia mecânica aplicada à junta adesiva, dissipando parte de tal energia na forma de calor (AKLONIS *et al.*, 1983). Adicionalmente, Wylde e colaboradores (WYLDE *et al.*, 1998) constataram que fatores ambientais, principalmente temperatura e umidade, possuem efeito significativo na deterioração da resistência mecânica de grande parte das juntas adesivas confeccionadas com adesivos à base de materiais poliméricos. Ainda segundo o mesmo trabalho, foi verificado que, no caso específico de resinas epoxídicas, enquanto a água presente na umidade, exerce efeito plastificante, reversível (sob aquecimento com evaporação da água), sobre a força adesiva, a temperatura promove efeitos de degradação irreparáveis.

Outra desvantagem importante das ligações por adesivo consiste da inexistência de métodos não-destrutivos de controle de qualidade de juntas adesivas, dificultando bastante a análise da adequada aplicação do adesivo e a baixa resistência dos adesivos poliméricos a altas temperaturas.

#### 2.4 – Características dos adesivos

Os parâmetros abaixo relacionados constituem as principais características responsáveis pelas diferenças de propriedade e desempenho entre os diversos tipos de adesivos:

- Viscosidade – Constitui um parâmetro de suma importância e seu controle é fundamental para que se obtenha adequada resistência da junta adesiva. Isto porque se o adesivo possuir viscosidade muito baixa, ele escoará demasiadamente para o interior dos substratos, especialmente se os mesmos possuírem elevada porosidade, resultando em uma película de filme adesivo de espessura insuficiente para que haja boa aderência entre os materiais a serem unidos (ARTECOLA, 2007). Ao contrário, no caso de um

adesivo que possua viscosidade excessivamente alta, o mesmo não será capaz de penetrar completamente nos poros dos substratos, resultando em espaços vazios na interface. A presença de tais espaços vazios, em conjunto com a possível presença de impurezas de baixa energia coesiva nas superfícies dos materiais a serem unidos, ocasionará significativa perda de resistência da junta adesiva (POCIUS, 2002). A Figura 4 demonstra, de forma esquemática, as situações anteriormente descritas.

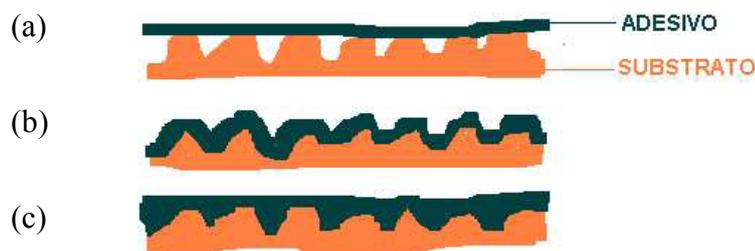


Figura 4 - Representações esquemáticas de (a) adesivo com viscosidade excessiva, (b) adesivo com viscosidade insuficiente e (c) adesivo com viscosidade adequada.

- Teor de Sólidos – Corresponde à parte do filme adesivo que permanece sobre a superfície dos substratos, após a evaporação dos solventes. A importância desse parâmetro deve-se ao fato destes sólidos serem, na realidade, os componentes ativos responsáveis pela colagem dos substratos.
- Tempo de secagem – Intervalo de tempo decorrido entre o instante em que o adesivo foi aplicado sobre o substrato e o instante em que o mesmo teve todo o seu solvente ou água, evaporados.
- Tempo aberto – Corresponde ao intervalo máximo de tempo que um filme adesivo pode permanecer seco, ao ar, e ainda possuir capacidade de ser auto-aderente (“*tack*”), sob determinadas condições de temperatura e umidade relativa do ar. A seqüência dos diversos intervalos de tempo envolvidos em um processo de colagem pode ser visualizada, de forma esquemática, na Figura 5.

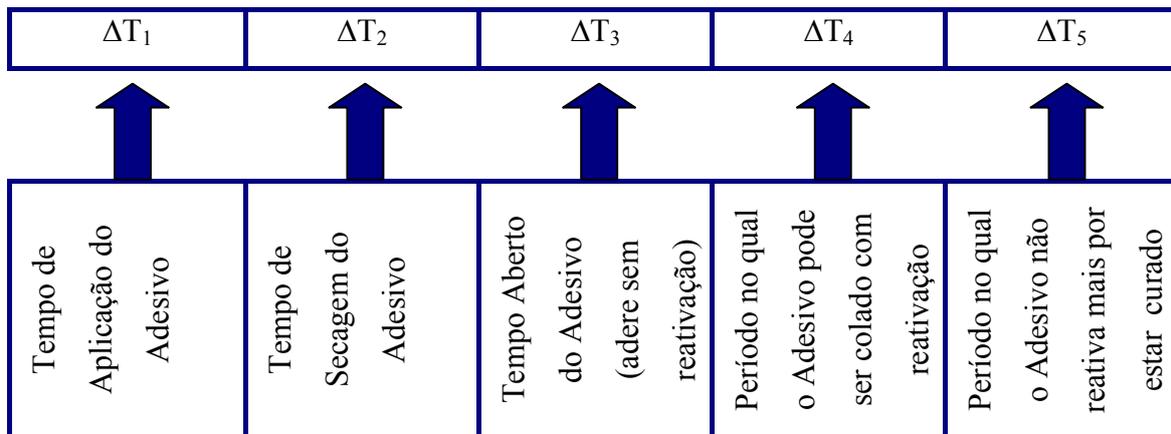


Figura 5 – Seqüência de intervalos de tempo envolvidos em um processo de colagem (ARTECOLA, 2007).

## 2.5 – Classificação dos adesivos

Os adesivos podem ser classificados segundo diversos critérios, a saber: origem dos componentes primários, temperatura de cura, resistência à umidade, composição química, forma física, dentre outros. Neste trabalho, a classificação será feita a partir da composição química e forma física dos adesivos (BORRACHA ATUAL, 2007 e CAMPOS *et al.*, 2004).

No que se refere ao primeiro destes dois critérios, pode-se, inicialmente, dividir os adesivos em dois grandes grupos, conforme abaixo discriminado:

- Adesivos inorgânicos - Dentre os adesivos inorgânicos mais comuns podem ser destacados aqueles à base de silicatos, possuindo, os mesmos, ligações químicas intra e intermoleculares com elevada resistência mecânica; e
- Adesivos orgânicos - Em geral, divide-se ainda tal categoria de adesivos em dois sub-grupos: sintéticos e naturais. Os adesivos orgânicos sintéticos são os mais empregados pelas indústrias calçadista, automobilística, madeireira, dentre outros setores industriais, devido à sua maior resistência à água e, por apresentarem elevada resistência à ação de microrganismos. Adicionalmente, os adesivos sintéticos são também classificados em termofixos e termoplásticos, sendo os primeiros aqueles que endurecem por meio de reações químicas, ativadas por ação do calor ou de catalisadores. Já os adesivos termoplásticos apresentam como característica principal a

sua cura reversível, sendo os mesmos, normalmente, aplicados em emulsão ou no estado fundido. Neste último caso, recebem a denominação especial de adesivos *hot-melt*.

O outro critério comumente utilizado pelas indústrias para classificar os diversos adesivos, diz respeito à forma física dos mesmos (POCIUS, 2002):

- Filme adesivo – Contém todos os agentes de cura necessários para que se obtenha uma resistência eficaz da ligação adesiva; necessita de calor para que a cura se processe e requer manuseio especializado para gerar a cura do adesivo e a ligação propriamente dita. Filmes adesivos devem ser estocados a baixas temperaturas e são amplamente utilizados nas indústrias eletrônica e aeroespacial;
- Adesivos em pasta – Podem ser materiais compostos por uma ou duas partes e possuem forma física de pasta ou líquido viscoso. As pastas de adesivos compostos por uma única parte são vendidas completamente formuladas e contendo todos os materiais necessários para que haja a cura do polímero (adesivo). É preciso adicionar calor ou outra forma de energia para que a cura possa se processar. Esse tipo de material encontra seu maior campo de aplicação na indústria automotiva. As pastas de adesivos em duas partes, por sua vez, são formuladas de modo que os agentes de cura compõem uma das partes e as resinas a serem reticuladas a outra parte. Esses materiais são estocáveis a temperatura ambiente e a cura é concretizada quando as duas partes são misturadas.
- Líquidos adesivos – Esses adesivos são estáveis a temperatura ambiente, quando mantidos no interior de suas embalagens. Tais adesivos são curados pela umidade do ambiente ou pela presença de ar atmosférico. Versões mais sofisticadas de adesivos líquidos são utilizadas na indústria eletrônica na forma de uma combinação *primer*/ líquido. Neste caso, o *primer* contém o agente de cura e os líquidos constituem as resinas curáveis. A mistura dos dois, portanto, resulta na cura do adesivo;
- Adesivos em solução (água ou solvente) - Muito empregados para unir madeiras, borrachas e couro, sendo os mesmos habitualmente empregados pelas indústrias calçadistas, para montagem e colagem de diversos tipos de solados a cabedais de couro. À semelhança dos adesivos em pasta e dos líquidos, podem ser encontrados em uma ou duas partes. Atualmente, entretanto, devido aos prejuízos ecológicos ocasionados pelos solventes orgânicos, grandes esforços têm sido despendidos pelas diversas empresas para substituí-los por adesivos em solução aquosa.

Em virtude de o presente trabalho ter seu escopo limitado ao estudo comparativo dos adesivos habitualmente empregados pelo setor calçadista, na montagem de calçados compostos de solados de borracha SBR e cabedais de couro, apenas os adesivos, em solução, à base de poliuretano e policloropreno serão abordados nas seções subseqüentes.

## 2.6 – Adesivos à base de poliuretano (PU)

### 2.6.1 - Introdução

Os adesivos à base de poliuretanos, também conhecidos como cola PVC, foram introduzidos, há cerca de 50 anos, e são empregados em diversos setores industriais, tais como: construção, embalagens, equipamentos, livros, calçados, móveis, medicina, montagens diversas, eletro-eletrônico, aeroespacial, automotivo, abrasivos, têxteis e outros. Os poliuretanos podem unir a maioria dos materiais sob a forma de adesivos eficientes, resistentes à vibração e aplicáveis em grande faixa de temperaturas. Produzem juntas de alta resistência, permitindo a união de componentes sem necessidade de perfurá-los, evitando a distorção térmica resultante dos processos mecânicos de união em temperaturas elevadas (POLIURETANOS, 2007).

### 2.6.2 – Síntese de poliuretanos

Os polímeros em questão caracterizam-se, quimicamente, por apresentarem, em sua cadeia principal, grupos uretanos. Esses grupos são resultantes da reação entre um isocianato e um grupo hidroxilado, e, sua estrutura química encontra-se representada na Figura 6.

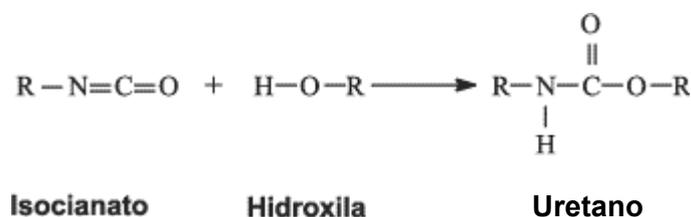


Figura 6 – Reação química de formação do grupo uretano (SILVA *et al.*, 2003).

A polimerização dos uretanos, por sua vez, ocorre através da reação entre um composto contendo dois ou mais grupos isocianatos, em sua estrutura, e um polioliol, de sorte que uma infinidade de poliuretanos, com diferentes propriedades, pode ser

sintetizada, dependendo dos tipos de isocianatos e polióis empregados em sua obtenção (SILVA *et al.*, 2003).

Em relação aos polióis, pode-se empregar desde compostos naturais como o óleo de mamona, que contém grupos hidroxilas que produzem polímeros reticulados, até polióis sintéticos especialmente preparados para produzir polímeros com características específicas. Os referidos compostos são encontrados ainda na forma de poliéteres ou poliésteres, com diferentes funcionalidades e peso molecular (SILVA *et al.*, 2003).

Os isocianatos, por sua vez, podem ser aromáticos ou alifáticos, sendo os primeiros mais reativos e os segundos, por serem mais estáveis, apresentam maior resistência à radiação ultravioleta, além de maior resistência térmica e maior custo (WOODS, 1990). A Figura 7 retrata as diversas possibilidades de isocianatos e polióis comumente empregados na síntese de poliuretanos. A Figura 8, mostra, em seguida, uma típica reação de síntese do referido polímero.

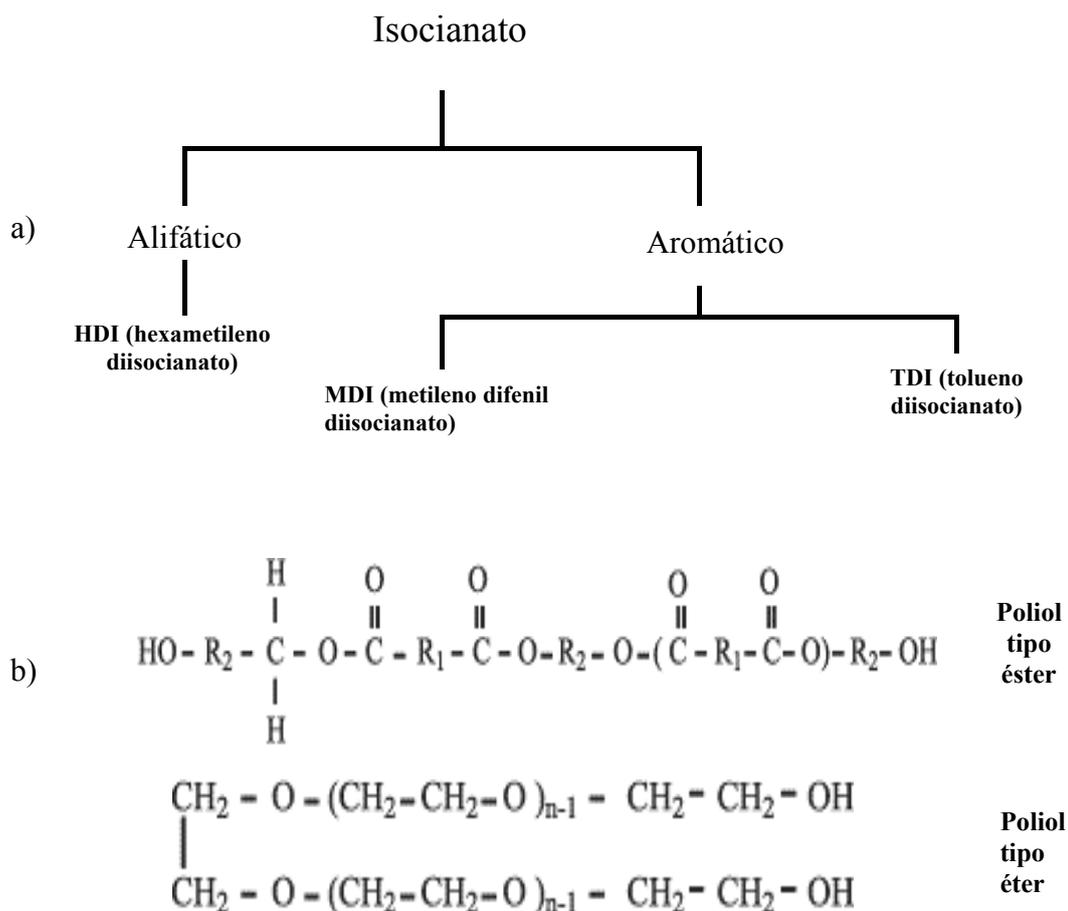


Figura 7 - Representações esquemáticas de (a) principais tipos de isocianatos e (b) tipos de polióis empregados na síntese de poliuretanos (SILVA *et al.*, 2003).

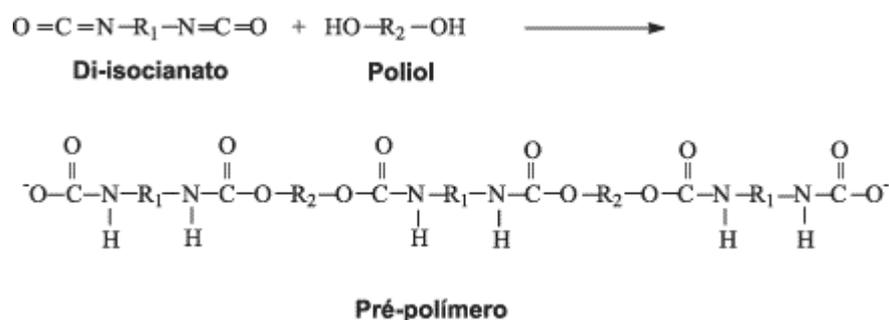


Figura 8 – Reação típica de síntese de poliuretano (SILVA *et al.*, 2003).

### 2.6.3 – Obtenção industrial de adesivos à base de poliuretano

Os elastômeros termoplásticos de poliuretano (TPU) constituem a matéria prima comumente empregada na síntese de tais adesivos em solução, os quais são amplamente usados, para unir uma grande gama de substratos, nos setores calçadista e automotivo (WOODS, 1990 e DOLLHAUSEN, 1985). Quimicamente, os TPU são preparados pela reação de um isocianato, um macroglicol e um extensor de cadeia, sendo este último normalmente uma molécula pequena de diol (SÁNCHEZ-ADSUAR, 2000). A Figura 9 mostra a estrutura típica de um poliuretano sintetizado a partir dos compostos acima mencionados.

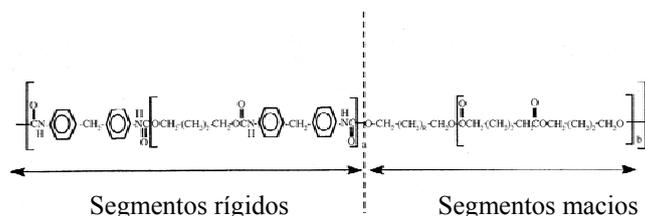


Figura 9 – Modelo estrutural de um adesivo TPU preparado a partir da reação entre os seguintes compostos: difenil-metano-4,4'-diisocianato (MDI), poliadiipato 1,4-butanodiol e etileno glicol (extensor de cadeia) (SÁNCHEZ-ADSUAR, 2000).

Conforme pode-se observar a estrutura dos TPU consiste de copolímeros em bloco do tipo (AB)<sub>n</sub>, contendo segmentos rígidos alternados com segmentos macios. Os segmentos rígidos são altamente polares e gerados como resultado da reação entre o isocianato e o extensor de cadeia, enquanto que os segmentos macios correspondem a longas cadeias poliméricas provenientes do macroglicol, os quais são flexíveis e relativamente apolares (SÁNCHEZ-ADSUAR, 2000). Tais diferenças de polaridade

entre os segmentos rígidos e macios resultam em separação de fases na estrutura dos TPU, com a conseqüente geração de micro-domínios (KOBBERSTEIN *et al.*, 1984). Os domínios rígidos, provenientes das interações entre os segmentos rígidos, conferem aos adesivos em questão, temperaturas relativamente altas de fusão, enquanto que os domínios macios, criados pelas interações entre os segmentos também macios, conferem flexibilidade e propriedades elastoméricas aos TPU, além de baixa temperatura de amolecimento.

Cabe ainda ressaltar que os TPU tipicamente empregados na produção de adesivos, possuem reduzido número de segmentos rígidos, sendo suas propriedades essencialmente determinadas pelas propriedades dos segmentos macios. Conseqüentemente, tais compostos possuem faixa de serviço em intervalo de temperatura localizado entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de amolecimento dos segmentos elastoméricos, as quais situam-se, normalmente, em valores que variam de -60°C até uma faixa de 60-100°C, respectivamente (SÁNCHEZ-ADSUAR *et al.*, 1997).

#### 2.6.4 – Propriedades

Os adesivos de PU em solução exibem propriedades excelentes que superam as dos produzidos com outros elastômeros sintéticos, no que diz respeito à resistência a gorduras, óleos e plastificantes, sendo o sistema preferido para a colagem de substratos de poli(cloreto de vinila) (PVC) plastificado. A indústria calçadista é a maior consumidora destes adesivos com solvente, os quais são usados para unir diversos tipos de solados a cabedais de couro. Para solas de PU e PVC somente é necessário lixá-las ou esfregá-las com solvente, antes da aplicação do adesivo, porém para solados de borracha, constituídos de copolímeros aleatórios de butadieno e estireno (SBR), ou ainda de copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), um pré-tratamento mais agressivo é necessário para ativar a superfície, ou seja, para compatibilizá-la com o adesivo a ser empregado. Para compostos de borracha SBR é necessário o uso de agente clorado, porém para EVA são empregados métodos mais severos de modificação de superfície, como aplicação de descarga corona, tratamento químico com compostos contendo ácido sulfúrico e tratamentos com radiação UV ou com mistura desta radiação e ozônio ( LANDETE-RUIZ *et al.*, 2005 e MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005).

As etapas de colagem de solados, após tratamento superficial dos substratos, que usualmente usam 10 g de filme de TPU por par, são: 1) aplicação da solução de adesivo no cabedal, 2) aplicação do adesivo no solado, 3) evaporação forçada do solvente por 7 a 30 min, 4) reativação do adesivo por aquecimento do cabedal e do solado em faixa de temperatura que varia de 50 a 80°C, 5) colagem do solado no cabedal, 6) prensagem por 12 s a 0,8 MPa (ARTECOLA, 2007).

Serão analisados, a seguir, os principais fatores que afetam de maneira primária o desempenho dos adesivos em tela:

- Relação percentual (%) entre segmentos rígidos e macios na estrutura química dos adesivos TPU – Estudos anteriores (SANCHEZ-ADSUAR, 2000 e SÁNCHEZ-ADSUAR *et al.*, 1994) mostraram que a cristalinidade de adesivos TPU é conferida pelos segmentos macios, macroglícóis, presentes nos mesmos. Ainda segundo esses autores, isso ocorre porque os segmentos rígidos, por possuírem alta polaridade, interagem entre si mais rapidamente, restando menos tempo para que ocorra organização, e, resultando, conseqüentemente, em estruturas menos cristalinas do que aquelas formadas pelos domínios macios. Tais estudos provaram ainda, por meio de análises de difratogramas de Raios-X, que adesivos TPU contendo teores de segmentos rígidos superiores a 40%, são completamente amorfos, apresentando baixo grau de separação de fases e de organização estrutural.

Em relação ao desempenho mecânico das juntas adesivas, os referidos autores observaram que, para juntas de PVC/ adesivo TPU /PVC, à medida em que se aumentava o percentual de segmentos rígidos, não só os valores de resistência ao descascamento decaíam, como também o modo de falha das juntas mudava de adesiva para coesiva do adesivo. A Figura 10 ilustra a variação de desempenho mecânico de tais juntas adesivas, em função do teor de segmentos rígidos presente no adesivo TPU.

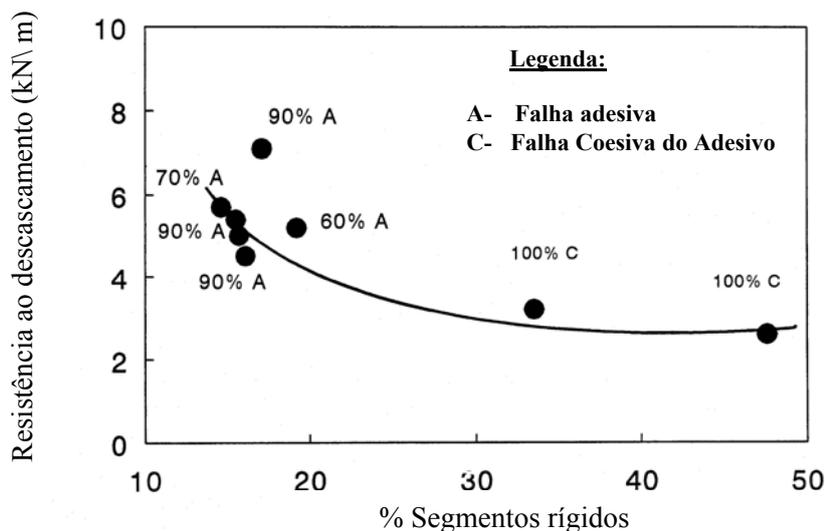
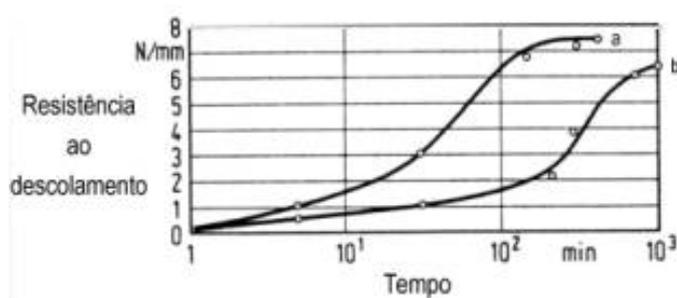


Figura 10 – Variação da resistência ao descascamento (T-peel strength), em função do percentual de segmentos rígidos em TPU (SANCHEZ-ADSUAR, 2000).

- Grau de reticulação - Nos adesivos de um componente feitos com TPU, as propriedades podem ser melhoradas pela reticulação com poliisocianatos, de modo que, quanto maior for o grau de reticulação, maior será resistência à hidrólise, resistência térmica e maior será a velocidade de cura do adesivo resultante, ocasionando um bom desenvolvimento inicial da adesão (POLIURETANOS, 2007). A Figura 11 mostra a influência da velocidade de cura sobre a resistência ao descolamento, em adesivos de TPU.



a) Adesivo com alta velocidade de cura (Processo de cura 90% concluído em 2 horas); e

b) Adesivo com baixa velocidade de cura (Processo de cura 90% concluído em 20 horas).

Figura 11 – Efeito da velocidade de cura na propriedade de resistência ao descolamento, em adesivos TPU (POLIURETANOS, 2007).

### 2.6.5 – Degradação

Estabilidade térmica pode ser definida como a habilidade que possui um composto em manter suas propriedades físicas, em elevadas temperaturas, na ausência de oxigênio.

Cabe ressaltar que, a estabilidade térmica difere da estabilidade termo-oxidativa, uma vez que, no segundo caso, o que se determina é a resistência à decomposição, de uma determinada substância, na presença de calor e atmosfera oxidante.

Os adesivos de poliuretano, por serem substâncias poliméricas, estão sujeitos a várias formas de degradação por ação de fatores ambientais, que podem atuar por meio de processos físicos e/ou químicos, resultando em deterioração das propriedades dos mesmos.

Em relação à estabilidade térmica das ligações químicas uretanas, alguns estudos (SPECIALCHEM, 2007) indicam que as mesmas são apenas razoavelmente resistentes ao calor, não devendo os referidos materiais serem submetidos a temperaturas superiores a 100° C. Tais estudos indicam ainda, que o mecanismo de degradação dessas substâncias por ação de temperatura, pode se dar por dois processos distintos, a saber: degradação física, com quebra reversível da estrutura em rede do polímero e degradação química, resultando em quebra, irreversível, das ligações químicas intra e inter-moleculares, das cadeias de poliuretano.

No que se refere à degradação física, sabe-se que a mesma é mais crítica em poliuretanos termoplásticos e poliuretanos termorrígidos com baixa densidade de reticulação, e que seus efeitos manifestam-se pelo amolecimento do material, com conseqüente aumento da fluência e queda do módulo (SPECIALCHEM, 2007). Tais efeitos, no entanto, podem ser bastante minimizados pela incorporação de ligações cruzadas nos polímeros termoplásticos ou aumento da densidade de reticulação nos polímeros termorrígidos (LUCAS *et al.* 2001). A Figura 12 retrata a influência da presença de ligações cruzadas na estabilidade térmica dos adesivos de PU.

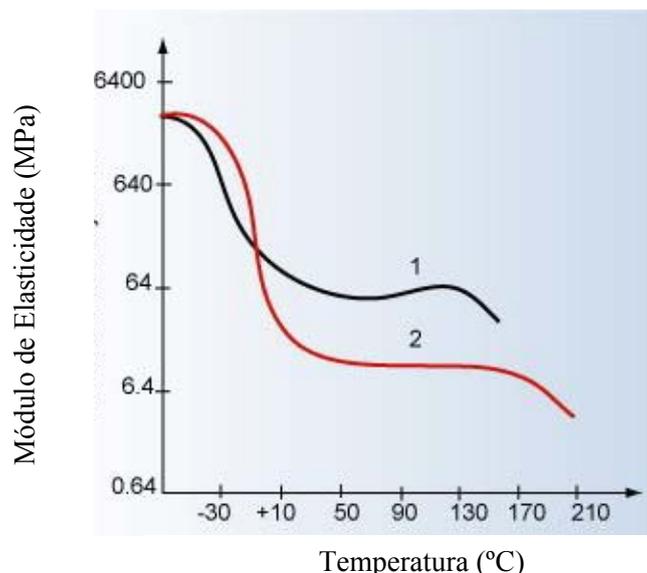


Figura 12 – Módulo vs. Temperatura para (1) poliuretano termorrígido e (2) poliuretano termoplástico linear (SPECIALCHEM, 2007).

A degradação química, por sua vez, não é comumente observada em temperaturas práticas de aplicação da maioria das juntas adesivas. Ainda assim, tal espécie de deterioração pode ocorrer em temperaturas bastante elevadas, acima de 150°C, uma vez que a dissociação térmica a altas temperaturas é uma característica inerente de adesivos e recobrimentos à base de poliuretanos (HERRERA *et al*, 2002). As ligações uretanas começam a romper em temperaturas que variam entre 150°C e 250°C, dependendo da estrutura molecular do polioli e isocianato empregados na formulação do produto (SPECIALCHEM, 2007). Sabe-se ainda que a estabilidade das ligações uretanas varia em função dos seguintes fatores (WOODS, 1990):

- Polióis - Quanto maior o número de substituintes no carbono contendo a hidroxila, menos estável será a ligação uretana. Conseqüentemente, tem-se, para essa categoria de compostos, a seguinte ordem decrescente de estabilidade térmica das ligações uretanas resultantes:

Alquil primário > Alquil secundário > Alquil terciário

- Isocianatos - À medida em que a reatividade desses compostos aumenta, ou os mesmos tornam-se estericamente mais impedidos, menos estável será a ligação uretana gerada. Dessa forma, tais compostos podem ser colocados na seguinte ordem decrescente de estabilidade térmica dos poliuretanos resultantes:

Hexametileno Diisocianato (HMDI) > Metileno Difenil Diisocianato (MDI) > Tolueno Diisocianato (TDI).

Herrera e colaboradores (HERRERA *et al.*, 2002) mostraram que tanto os elastômeros termoplásticos de poliuretano à base de polióis poliéster, como os à base de polióis poliéter, quando analisados por termogravimetria (TGA) em atmosfera de gás nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min, apresentaram degradação (perda de massa) em dois estágios, na faixa de temperatura de 280-485°C. O primeiro estágio em ambos os casos, envolve a quebra das ligações uretanas, com evolução de gás carbônico como produto principal desta etapa de degradação. Já o mecanismo envolvido na segunda etapa do processo de perda de massa, refere-se à degradação dos segmentos polióis, variando, portanto, para os dois tipos de polímero, e, gerando uma infinidade de voláteis diferentes para cada um dos casos. Os autores observaram ainda que o poliuretano do tipo éster apresentou 90% de perda de sua massa inicial, ao passo que o poliuretano do tipo éter apresentou apenas 85% de perda de sua massa inicial, o que pode ser explicado pelo fato de que maiores teores de oxigênio nos polióis, resultam em maiores perdas de massa total. A Figura 13 mostra as curvas de TGA e DTG (Termogravimetria Derivativa) obtidas, nas condições acima mencionadas, para os poliuretanos do tipo poliéster e poliéter.

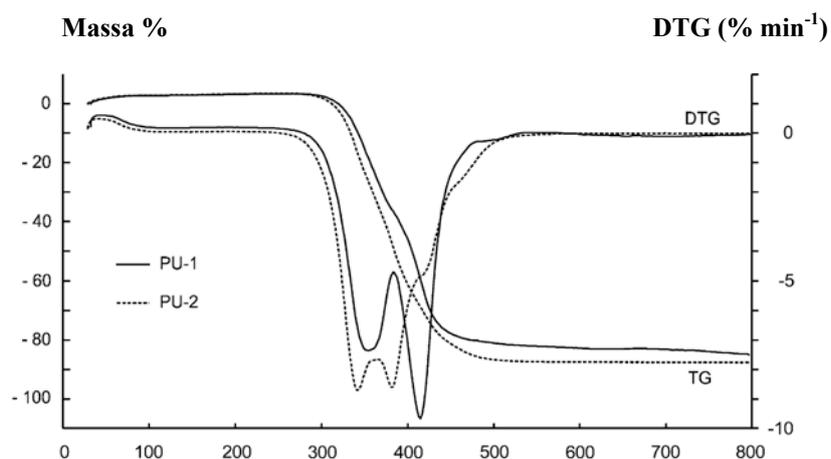
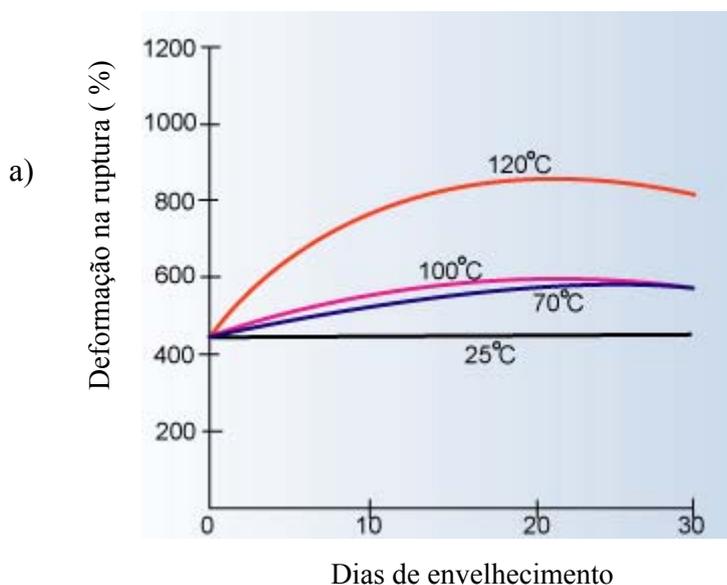


Figura 13 - Curvas TGA e DTG para poliuretanos tipo éter (PU-1) e tipo éster (PU-2), sob atmosfera de N<sub>2</sub> e taxa de aquecimento de 10°C/min (HERRERA *et al.*, 2002).

O segundo mecanismo de deterioração, por ação ambiental, a ser discutido no presente trabalho, diz respeito à instabilidade à oxidação dos adesivos à base de poliuretanos. Novamente, tal instabilidade pode ser fruto de dois processos distintos, a saber: oxidação termicamente induzida e oxidação fotoliticamente induzida.

Em ambos os casos a instabilidade é ocasionada ou iniciada pela formação de radicais livres, os quais, por serem espécies extremamente reativas, rapidamente reagem com oxigênio, resultando na formação de radicais peróxi. Tais radicais, por sua vez, podem reagir novamente com cadeias poliméricas, levando à formação de radicais hidroperóxi, os quais, por ação de luz ou calor, podem se decompor, gerando novos radicais, capazes de reiniciar o processo de degradação por oxidação. O mecanismo acima descrito possui três etapas cinéticas distintas: iniciação, propagação e terminação.

No que se refere à instabilidade oxidativa termicamente induzida, pode-se dizer que os materiais à base de poliuretanos, são, em geral, considerados estáveis para aplicações em temperaturas inferiores a 80°C. Entretanto, para temperaturas acima desse valor, tais materiais começam a apresentar deterioração gradual, mas permanente, de suas propriedades de resistência mecânica. As Figuras 14 (a) e (b) mostram o efeito exercido por altas temperaturas sobre o aumento da deformação na ruptura de poliuretanos comerciais (aumento da fluência) e sobre a diminuição da tensão de ruptura dos mesmos, respectivamente. Tais figuras indicam ainda que a taxa de degradação é dependente da temperatura, o que significa que quanto mais elevada for a temperatura de aplicação do material à base de PU, mais rapidamente o mesmo sofrerá deterioração de suas propriedades mecânicas.



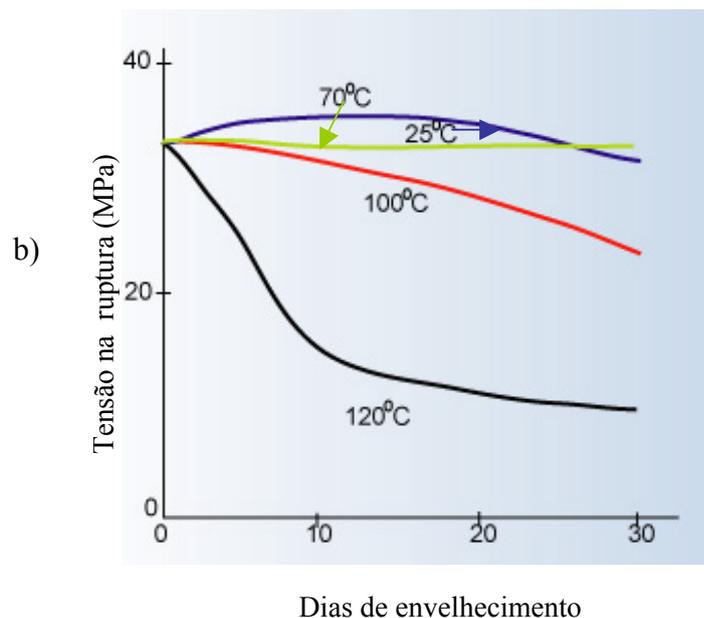


Figura 14 – Efeitos da degradação oxidativa, termicamente induzida, nas propriedades de (a) alongamento na ruptura e (b) tensão de ruptura, em poliuretanos comerciais, curados com diaminas, e, submetidos a processos de envelhecimento, por 30 dias, a temperaturas de 25°, 70°, 100° e 120°C (SPECIALCHEM, 2007).

A perda de propriedades deve-se à clivagem das ligações poliéter ou poliéster, dependendo do tipo de poliálcool que foi empregado, presentes na estrutura das cadeias principais das moléculas de poliuretano. Ainda, no que se refere a esse tema, cabe ressaltar que, em relação a esse processo específico de degradação, as ligações do tipo poliéster apresentam maior estabilidade do que as do tipo poliéter. Como forma de melhorar a estabilidade de poliuretanos pertencentes a este último grupo, duas estratégias podem ser adotadas pelos fabricantes de adesivos: substituição de algumas ou de todas as ligações tipo éter por silicone ou adição de agentes antioxidantes, sendo esta última, a estratégia normalmente adotada (SPECIALCHEM, 2007).

Uma outra forma de amenizar a instabilidade oxidativa pode ser feita pela escolha adequada do componente isocianato, uma vez que isocianatos aromáticos, em virtude de apresentarem maior habilidade em efetuar ligações cruzadas, são mais resistentes a este tipo de processo degenerativo do que isocianatos alifáticos (SKEIST, 1989). Além disso, impurezas metálicas, tais como ferro e cobre, catalisam a oxidação de poliuretanos e, as mesmas, devem, portanto, ser completamente removidas do produto final.

Já no que se refere à estabilidade fotolítica de um determinado material, podemos defini-la como sendo a resistência que o mesmo apresenta diante de sua exposição à radiação ultravioleta (UV).

Esse tipo de degradação não é considerado muito significativo, no caso de adesivos de poliuretano, em virtude de os mesmos permanecerem, normalmente, protegidos no interior da junta adesiva. Entretanto, em certas aplicações em que é necessária a direta exposição do adesivo de PU à luz solar, a fotodegradação pode conduzir a perdas de propriedades físicas e alteração da coloração do mesmo. Esse processo de degradação ocorre em dois estágios principais:

- 1º estágio – Processo de fotólise, o qual envolve a absorção da radiação UV, seguida da formação de radicais livres (Etapa de iniciação); e
- 2º estágio – Processo de auto-oxidação, no qual os radicais livres, formados no estágio anterior, interagem com o oxigênio para gerar os radicais peróxi (Etapa de propagação).

A maior parte dos adesivos de PU apresenta escurecimento e deterioração de sua superfície, como resultado de sua exposição à radiação UV. Tal deterioração de superfície pode, ainda, dependendo da extensão da referida superfície, em relação ao volume de adesivo, ocasionar degradação das propriedades físicas do material como um todo.

Novamente, à semelhança dos agentes estabilizantes empregados no controle da degradação oxidativa térmica, o formulador de adesivos pode preparar adesivos resistentes à oxidação fotolítica pela adição de estabilizantes adequados.

Após terem sido analisados os diversos fatores envolvendo os mecanismos de degradação térmica e oxidativa nos adesivos de PU, será abordada, a seguir, uma das propriedades mais importantes, no que se refere às limitações de emprego deste tipo de adesivo: a susceptibilidade ao ataque hidrolítico.

A estabilidade hidrolítica, no caso de moléculas de poliuretano, está intrinsecamente relacionada à natureza hidrofóbica de sua cadeia principal de modo que, dentre os três principais tipos de polióis utilizados na formulação de poliuretanos, os mesmos podem ser classificados na seguinte ordem decrescente de estabilidade hidrolítica (HEPURN, 1982):

Em função do que foi apresentado, é esperado que os maiores esforços na estabilização hidrolítica venham sendo direcionados para os poliuretanos do tipo éster. Dentro desse enfoque, já foram desenvolvidos aditivos à base de carbodiimidas, como por exemplo o Staboxal PCD<sup>®</sup>, fabricado pela Bayer, e o Satrastab, desenvolvido pela SATRA (Shoe and Allied Trade Association, Kettering, England), os quais se mostraram bastante eficientes no controle da degradação por hidrólise em adesivos de poliuretano empregados pelo setor calçadista (HOLE, 1972).

Em relação ao mecanismo de atuação da degradação hidrolítica, sabe-se que a umidade representa a maior ameaça à estabilidade dos adesivos de PU, uma vez que a mesma possui alta polaridade e grande capacidade de permeação no interior dos mesmos. Sabe-se ainda que duas são as formas possíveis de degradação de uma junta adesiva, em virtude da exposição à umidade:

- Efeito na estrutura interna do adesivo – A umidade é capaz de alterar as propriedades físicas do material adesivo, em virtude de dois fatores principais: modificação de sua temperatura de transição vítrea e/ou reação química com o polímero, sendo esta reação denominada de hidrólise. Entretanto, em ambas as situações, para que a umidade possa alterar as propriedades de um adesivo, é necessário, inicialmente, que a mesma seja capaz de penetrar e se difundir para o interior do adesivo. Dessa forma, a deterioração ocorre, na maioria dos casos, mais rapidamente em um ambiente com 100% de umidade relativa do que em materiais imersos em água, no estado líquido, devido à maior facilidade de permeação de moléculas de vapor.

A maior ou menor capacidade de ingresso de moléculas de água, em um determinado polímero, pode ser deduzida a partir dos seus valores de coeficiente de permeabilidade e de constante de difusão da água (SPECIALCHEM, 2007). O primeiro desses parâmetros é definido como sendo a quantidade de vapor nas condições padrões, capaz de permear uma amostra de 1cm<sup>2</sup> de área e 1 cm de espessura, em um intervalo de tempo de 1s, quando aplicada uma diferença de pressão de 1 cm Hg ao longo do polímero. Já o coeficiente de difusão pode ser definido como sendo uma medida da facilidade com que a molécula de água se desloca no interior do polímero.

Como uma das conseqüências da permeação de água em polímeros, temos a redução das interações intermoleculares entre as diversas cadeias poliméricas, resultando no

abaixamento da temperatura de transição vítrea dos mesmos, diminuição da resistência à tração, diminuição do módulo de elasticidade e aumento do alongamento na ruptura.

Cabe ressaltar ainda que, alguns materiais poliméricos, notadamente os poliuretanos do tipo éster, são muito suscetíveis a sofrer transformações químicas ou hidrolisar, quando expostos à umidade por períodos prolongados, uma vez que a resistência à hidrólise dos segmentos éster é cerca de uma ordem de grandeza menor do que a dos grupos uretanos (THOMPSON *et al.*, 2006). Novamente, a hidrólise promove a deterioração dos adesivos, resultando em materiais com menor rigidez, módulo e maior fluidez. A Figura 15 ilustra a degradação das cadeias poliméricas em virtude de reação química de hidrólise.

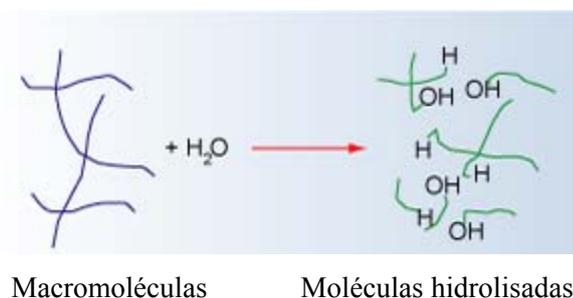


Figura 15 – Esquema simplificado da degradação hidrolítica sofrida por adesivo à base de poliuretano.

Conforme pode ser observado na Figura 15, as reações de hidrólise promovem a ruptura de ligações químicas presentes no adesivo, resultando em diminuição do peso molecular do mesmo (GILLEN *et al.*, 1996), ocasionando, normalmente, deterioração de suas propriedades mecânicas e falha coesiva das juntas adesivas. Entretanto, antes que tal falha ocorra, o adesivo incha, devido à absorção de água, sofrendo deformações em sua estrutura, podendo, portanto, em alguns casos, resultar em falha adesiva. A Figura 16 exhibe o comportamento mecânico, de um composto TPU, quando exposto à atmosfera com 74% umidade relativa.

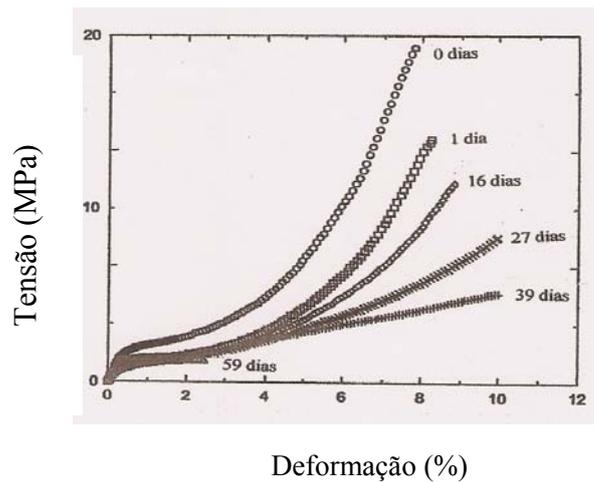


Figura 16 – Curvas Tensão x Deformação para amostras de TPU submetidas a diferentes períodos de exposição hidrolítica (THOMPSON *et al*, 2006).

- Efeito na interface – A umidade, além de comprometer as propriedades físicas, no interior dos adesivos, é também capaz de migrar, preferencialmente, para a região da interface substrato-adesivo, desalojando, conseqüentemente, material adesivo, desta região. O referido mecanismo encontra-se ilustrado na Figura 17 e o mesmo constitui a principal causa da diminuição da resistência mecânica de juntas adesivas, em ambientes contendo elevados teores de umidade.

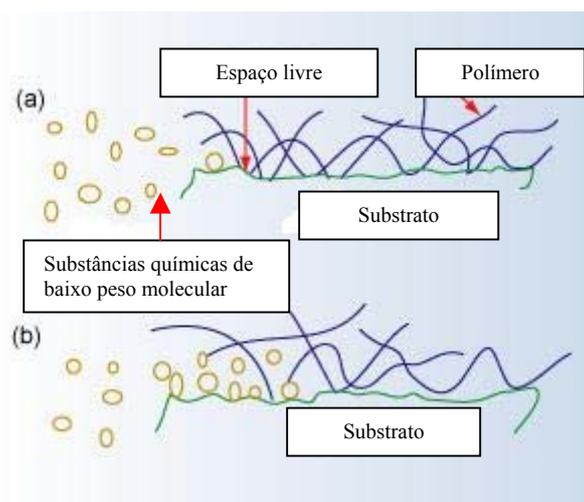


Figura 17 – Mecanismo de desalojamento de adesivo da interface substrato-polímero, em virtude da presença de umidade ou outras moléculas de baixo peso molecular, na interface.

Cabe ainda ressaltar que cada sistema substrato-adesivo terá o seu mecanismo próprio de degradação hidrolítica, mecanismo esse que terá maior preponderância do efeito degenerativo da umidade, no interior do adesivo ou na interface, dependendo da estrutura química dos componentes da junta adesiva. Sendo assim, sabe-se, por exemplo, que os adesivos à base de resinas nitrilo-fenólicas não são suscetíveis ao mecanismo de desalojamento na interface, de modo que, nesse caso, as falhas das juntas adesivas ocorrem de forma coesiva, no adesivo, mesmo quando as referidas juntas são testadas após 24 meses de exposição à umidade. Por outro lado, uma ligação adesiva à base de resina nylon-epóxi degrada rapidamente em iguais condições de umidade, devido à alta permeabilidade do material empregado, resultando em falha adesiva, devido ao desalojamento de adesivo da interface, por moléculas de vapor d'água.

## 2.7 – Adesivos à base de policloropreno

### 2.7.1 – Introdução

Os adesivos à base de policloropreno, também conhecidos como cola neoprene, sintética, de sapateiro ou cola forte, caracterizam-se por apresentarem coloração amarelada, sendo os mesmos normalmente empregados na preparação de peças componentes e na montagem de calçados.

### 2.7.2 – Síntese de policloropreno

O polímero em questão é sintetizado por processo de poliadição, a partir de monômeros de cloropreno. As estruturas químicas do referido monômero e do polímero resultante encontram-se ilustradas na Figura 18.

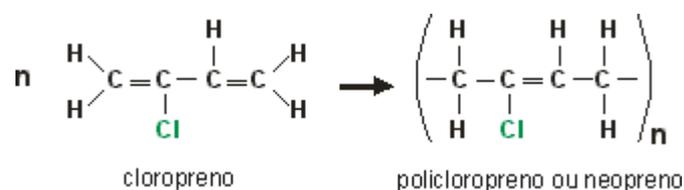


Figura 18 – Estrutura química do monômero de cloropreno e do policloropreno.

### 2.7.3 - Métodos de fabricação (BORRACHA ATUAL, 2007)

Existem basicamente três processos industriais habitualmente empregados na fabricação dos referidos adesivos, sendo os mesmos denominados de: técnica clássica, método da dissolução direta e método combinado.

A primeira técnica consiste em mastigar a borracha em um misturador interno ou de cilindros e durante esta operação adicionar ao polímero agentes protetores, óxidos metálicos, *tackifier* e cargas. Em seguida a mistura é cortada em pedaços ou grânulos, sendo os mesmos posteriormente juntados à resina e ao sistema solvente capaz de dissolvê-los. Este método apresenta as seguintes vantagens:

- Fácil controle da viscosidade final da cola, uma vez que o tempo dispensado na mastigação da borracha é inversamente proporcional à viscosidade final da cola. Tal fenômeno é resultante do trabalho mecânico do misturador sobre a cadeia polimérica;
- Bom comportamento reológico da cola, pois a operação de mastigação reduz o tamanho das longas cadeias macromoleculares, quebra suas ramificações e destrói eventuais microgéis, ou seja, reduz-se a viscosidade da borracha, determinando a obtenção de um produto de boa processabilidade, com bom espalhamento e reduzido tamanho de partícula;
- Limitação da sedimentação de óxidos metálicos e cargas, já que a mastigação propicia maior interação físico-química destes sólidos com a borracha, dificultando que estes se desagreguem do leito da cola e apareçam como resíduo de fundo; e
- Eliminação de microgel e água que possam ter se formado durante estocagem inadequada ou por tempo exagerado, uma vez que o trabalho mecânico e o calor desenvolvidos na mastigação tendem a eliminar esses inconvenientes.

Entretanto, a grande desvantagem deste método é a demanda por equipamentos custosos, além da reduzida produtividade, se comparada àquela proporcionada pelo método de dissolução direta.

Neste último método (dissolução direta), por outro lado, não há mastigação prévia da borracha, pois o mesmo consiste em adicionar-se, de uma só vez, o sistema solvente, as resinas, óxidos metálicos, agentes protetores, policloropreno e cargas minerais, em um agitador adaptado para tal.

O referido método apresenta como vantagens evidentes de cunho econômico: investimento reduzido em equipamentos, consumo reduzido de energia, além de

economia de tempo e mão de obra. Em contra partida, alguns inconvenientes podem ser destacados, além do fato evidente de exigir do fabricante cuidados especiais com a estocagem do policloropreno, especialmente no que diz respeito aos fatores tempo e temperatura. Dentre eles pode-se citar:

- Viscosidade final difícil de controlar;
- Risco de sedimentação dos óxidos metálicos e cargas minerais, pois a ausência de interação entre estes sólidos e a borracha, provenientes da não mastigação dos ingredientes, favorece a sedimentação dos mesmos; e
- Processabilidade, às vezes, insuficiente. Como a mastigação é responsável pela redução do tamanho das cadeias macromoleculares e quebra de suas ramificações, a ausência desse processo pode vir a provocar efeitos indesejáveis, como dificuldade no espalhamento da cola por pincel, espátula e pulverizadores, ocasionando má penetração da cola no substrato.

As vantagens econômicas importantes, associadas aos inconvenientes técnicos, decorrentes da utilização desta última técnica, conduziram os fabricantes de adesivos de policloropreno, a utilizar processos intermediários, objetivando, principalmente, à obtenção de produtos com bom comportamento reológico.

Tal processo intermediário, também denominado de método combinado, consiste em mastigar-se, parcialmente, a borracha a ser utilizada no adesivo (entre 10-50% da borracha total empregada no processo), juntamente com os óxidos metálicos e cargas. A mistura resultante é então dissolvida junto com o restante da borracha não mastigada. O processo em lide permite, dessa forma, a minimização da sedimentação dos óxidos, melhor controle da viscosidade final e significativa melhora no comportamento reológico da cola.

Todavia, como desvantagem, a exemplo do que ocorre na técnica clássica, tal processo requer alto investimento em equipamentos, uma vez que emprega os equipamentos de mastigação de borracha.

#### 2.7.4 – Propriedades

De uma maneira geral, o policloropreno caracteriza-se por ser um elastômero que apresenta como principais propriedades: boa resistência a óleo, calor, chama, oxigênio,

ozônio e luz solar; alta resistência à tração e à abrasão, além de elevada resiliência, similar à borracha natural (MARTINS *et al.*, 2002).

Complementarmente, além dessas propriedades, as quais são aplicáveis aos elastômeros de policloropreno de uma maneira genérica, os adesivos à base dessa substância, em particular, possuem propriedades específicas que são responsáveis pela grande importância comercial deste produto:

- Aderência sobre uma enorme variedade de substratos – A presença de um átomo de cloro na estrutura química do polímero, lhe confere uma polaridade bastante acentuada, a qual permite o desenvolvimento de fortes interações físicas com os substratos e melhor adesão sobre os mesmos, sem que haja necessidade de aplicação prévia de substância halogenante na superfície destes substratos (ARTECOLA, 2007);
- Pega imediata – Propriedade relacionada ao fato de o cloropreno “soldar-se” sobre ele mesmo antes da sua cristalização mediante uma pequena pressão exercida;
- Desenvolvimento de boa coesão – Resultante da facilidade de cristalização dos adesivos de policloropreno, estando esta propriedade diretamente relacionada à estereorregularidade da estrutura macromolecular do polímero. A coesão imediata aumenta progressivamente à temperatura ambiente, graças à cristalização, aumentando, igualmente, o módulo e rigidez do filme (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005); e
- Resistência ao envelhecimento e agentes de degradação química – considerando-se uma formulação convencional contendo óxidos metálicos e agentes antioxidantes, o adesivo possui excelente resistência a fatores de degradação (oxigênio, ozônio, calor), podendo conservar a coesão da colagem efetuada.

Entretanto, à semelhança do que já foi analisado para os adesivos à base de poliuretano, diversos fatores podem interferir no desempenho mecânico e na estabilidade térmica dos adesivos à base de policloropreno. Dessa forma, será feita, a seguir, análise, em linhas gerais, dos principais fatores a serem controlados pelos fabricantes e usuários deste tipo de produto:

- Presença de cargas contendo negro de fumo – A presença de tal componente, em proporções entre 40-45 phr (*per hundred resin*), confere ao elastômero excelente desempenho no que se refere às suas propriedades mecânicas de resistência à tração, rasgamento e abrasão, além de resultar em menor alongamento na ruptura (MARTINS *et al.*, 2002). A Figura 19 ilustra tal melhoria de propriedades, utilizando, como

exemplo, curvas tensão x deformação para misturas elastoméricas de policloropreno, contendo diferentes teores de carga de negro de fumo.

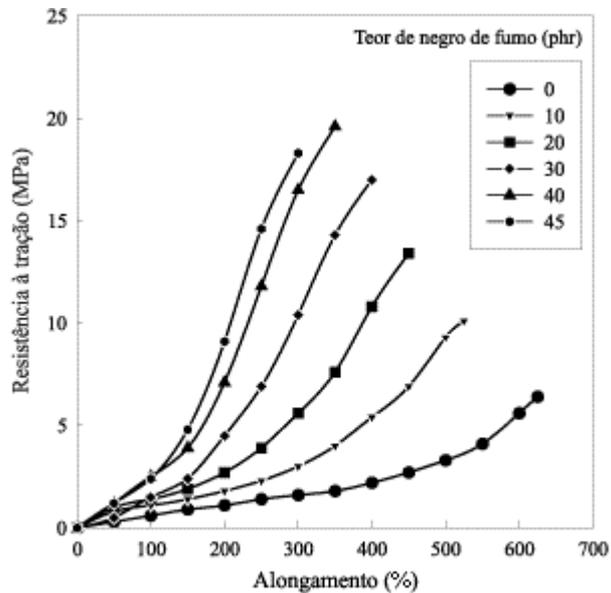


Figura 19 – Resistência à tração x alongamento para composições de elastômeros de policloropreno com negro de fumo ( MARTINS *et al.*, 2002).

Além da influência sobre as propriedades mecânicas, a presença de cargas exerce influência determinante sobre diversos parâmetros da vulcanização, promovendo, desta forma, diminuição no tempo de pré-cura (tempo necessário para que se inicie o processo de vulcanização –  $t_{s2}$ ) e índice de velocidade de cura (CRI), além de aumento no tempo de vulcanização a 90% (tempo necessário para que se obtenha material 90% reticulado –  $t_{90}$ ). Tais parâmetros de vulcanização, por sua vez, são de extrema importância, pois, de acordo com Martins e colaboradores (MARTINS *et al.*, 2002) o grau de vulcanização interfere sobremaneira nas propriedades mecânicas e na estabilidade térmica de tais adesivos. A Figura 20 ilustra a influência do teor de carga sobre os diversos parâmetros de vulcanização.

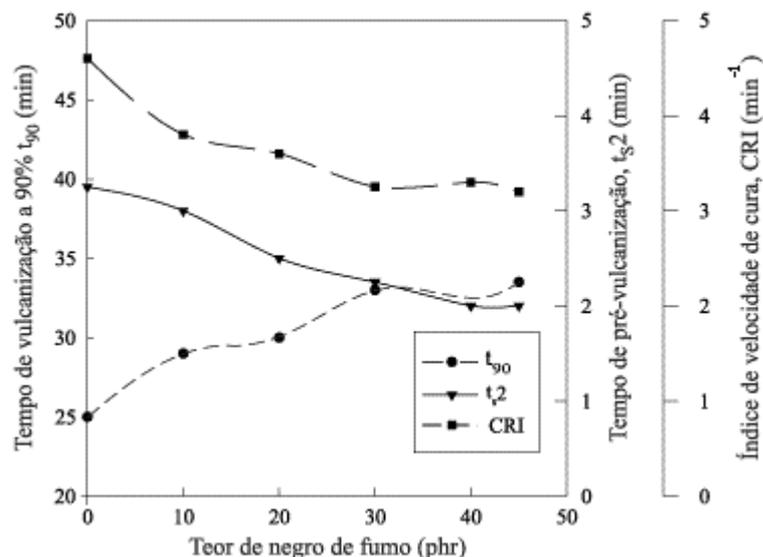


Figura 20 – Parâmetros de vulcanização de composições de elastômeros de policloropreno com negro de fumo (MARTINS *et al.*, 2002).

- Teor de poliisocianato misturado ao adesivo de policloropreno – Conforme dados de literatura (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005), sabe-se que a adição de poliisocianato é essencial para a obtenção de adesivos de policloropreno capazes de gerar juntas adesivas com elevado desempenho nos ensaios de resistência ao descascamento. Foi ainda estabelecido (SKEIST, 1989) que tal adição favorece a cura destes adesivos a baixas temperaturas, além de melhorar a resistência dos mesmos à hidrólise. A Tabela 2 ilustra a influência do percentual de poliisocianato adicionado ao adesivo nos resultados de ensaios de resistência ao descascamento para juntas adesivas EVA/ policloropreno/ EVA e no modo de falha das referidas juntas.

Tabela 2 – Valores de resistência ao descascamento para juntas adesivas EVA12/ Policloropreno/ EVA12, antes e após envelhecimento.

Junta adesiva	Teor de poliisocianato no adesivo (%)	Resistência ao descascamento sem envelhecimento (kN/m)	Resistência ao descascamento após envelhecimento (kN/m)
EVA12/ Policloropreno/ EVA12	0	1,1 (A)	1.2 (A)
	1	3,0 (A+C <sub>EVA</sub> )	2.6 (A+C <sub>EVA</sub> )

	3	3.6 (A+C <sub>EVA</sub> )	2.3 (C <sub>EVA</sub> )
	5	3.9 (A+C <sub>EVA</sub> )	3.0 (C <sub>EVA</sub> )

Fonte: MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005.

Os resultados indicam que, à medida que o teor de poliisocianato foi aumentado, melhorou a resistência ao descascamento das juntas adesivas, em virtude de o mesmo ser responsável pela cura mais rápida dos adesivos. Conseqüentemente, pelo fato de os adesivos estarem mais curados, os mesmos tornaram-se mais resistentes e o modo de falha das juntas passou de adesiva (A) para falha mista adesiva e coesiva do substrato de EVA (A+C<sub>EVA</sub>) (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005).

Da mesma forma, o envelhecimento das citadas juntas, o qual foi realizado a 50° C, 95% de umidade relativa, por 72 horas, promoveu a pós-cura do adesivo, tendo aumentado sua resistência mecânica e modificado o modo de falha para coesiva do substrato de EVA (C<sub>EVA</sub>). Entretanto, os autores não observaram aumento da resistência ao descascamento uma vez que o tratamento das superfícies de EVA12 com ácido sulfúrico, promoveu danos significativos nas mesmas, após envelhecimento (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005).

#### 2.7.5 – Degradação

Anachkov e colaboradores (ANACHKOV *et al.*, 1993) reportaram que os elastômeros e, em especial, o policloropreno, são muito suscetíveis à degradação oxidativa. Entretanto, somente alguns anos depois, foi realizado trabalho (DELOR *et al.*, 1996) visando simular o efeito das irradiações fotolítica e térmica, sobre elastômeros de policloropreno, em condições moderadas que fossem representativas de um processo de envelhecimento natural dos mesmos. O referido trabalho avaliou ainda a influência do grau de reticulação e negro de fumo no processo de degradação oxidativa. Os autores empregaram dois tipos diferentes de elastômeros de policloropreno, denominados de CR1 e CR2, cuja diferença nas formulações está no teor de negro de fumo e óleos.

Como condição de envelhecimento, para as amostras descritas, os autores utilizaram oxidação fotolítica ou térmica.

Inicialmente, como resultado dos dois processos de oxidação, os autores observaram rápido amarelamento das duas amostras (CR1 e CR2) não reticuladas, tendo tal fato sido atribuído a reações de desidrocloração, com formação de estruturas altamente conjugadas na cadeia principal, à semelhança do mecanismo de degradação já estabelecido para o PVC. Complementarmente, em razão da presença do átomo substituinte de cloro na dupla ligação, os autores concluíram que o mecanismo de degradação era bem mais complexo do que de outros dienos elastoméricos, tais como polibutadieno e poliisopreno.

O mecanismo completo de degradação proposto para o policloropreno pode ser visualizado na Figura 21.

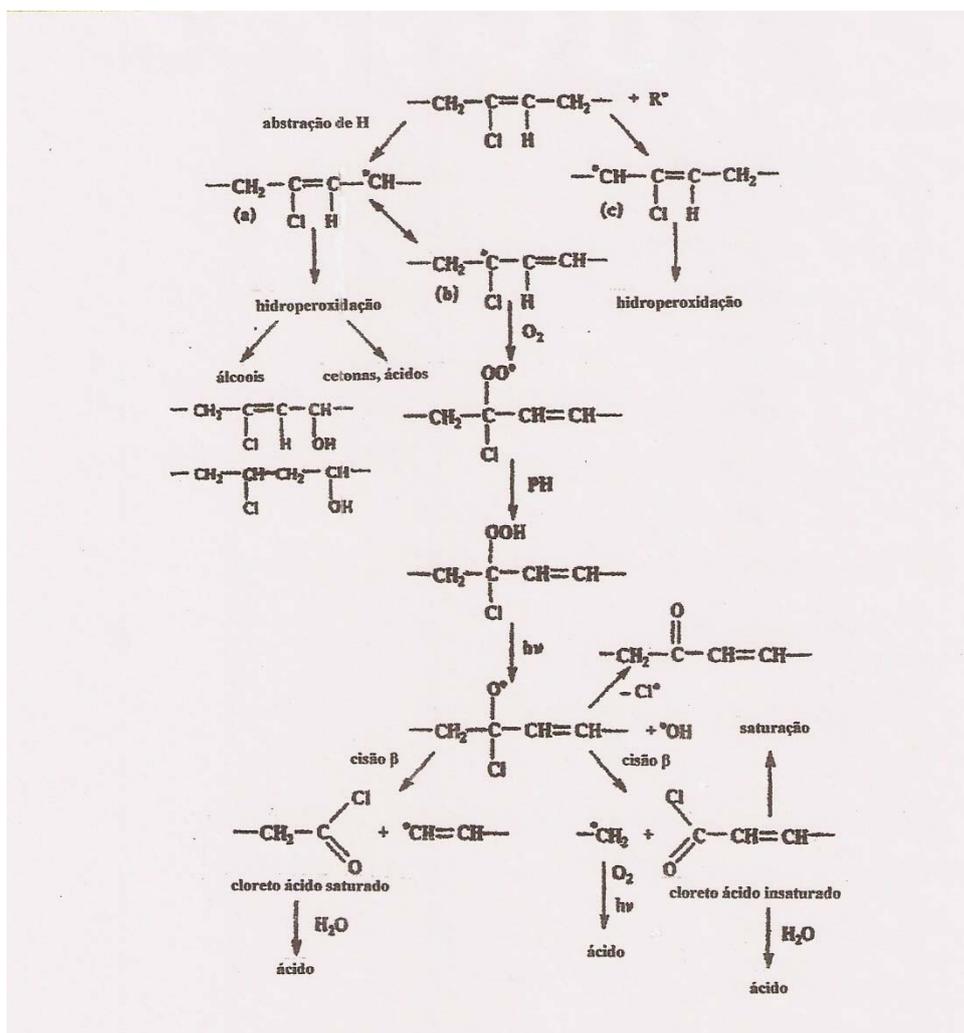


Figura 21 – Mecanismo de degradação do policloropreno (DELOR *et al.*, 1996).

Adicionalmente, cumpre destacar que o mecanismo também é válido para o caso das amostras CR1 e CR2 reticuladas, com a única diferença de que a formação de ligações cruzadas promove um decréscimo drástico da taxa de oxidação, uma vez que as mesmas atuam como redutoras da permeabilidade de oxigênio na matriz do elastômero. Da mesma forma, a amostra contendo negro de fumo (CR2) também apresenta taxas de oxidação menores, em virtude da referida carga ter atuado, nesse caso, como agente anti-oxidante (DELOR *et al.*, 1996).

Assim como já visto para os adesivos de poliuretano, o uso de agentes anti-oxidantes constitui, normalmente, a solução adotada pelos formuladores de adesivos de policloropreno para evitar a desidrocloração e conseqüente insaturação e enrijecimento da cadeia carbônica principal. Da mesma forma, os tipos e os mecanismos de atuação das várias classes de agentes de proteção também são os mesmos já analisados anteriormente.

## 2.8 – Adesão

### 2.8.1 – Teorias da adesão

Em virtude do fenômeno da adesão se processar nas superfícies dos substratos e adesivos, as interações físicas, químicas e físico-químicas que se processam nas interfaces substrato/ adesivo, são determinantes no desempenho mecânico das juntas adesivas resultantes.

Embora os mecanismos de adesão não tenham sido, até hoje, bem entendidos, existem algumas teorias que se propõem a explicar o mecanismo responsável pela formação da ligação adesiva. As referidas teorias serão apresentadas a seguir, devendo-se, entretanto, ressaltar que, para cada sistema substrato/ adesivo particular, diferentes serão os mecanismos preponderantes (JOINPLASTICS, 2007).

- Teoria da adsorção – Essa teoria propõe que, uma vez que haja proximidade suficiente entre as moléculas superficiais dos substratos e adesivo, esses materiais tenderão a se unir, uma vez que forças interfaciais estarão atuando sobre os mesmos. Tais forças de atração interfacial podem ser de vários tipos, sendo as mais comuns as forças físicas de Van der Waals, ou ligações secundárias, e as forças químicas, normalmente covalentes, denominadas de ligações primárias. No caso das forças físicas de interação, é necessário que haja contato íntimo entre as moléculas do substrato e adesivo, em virtude da intensidade das mesmas variar com o inverso da sexta potência

da distância entre os átomos ou moléculas. Em contrapartida, as forças químicas de interação são consideravelmente mais intensas do que as anteriores e geram ligações adesivas muito mais efetivas.

Baseadas nessa teoria, as indústrias de adesivos têm empenhado esforços no desenvolvimento de substâncias poliméricas denominadas *primers*. Tais substâncias são aplicadas às superfícies dos substratos antes da aplicação do adesivo e possuem a função de se ligar quimicamente ao adesivo e substrato, promovendo a compatibilização química entre os mesmos.

- Teoria da interligação mecânica – O princípio envolvido nesta teoria é antigo e intuitivo e está relacionado ao fato de que o aumento da irregularidade da superfície do substrato promove uma melhor ancoragem mecânica do adesivo neste, além de criar uma superfície limpa, isenta de substâncias de baixa energia superficial e de também aumentar a área superficial a ser colada. Tal processo de aumento da irregularidade pode ser obtido por métodos físicos (lixando ou jateando a superfície, por exemplo) ou até mesmo por métodos químicos bastante sofisticados (como tratamento com radiação ultravioleta).
- Teoria da camada fraca – Muitas vezes, na falha de um adesivo, a ruptura não se dá na interface, mas em uma região no interior do substrato ou adesivo, bem próxima à interface. Segundo esta teoria, a adesão fraca em uma junta adesiva pode ser ocasionada pela presença na interface de substâncias de baixo peso molecular, líquido não polimerizado do adesivo, ar aprisionado, umidade ou impurezas. Neste caso, como o contaminante é considerado coesivamente mais fraco do que o adesivo ou substrato, a falha da junta deve ocorrer dentro da camada do contaminante. A Figura 22 ilustra o fenômeno da camada fraca.

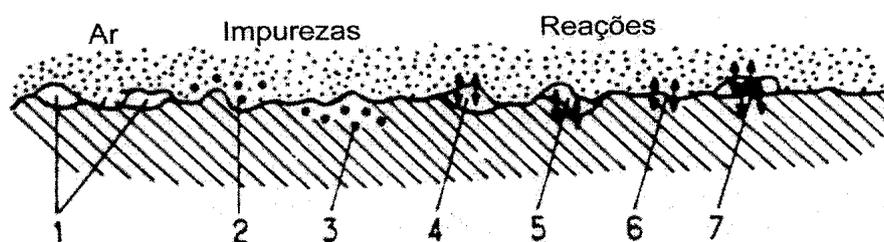


Figura 22 – Modelo de camadas fracas: 1) Ar aprisionado, 2) e 3) Impurezas na Interface e 4) a 7) Reações entre os componentes (AFONSO, 2004).

- Teoria da solubilidade (SKEIST, 1989) – Considera que para substratos orgânicos e apolares, o parâmetro de solubilidade passa a constituir importante ferramenta na seleção de um adesivo para determinado substrato. Esta teoria está intimamente relacionada à teoria da adsorção, na medida em que, para que haja decréscimo da energia livre do sistema ( $\Delta G$ ), fruto da mistura entre adesivo e substrato, é necessário que haja efetiva ligação entre os dois. A Equação 2.1 descreve a relação termodinâmica existente entre os parâmetros: variação de energia livre do sistema ( $\Delta G$ ), calor de mistura ( $\Delta H$ ), variação de entropia do sistema ( $\Delta S$ ) e temperatura (T).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Em geral, quando dois materiais são misturados, ocorre um aumento na entropia do sistema, fazendo com que o segundo termo da equação acima seja negativo. Conseqüentemente, pode-se inferir que os materiais tenderão a se combinar a não ser que o termo correspondente ao calor da mistura apresente valor elevado.

Adicionalmente, sabe-se que o valor de  $\Delta H$  depende da intensidade das forças atrativas entre adesivos e substratos, forças essas que podem ser primárias ou secundárias. Caso tais forças sejam muito intensas, como é o caso das ligações de hidrogênio e covalentes,  $\Delta H$  assumirá valor negativo, resultando em  $\Delta G$  negativo e mistura espontânea (adesivo molha o substrato). Entretanto, para substratos poliméricos apolares, tais forças atrativas são, na maioria das vezes, oriundas de interações secundárias de Van der Waals, as quais são pouco ou moderadamente intensas, resultando em  $\Delta H$  positivo. Conseqüentemente, nesta última situação, para que  $\Delta G$  seja negativo torna-se necessário que:

$$|\Delta H| < |T\Delta S| \quad (2.2)$$

Sendo assim, torna-se claro que, para que haja molhabilidade de um determinado adesivo em substratos apolares,  $\Delta H$  deve assumir um valor bem pequeno, próximo de zero.

Por outro lado, sabe-se que o valor do calor de mistura ( $\Delta H$ ) pode ser calculado conforme a Equação 2.3:

$$\Delta H = V (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad (2.3)$$

As variáveis  $V$ ,  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ , representam, respectivamente, volume total da mistura, fração volumétrica do componente 1, fração volumétrica do componente 2, parâmetro de solubilidade do componente 1 e parâmetro de solubilidade do componente 2.

Analisando-se então a Equação 2.3, pode-se concluir que quanto maior for a diferença entre os valores de  $\delta_1$  e  $\delta_2$ , maior será o valor de  $\Delta H$  resultante, dificultando, dessa forma, a combinação entre adesivo e substrato. Aplicando esta última equação ao problema de mistura entre adesivo e substrato, tem-se que um deles corresponde ao componente 1 e o outro ao 2, de forma que, para que haja molhabilidade adequada, é essencial que os mesmos possuam valores de parâmetros de solubilidade bem próximos.

Cabe ainda ressaltar que esses parâmetros estão relacionados à energia coesiva dos materiais, sendo os mesmos definidos segundo a Equação de Hildebrand (2.4):

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad (2.4)$$

Como  $\Delta E$  corresponde à energia de vaporização do material e  $V$  ao volume molar, pode-se depreender que:

- ✓ À medida em que grupos polares são introduzidos em determinada substância, torna-se necessário maior aporte de energia para vaporizá-la, resultando em maiores valores de  $\delta$ ; e
- ✓ Como polímeros não são substâncias voláteis, seus  $\delta$  não podem ser medidos diretamente, sendo os mesmos, então, considerados como sendo iguais ao  $\delta$  do solvente que promoveu o maior inchamento em sua estrutura.
- Teoria da tensão crítica superficial dos substratos (POCIUS, 2002) – Constitui a teoria mais empregada nos diversos estudos relacionados ao desempenho de adesivos em determinados substratos. Tal teoria prega que, para que haja molhabilidade de um adesivo qualquer em um determinado substrato sólido, é necessário que a energia superficial do adesivo selecionado seja inferior à energia superficial do substrato. Cabe ressaltar, entretanto, que a molhabilidade é uma condição necessária mas não suficiente para que haja adequada adesão entre dois substratos, uma vez que o bom desempenho mecânico de uma junta adesiva qualquer depende também dos seguintes fatores: compatibilidade química entre os substratos e adesivos, ancoragem mecânica do adesivo no substrato, remoção de impurezas das superfícies dos substratos, dentre outros.

Como não existem métodos diretos de determinação de energia superficial de sólidos, uma vez que, nesta situação, não é trivial conceber uma maneira de medir aumento de área superficial, utiliza-se de métodos indiretos, baseados na determinação de ângulos de contato, para a estimativa deste parâmetro. Tais métodos, desenvolvidos por Zisman e colaboradores (ZISMAN *et al.*, 1952), e, Owens e colaboradores (OWENS *et al.*, 1969), serão detalhadamente analisados no item 2.8.3.1, o qual refere-se à determinação de ângulos de contato.

## 2.8.2 – Preparo da superfície dos substratos

A utilização de ligações adesivas nos diversos segmentos industriais vem atrelada à dificuldade de que as superfícies não apresentam, na maioria das vezes, os atributos, necessários para promover adesão eficiente. Tais atributos, por sua vez, envolvem uma série de fatores, como por exemplo: compatibilidade química com o adesivo, topologia que proporcione ancoragem mecânica do adesivo, ausência de camada fraca, dentre outros. Conseqüentemente, caso a superfície não atenda aos requisitos acima, a mesma apresentará baixa energia superficial e a ligação adesiva será ineficiente. Pode-se então deduzir que, para que juntas adesivas apresentem desempenho mecânico satisfatório, é fundamental que as superfícies dos substratos sofram tratamentos prévios, anteriores à colagem, de forma a terem suas energias superficiais elevadas.

### 2.8.2.1 – Substratos de borracha SBR

As borrachas SBR e SBS, as quais são constituídas de copolímeros aleatórios e em blocos, respectivamente, de monômeros de estireno e butadieno, representam substratos bastante apolares que necessitam de tratamentos superficiais antes de receberem a aplicação do adesivo apropriado (ROMERO-SANCHEZ *et al.*, 2007). Tais tratamentos visam, portanto, promover o aumento da energia superficial dos referidos materiais, resultando em melhoria na resistência mecânica da junta adesiva.

Os principais tratamentos superficiais, habitualmente empregados em tais materiais são:

- Tratamento por descarga corona – Trata-se de um dos métodos mais populares para preparo de superfície de polímeros e tem por objetivo tornar as referidas superfícies mais receptivas a tintas e outros recobrimentos funcionais. Uma camada dielétrica é

formada, ou no eletrodo polarizado, ou no eletrodo aterrado. Quando voltagem é aplicada, ocorre a ionização das moléculas do gás presente entre os eletrodos, que por sua vez bombardeiam a superfície do polímero, causando sua modificação. Depende do gás, da voltagem, da frequência, tempo e distância entre eletrodos. Entretanto, estudos prévios (ROMERO-SANCHEZ *et al.*, 2005) indicam que tal método não é muito eficiente para aplicação em substratos de SBR, uma vez que o mesmo promove apenas modificação química da superfície da borracha, através da remoção de substâncias contaminantes, sem, no entanto, introduzir modificações topológicas (rugosidade) que favoreçam a ancoragem mecânica do adesivo no substrato.

- Tratamento por radiação UV – Método que se baseia no fato de que a energia emitida por um pulso de radiação UV pode ser elevada o suficiente para quebrar ligações covalentes e promover uma morfologia de superfície que favoreça a adesão. Esta morfologia apropriada é resultante da oxidação da superfície e do aumento de rugosidade da mesma. Quanto maior for o tempo de exposição da superfície da borracha à radiação UV, maiores serão as modificações produzidas pelo referido tratamento, e, mais resistente, mecanicamente, será a junta adesiva resultante (ROMERO-SANCHEZ *et al.*, 2005).
- Tratamento por plasma – O plasma pode ser definido como sendo um gás ionizado que possui densidade equitativa de cargas positivas e negativas. As reações que ocorrem em um sistema de plasma são essencialmente via radicais-livres e resultam da interação entre os íons e elétrons presentes no plasma, com a superfície. O referido método possui custos muito elevados uma vez que é operado em pressões abaixo da pressão atmosférica, sendo por esse motivo muito pouco empregado nas indústrias.
- Tratamento químico – A halogenação da superfície dos substratos em meio de solvente, constitui o tratamento químico superficial mais comumente empregado pelo setor calçadista, para o preparo de solados de borracha para a colagem, uma vez que o mesmo proporciona alto grau de modificação de tais superfícies, não só pela criação de heterogeneidades e fendas na superfície das mesmas, como também pela introdução de grupos oxigenados e clorados. Romero-Sanchez e colaboradores (ROMERO-SANCHEZ *et al.*, 2005) comprovaram a extensão de tais modificações, em superfícies de SBR, conforme ilustrado na Figura 23, a qual mostra as modificações topológicas produzidas pelos tratamentos de descarga corona, radiação UV e halogenação nas superfícies dos referidos substratos.

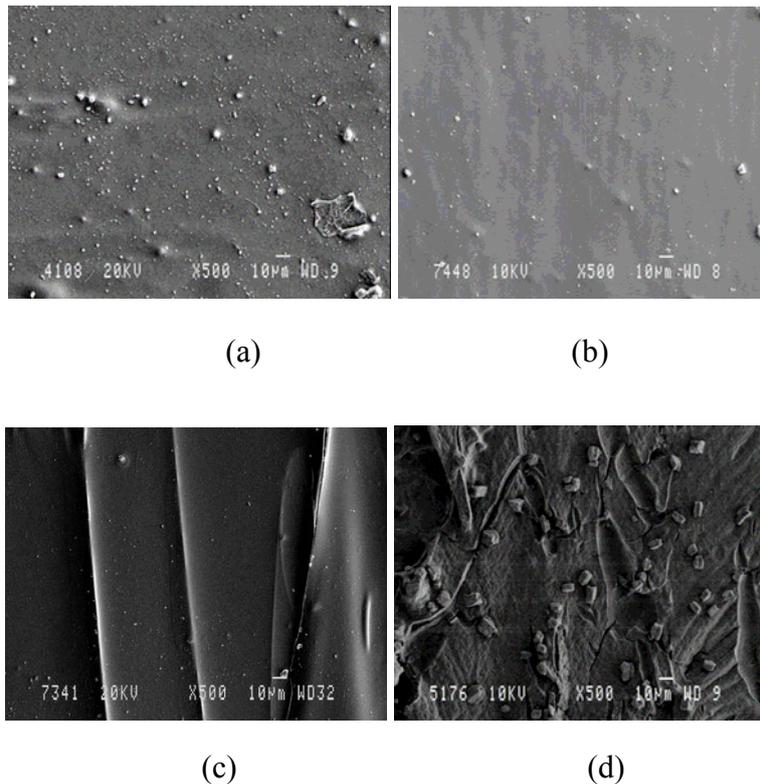


Figura 23 - Micrografias de MEV da superfície de SBR (a) sem tratamento, (b) tratada com descarga corona ( $4,6 \text{ J/cm}^2$ ), (c) tratada com radiação UV (2 min) e (d) tratada por processo de halogenação (2% em peso TCI/MEK) (ROMERO-SANCHEZ *et al.*, 2005).

Os autores observaram que tal tratamento promove reação química entre o agente de cloração e a borracha, gerando uma interface com composição química diferenciada, a qual melhora, significativamente, a qualidade da adesão (ROMERO-SANCHEZ *et al.*, 2005). Como compostos halogenantes empregam-se, normalmente, soluções de ácido tricloroisocianúrico em solventes orgânicos. Finalmente, a concentração dessas soluções (PASTOR-BLAS *et al.*, 1997), a duração do tratamento de halogenação (ROMERO-SANCHEZ *et al.*, 2001) e o tipo de solvente utilizado no preparo da solução (ROMERO-SANCHEZ *et al.*, 2001), constituem as principais variáveis que podem afetar o desempenho mecânico das juntas adesivas e o modo de falha das mesmas.

#### 2.8.2.2 – Substratos de couro

O couro constitui, de longe, a matéria prima mais importante na confecção de cabedais de sapatos. Em geral, a natureza porosa dos couros facilita a sua ligação a adesivos em solução, especialmente àqueles à base de poliuretano e policloropreno

(VÉLEZ-PAGÉS *et al.*, 2005). Entretanto, para que se consiga uma boa adesão, é necessário remover a camada mais externa do couro, de forma a expor o *corium*, parte do couro com maior coesão das fibras de colágeno, ao adesivo. Para tal, a literatura relata os seguintes métodos habitualmente empregados:

- Lixamento da superfície do couro – Pode ser realizado por processo manual ou, industrialmente, por meio de escovas de aço rotatórias. Método que possui como desvantagem o fato de poder danificar, rasgando ou enfraquecendo, os couros finos, mais sensíveis (VÉLEZ-PAGÉS *et al.*, 2005).
- Lixamento brando da superfície seguido da aplicação de *primer* – Método eficiente quando esse último é capaz de penetrar no couro, aumentando a coesão das fibras de colágeno. É importante também que o referido composto seja compatível com o adesivo a ser utilizado no processo de colagem. Atualmente, diferentes *primers*, em solução, à base de poliuretano e policloropreno, contendo até 10% em peso de isocianato, têm sido desenvolvidos para colar couro a borrachas (VÉLEZ-PAGÉS *et al.*, 2005).

### 2.8.3 – Técnicas de caracterização dos substratos

#### 2.8.3.1 – Ângulo de contato

O estudo da adesão não tem como ser desvinculado do estudo do fenômeno de molhabilidade, de modo que, para que se obtenha uma junta adesiva eficiente, é necessário que o aderente e o adesivo estejam em contato íntimo. Tal eficiência, por sua vez, conforme previamente discutido neste trabalho (item 2.8.1), está totalmente condicionada à minimização ou eliminação das falhas ou defeitos interfaciais e à compatibilidade química entre adesivo e aderente.

Sabe-se ainda que, sempre que dois diferentes materiais entram em contato um com o outro, surgem fortes interações de natureza química e física, na região da interface, relacionadas à energia superficial dos referidos materiais. Conseqüentemente, pelo que foi até então exposto, torna-se clara a importância da determinação das energias superficiais dos substratos na caracterização da união de diversos materiais (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999).

A energia superficial pode ser simplesmente entendida tomando-se os líquidos como exemplos, uma vez que suas moléculas, por possuírem liberdade de movimento, tendem a ocupar um lugar no espaço em que suas energias potenciais estejam minimizadas, ou

seja, um local em que estejam sujeitas a um equilíbrio de forças (forças iguais em todas as direções). Como as moléculas ou partículas, localizadas na interface, estão sujeitas apenas a forças direcionadas para o interior do líquido, conforme Figura 24, deduz-se, facilmente, serem as regiões de interface, regiões de mais alta energia. Conseqüentemente, a fim de minimizar seus níveis totais de energia, um líquido tenderá a assumir sempre formas que resultem na menor área superficial possível, ou seja, de esferas.

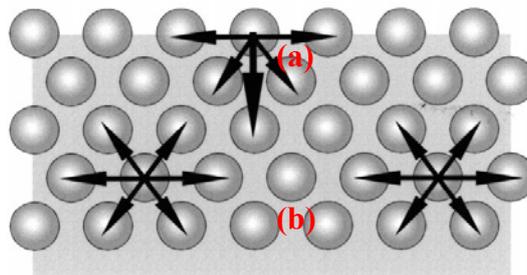


Figura 24 - Forças atuando entre moléculas de um líquido (a) na interface e (b) no seio do líquido (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999).

Ainda no que se refere aos líquidos, a realização de trabalho é necessária para levar uma molécula, reversivelmente, do interior do líquido para a interface, resultando em aumento de sua área superficial. A partir do que já foi exposto, define-se então a energia superficial de um material, como sendo o trabalho acima mencionado, por unidade de área superficial, a volume e temperatura constantes, sendo a mesma comumente expressa em  $(J/m^2)$  ou  $(N/m)$ . Cabe ressaltar ainda que métodos experimentais bastante simples, como o método da gota, do Anel de Du Nuoy e da Placa de Wilhelmy, são rotineiramente empregados para a determinação da tensão superficial de líquidos, cujo valor é numericamente igual ao da energia superficial dos mesmos (ADAMSON, 1993).

Entretanto, o conceito de tensão superficial não se aplica a sólidos e, embora seja provável que superfícies sólidas encontrem-se sob tensão, não é tarefa trivial conceber um método capaz de medir aumento de área superficial ou forças necessárias para passar sondas através da superfície de um sólido, sem que a mesma seja irreversivelmente danificada.

No entanto, da mesma forma que nos líquidos, os sólidos também possuem desbalanceamento de ligações em suas superfícies, e, conseqüentemente, métodos indiretos para a estimativa de energia superficial de sólidos foram desenvolvidos.

Indiscutivelmente as formas mais simples de se efetuar tais estimativas baseiam-se nas medições de ângulos de contato.

Para efetuar a determinação experimental do ângulo de contato, uma gota de líquido é colocada, por meio de uma seringa, sobre uma superfície sólida e utiliza-se um goniômetro para efetuar a medida. Considera-se, nesse procedimento, que a superfície sólida seja rígida e lisa, que o líquido não interage quimicamente com a superfície sólida e deve-se tomar cuidado para que a mesa sobre a qual repousa a superfície sólida esteja precisamente nivelada. As medidas devem ser repetidas várias vezes, em várias gotas diferentes, as quais devem ser posicionadas em vários pontos distintos da superfície sólida. Espera-se um grau de acurácia de  $\pm 1^\circ$  para medidas que tenham sido criteriosamente realizadas (ADAMSON, 1993).

A Figura 25 mostra, de forma simplificada, um esquema do experimento de ângulo de contato e as tensões interfaciais entre as fases sólida, líquida e gás.

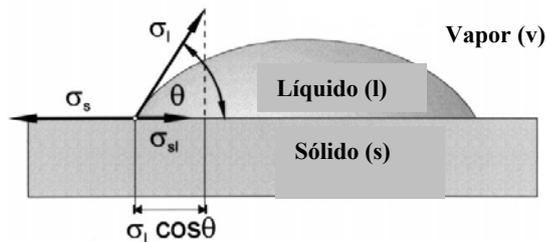


Figura 25 - Determinação do ângulo de contato ( $\theta$ ) (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999).

O desenho da Figura 25 permite a visualização da equação de Young:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos\theta \quad (2.5)$$

Os parâmetros  $\sigma_s$ ,  $\sigma_l$  e  $\sigma_{sl}$  referem-se às energias superficiais do sólido, líquido e à tensão interfacial sólido-líquido, respectivamente. Conforme já mencionado,  $\theta$  e  $\sigma_l$  constituem parâmetros facilmente determináveis, ao passo que os outros dois,  $\sigma_s$  e  $\sigma_{sl}$ , somente podem ter suas diferenças determinadas (LUGSCHEIDER *et al.*, 1999).

Um outro trabalho que merece ser discutido foi aquele elaborado por Zisman e colaboradores (ZISMAN *et al.*, 1952), o qual relaciona ângulos de contato e estimativas de energia superficial de sólidos. Por meio desse estudo, os referidos autores foram capazes de mostrar que as medidas de ângulos de contato podem ser utilizadas para que

se possa prever se haverá ou não molhabilidade de uma superfície sólida por um determinado líquido. Nesses experimentos, uma série de líquidos de energias superficiais ( $\sigma_l$ ) conhecidas foi utilizada para que fossem determinados os ângulos de contato dos mesmos sobre uma série de sólidos poliméricos e não-poliméricos. Descobriu-se então que havia uma relação linear ou quase linear entre o co-seno do ângulo de contato de um líquido, em uma determinada superfície, e a energia superficial desse líquido, de acordo com a formulação matemática abaixo (2.6):

$$\cos\theta = 1 + b (\sigma_c - \sigma_l) \quad (2.6)$$

A relação linear acima pode então ser extrapolada para  $\theta=0^\circ$ , ou seja,  $\cos\theta=1$ , tornando possível prever a energia superficial de uma superfície sólida qualquer ( $\sigma_c$ ), em que esta seria espontaneamente molhada por um determinado líquido de energia superficial conhecida ( $\sigma_l$ ).

O termo “b” na Equação 2.6 refere-se ao coeficiente angular da reta.

Posteriormente, Owens e colaboradores (OWENS *et al.*, 1969) descobriram que a energia superficial total dos sólidos poderia ser desmembrada em uma componente polar ( $\sigma_s^p$ ) e outra apolar, ou de dispersão ( $\sigma_s^d$ ), e propuseram uma metodologia para estimá-las. Tal metodologia consiste na medição dos ângulos de contato de três a cinco líquidos, cujas energias superficiais ( $\sigma_l$ ), bem como suas componentes polares ( $\sigma_l^p$ ) e apolares ( $\sigma_l^d$ ), sejam conhecidas, sobre uma determinada superfície sólida cuja energia superficial se deseja estimar.

O trabalho em questão resultou na formulação da equação da média geométrica de Owens, conforme expresso pela Equação 2.7:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} - 2\sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p} \quad (2.7)$$

Complementarmente, a substituição da Equação de Young (2.5) na Equação (2.7), promove a linearização desta última, de acordo com as seguintes expressões:

$$y = mx + b \quad (2.8)$$

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_l - \sigma_l^d}{\sigma_l^d}} = \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} \quad (2.9)$$

$$y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}} \quad (2.10)$$

$$m = \sqrt{\sigma_s^p} \quad (2.11)$$

$$b = \sqrt{\sigma_s^d} \quad (2.12)$$

Finalmente, pode-se concluir que, caso se disponha de alguns líquidos cujos valores de  $\sigma_l$ ,  $\sigma_s^p$  e  $\sigma_s^d$  sejam conhecidos, e, ainda, se os ângulos de contato desses mesmos líquidos sobre uma determinada superfície sólida foram determinados, então tais dados podem ser usados para a obtenção de uma linha reta (de acordo com Equações 2.8 a 2.10), a partir da qual  $\sigma_s^p$  e  $\sigma_s^d$ , para a referida superfície, podem ser facilmente calculados (de acordo com as Equações 2.11 e 2.12).

#### 2.8.4 – Ensaio mecânicos

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos compreendem a resposta dos mesmos às influências mecânicas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura.

No caso específico do estudo do desempenho mecânico de juntas adesivas, a determinação da resistência ao descascamento ou resistência ao rasgo, constitui o ensaio habitualmente empregado, por diversos autores (FOTEA *et al.*, 2005, LANDETE-RUIZ *et al.*, 2005, MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005, ROMERO-SÁNCHEZ *et al.*, 2005 e PASTOR-BLAS *et al.*, 1997) e pela Marinha do Brasil (Norma MAR 71000/171E), para avaliar tal desempenho.

A determinação da resistência ao descascamento é freqüentemente feita em juntas adesivas de SBR/ adesivo/ SBR ou Couro/ adesivo/ Couro, conforme Norma ASTM D1876.

Neste teste, dois aderentes, igualmente flexíveis, são unidos, e, posteriormente separados, de maneira simétrica, de forma que o corpo de prova assume o formato de um “T”, durante a execução do ensaio.

A resistência ao descascamento resultante consiste da carga média, por unidade de largura do corpo de prova, necessária para produzir progressiva separação dos dois aderentes. A velocidade aplicada ao travessão deve ser constante e o valor recomendado pela Norma em questão é de 10 polegadas (254 milímetros) por minuto. O equipamento

a ser empregado na realização desse teste deve ser autográfico, de modo a fornecer um registro gráfico em termos de carga aplicada (eixo das ordenadas) versus distância de separação (eixo das abscissas).

#### 2.8.5 – Ensaio de envelhecimento

Todas as mudanças irreversíveis dos materiais, químicas e físicas, ocorridas durante um período de tempo, são processos de envelhecimento, ou seja, processos em que estados termodinamicamente instáveis evoluem para outros mais estáveis. Como exemplo de envelhecimento interno podemos citar o aumento na cristalinidade, a separação de fases em sistemas multifásicos e o relaxamento das tensões produzidas durante o processo de fabricação. Influências físicas ou químicas do meio ambiente sobre o polímero podem resultar em: formação de fissuras por tensão ou fadiga; inchamento; degradações por oxidação, hidrólise ou calor. Na prática estes fatores de envelhecimento interno e externo ocorrem simultaneamente, gerando, normalmente, um declínio das propriedades dos materiais. Os testes padronizados de envelhecimento acelerado, pela ação do calor, umidade e radiação (U.V.) são usados em controle de qualidade, todavia os mesmos nem sempre reproduzem, de maneira fiel, as condições em que o material ficará exposto durante sua aplicação, podendo acarretar transformações que não ocorrem na prática.

Dados de literatura relatam os seguintes resultados, provenientes de ensaios de envelhecimento:

- Juntas adesivas EVA/ policloropreno/ EVA, após terem sido submetidas por 3 dias sob temperatura de 50°C e 95% de umidade relativa, apresentaram ligeiro declínio dos valores de resistência ao descascamento, em comparação com o resultado das juntas não envelhecidas. Entretanto, apesar do pior desempenho mecânico, as juntas envelhecidas apresentaram modo de falha predominantemente coesiva (do substrato de EVA), ao invés de adesiva (junta não envelhecida). A deterioração do desempenho da junta adesiva foi, então, nesse caso, atribuída à degradação do EVA, ocasionada pelo agressivo tratamento superficial empregado ( $H_2SO_4$ ), em conjunto com o processo de envelhecimento (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005).
- Juntas adesivas SBR/ poliuretano/ SBR, após terem sido submetidas por 3 dias, a temperatura de 70°C e 50% de umidade relativa, apresentaram queda significativa nos

valores de resistência ao descascamento, além de terem sofrido mudança na profundidade da falha, tendo a mesma passado de coesiva do substrato para rasgamento leve do mesmo (ROMERO-SÁNCHEZ *et al.*, 2001). Tal fato foi então atribuído ao fato de altas temperaturas favorecerem a migração de cera e óleos plastificantes para a superfície da borracha SBR, gerando uma camada fraca, de baixa adesividade (PASTOR-BLAS *et al.*, 2000).

#### 2.8.6 – Modo de falha de juntas adesivas

As juntas adesivas coladas, uma vez carregadas, podem falhar no adesivo, na interface ou nos substratos, dependendo das tensões desenvolvidas em cada uma dessas partes, bem como das resistências dos mesmos e da eficiência do preparo das superfícies dos substratos.

Os tipos mais frequentes de falhas dos adesivos poliméricos são as falhas adesivas, coesivas ou ainda os dois tipos de falhas mescladas. A Norma ASTM 5573-94 classifica os modos de fratura de juntas poliméricas da seguinte forma:

- Fratura adesiva – ocorre na interface entre o adesivo e o substrato, havendo a separação dos mesmos em uma das interfaces. Conseqüentemente, neste modo de falha, uma análise de superfície da junta adesiva falhada, indicaria a presença de adesivo puro em uma das superfícies e a presença do substrato puro na outra;
- Fratura coesiva – está relacionada à falha no adesivo, sendo constatada pela presença do mesmo em ambas as superfícies da junta adesiva falhada;
- Fratura coesiva de uma camada fina – fratura semelhante à anterior, porém a falha, neste caso, ocorre em uma camada muito próxima à superfície do substrato, sendo, portanto, necessário o emprego de uma técnica muito sensível (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X - XPS) para detectar a presença do adesivo em uma das superfícies (ROMERO-SÁNCHEZ *et al.*, 2003);
- Fratura por rasgamento – modo de falha também denominada de falha coesiva do substrato e que ocorre com rasgamento do mesmo. A análise das superfícies de falha, nesta situação, revela a presença de substrato em ambas as superfícies;
- Fratura por rasgamento leve – falha ocorre no substrato, em região bem próxima à interface. Dessa forma, também nesse caso, é necessário o emprego da técnica de XPS para detectar a presença de substrato em uma das superfícies.

Adicionalmente, sabe-se (ARTECOLA, 2007) que os valores de resistência mecânica e, principalmente, o modo de falha das juntas adesivas, fornecem informações bastante úteis sobre as possíveis falhas, que podem estar ocorrendo, durante o processo de colagem, permitindo, dessa forma, a correção e melhoria do mesmo. A Tabela 3, mostra, de forma esquematizada, as principais causas, em um processo industrial de colagem, associadas a cada um dos modos de falha.

Tabela 3 - Principais causas e soluções associadas aos vários modos de falha.

Modo de Falha ou Fratura	Possíveis Causas	Soluções
<b>Adesiva</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>(a) Adesivo inadequado</li> <li>(b) Má preparação dos substratos, falta de adesividade da superfície dos substratos</li> <li>(c) Superfície queimada</li> <li>(d) Adesivo já cristalizado</li> <li>(e) Prensagem insuficiente</li> <li>(f) Falta de reativação</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>(a) Verificar indicação do adesivo</li> <li>(b) Melhorar asperação, limpeza e avaliar teor de óleos e plastificantes na superfície dos substratos</li> <li>(c) Diminuir rotação da lixadeira</li> <li>(d) Verificar o tempo de secagem</li> <li>(e) Fazer impressão com carbono nas bases da prensa</li> <li>(f) Aferir temperatura de reativação</li> </ul>
<b>Coesiva (Substrato)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>(a) Fraca coesão das camadas do substrato</li> <li>(b) Má penetração do adesivo</li> <li>(c) Ataque de produtos químicos (provenientes dos tratamentos superficiais) aos substratos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>(a) Aferir tempo e pressão na prensagem</li> <li>(b) Usar adesivo com viscosidade menor</li> <li>(c) Adequar os tratamentos superficiais aos materiais dos substratos</li> </ul>
<b>Coesiva (Adesivo)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>(a) Adesivo ainda molhado</li> <li>(b) Cristalização insuficiente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>(a) Aumentar tempo de secagem</li> <li>(b.1) Respeitar o período de cura (mínimo de 72 horas)</li> <li>(b.2) Aumentar a proporção de reticulante no adesivo</li> </ul>

Fonte: ARTECOLA, 2007.

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo descrever os materiais, bem como os procedimentos experimentais adotados no presente trabalho.

#### 3.1 – Materiais

As juntas adesivas de que trata este estudo foram confeccionadas com os materiais abaixo discriminados, cujos nomes comerciais encontram-se contidos entre parênteses. Os detalhes da fabricação das juntas são descritos no item 3.2.1.

- Juntas SBR/ adesivo PU/ SBR – Confeccionadas com substratos de SBR, os quais foram superficialmente lixados, tratados com *primer* halogenante (Arteprimer 9524/1®) e posteriormente unidos com adesivo à base de PU (PVC 130 F®) acrescido de 4% em peso de poliisocianato (Reticulante 510®);
- Juntas SBR/ adesivo Policloropreno/ SBR – Confeccionadas com substratos de SBR, os quais foram superficialmente lixados e posteriormente unidos com adesivo à base de Policloropreno (Regia 30 USF®) acrescido de 2% em peso de poliisocianato (Reticulante 510®);
- Juntas couro/ adesivo PU/ couro – Confeccionadas com substratos de couro, os quais foram superficialmente lixados, tratados com *primer* à base de poliuretano (Base PVC 110®) e posteriormente unidos com adesivo também à base de PU (PVC 130 F®), ambos acrescidos de 4% em peso de poliisocianato (Reticulante 510®); e
- Juntas couro/ adesivo Policloropreno/ couro – Confeccionadas com substratos de couro, os quais foram superficialmente lixados, tratados com *primer* à base de policloropreno (Base EL®) e posteriormente unidos com adesivo também à base de policloropreno (Regia 30 USF®), ambos acrescidos de 2% em peso de poliisocianato (Reticulante 510®).

Adicionalmente, o fabricante e principais características químicas, físicas e reológicas dos adesivos e *primers* anteriormente citados, encontram-se relacionados na Tabela 4.

Tabela 4 –Especificação técnica dos adesivos e *primers* comerciais utilizados.

Fabricante	Nome Comercial	Função	Viscosidade Brookfield <sup>1,2</sup> (mPas)	Teor de Sólidos <sup>1</sup> (%)	Aparência
ARTECOLA Soluções Inovadoras Ltda.	Arteprymer 9524/l®	<i>Primer Halogenante</i>	xxxxxx	2	Transparente
	Base EL®	<i>Primer</i>	150-350	11-16	Amarela clara
	Base PVC 110®	<i>Primer</i>	300-450	10-14	Transparente a levemente esbranquiçada
	Regia 30 USF®	Adesivo	2.100-2.700	18,5-23,5	Amarela clara
	PVC 130 F®	Adesivo	1.700-2.700	13-19	Fortemente opaco

1 – Faixas de valores fornecidas pelo fabricante;

2 – Valores de viscosidade medidos a 25°C e 1/30 rpm.

Cumpre também ressaltar que um mesmo composto reticulante, à base de poliisocianato, e de nome comercial Reticulante 510®, foi adicionado aos adesivos e *primers* à base de PU e de policloropreno, nas proporções de 4 e 2% em peso, respectivamente. Tal composto foi também fornecido pela empresa ARTECOLA Soluções Inovadoras Ltda e caracteriza-se por apresentar densidade na faixa de 0,87 a 0,91 g/cm<sup>3</sup> e aparência de um líquido castanho.

Já no que se refere aos substratos de SBR e couro utilizados no presente trabalho, ambos foram especificados e adquiridos de acordo com o item 3.2 da Norma MAR 71000/ 170E. Dessa forma, a borracha SBR empregada, foi fabricada pela empresa Rubberflex Ltda., com as seguintes características: espessura de 7 mm, densidade na faixa de 1,1 a 1,3 g/cm<sup>3</sup> e dureza entre 60-70 Shore A. Com relação à formulação da referida borracha, a mesma encontra-se discriminada na Tabela 5.

Tabela 5 – Formulação da borracha SBR utilizada na confecção das juntas adesivas.

<b>Componente</b>	<b>Quantidade (phr)</b>
Elastômero de Estireno-Butadieno	100
Estireno	23-25
Butadieno	75-77
Ácido esteárico	5
Óxido de Zinco	1
Resinas Parafínicas	10
Sílica	40
Anti-oxidante	1
Enxofre	2,5
Dissulfeto Dibenzotiazil	1

O couro, por sua vez, foi fornecido pela empresa Couroquímica Ltda., apresentando espessura de 1,5 mm e permeabilidade mínima ao vapor d'água de 1 mg/cm<sup>2</sup>.

### 3.2 – Metodologia

#### 3.2.1 – Confecção das juntas adesivas para realização dos ensaios mecânicos de resistência ao descascamento

Visando à detecção de possíveis fatores que possam afetar de forma significativa o desempenho mecânico de juntas adesivas couro/adesivo/couro e SBR/adesivo/SBR, as mesmas foram confeccionadas e submetidas aos ensaios de resistência ao descascamento, empregando-se diferentes condições de preparo, como ilustrado na Figura 26 e na Tabela 6. Conforme pode ser ainda observado pelo esquema apresentado, as variáveis estudadas foram: tipo de adesivo empregado, realização ou não de tratamento superficial adequado nos substratos e envelhecimento ou não da junta adesiva.

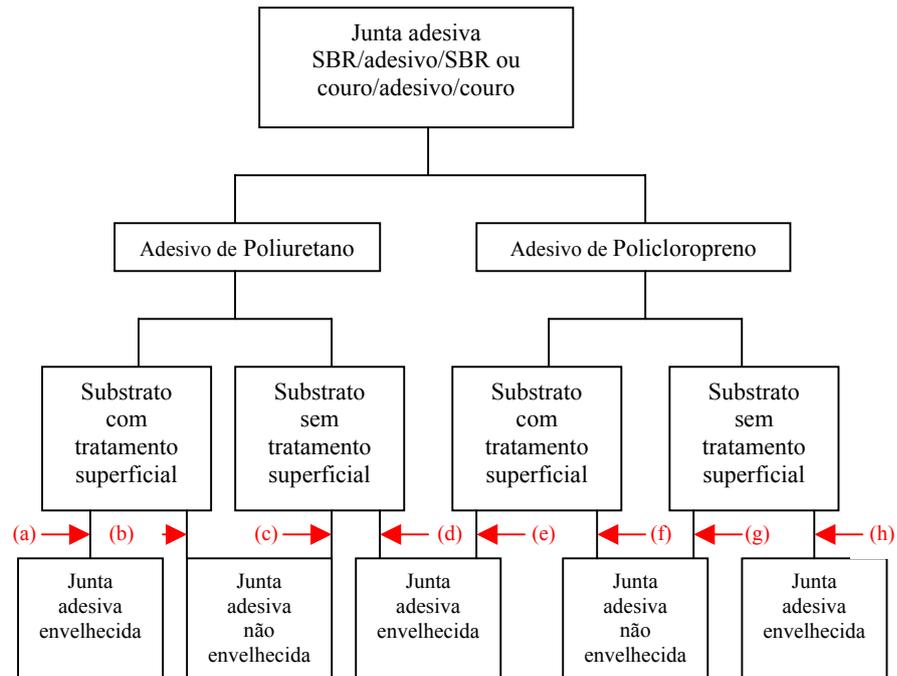


Figura 26 – Esquema simplificado dos tipos de juntas adesivas submetidas a ensaios mecânicos.

Tabela 6 – Juntas adesivas confeccionadas e testadas.

Junta adesiva	Letra correspondente Figura 3.1	Sigla	Tipo de adesivo	Tratamento superficial		Envelhecimento	
				Sim	Não	Sim	Não
SBR/adesivo/SBR	a	BPUTE	Poliuretano	X		X	
	b	BPUNTE	Poliuretano	X			X
	c	BPUNT	Poliuretano		X		X
	d	BPUNTE	Poliuretano		X	X	
	e	BPCPTE	Policloropreno	X		X	
	f	BPCPT	Policloropreno	X			X
	g	BPCPNT	Policloropreno		X		X
	h	BPCPNTE	Policloropreno		X	X	
Couro/adesivo/Couro	a	CPUTE	Poliuretano	X		X	
	b	CPUT	Poliuretano	X			X
	c	CPUNT	Poliuretano		X		X
	d	CPUNTE	Poliuretano		X	X	
	e	CPCPTE	Policloropreno	X		X	
	f	CPCPT	Policloropreno	X			X
	g	CPCPNT	Policloropreno		X		X
	h	CPCPNTE	Policloropreno		X	X	

Finda esta explicação inicial, a respeito das diversas espécies de juntas adesivas que foram preparadas e estudadas neste trabalho, será abordado, a seguir, o modo de confecção de cada uma das referidas espécies. Cabe ressaltar que a metodologia seguida para confecção das juntas adesivas, no que se refere às dimensões das mesmas, bem como para realização dos ensaios mecânicos de resistência ao descascamento, foi aquela preconizada pela Norma ASTM D-1876 (Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives – T-Peel Test).

Desta forma, para cada um dos dezesseis tipos de juntas adesivas (descritas na Tabela 6) foram preparados 2 (dois) painéis adesivos, de formato retangular, com dimensões de 300 mm por 150 mm, de acordo com cada um dos procedimentos específicos. Os esquemas das Figuras 27 a 30 descrevem todas as etapas de fabricação de juntas. As Tabelas 7 a 10 mostram quais etapas foram efetivamente empregadas na fabricação de cada uma das juntas adesivas estudadas. Assim, por exemplo, a junta BPUTE foi fabricada passando-se por todas as etapas descritas, de 1 a 7. Já a junta BPUNT foi fabricada sem lixamento de superfície (etapa 2), sem aplicação de *primer* (etapa 3), sem envelhecimento em estufa (etapa 6), e portanto, as etapas efetivamente envolvidas na sua fabricação foram 1,4,5 e 7.

- Juntas adesivas SBR/ adesivo PU/ SBR

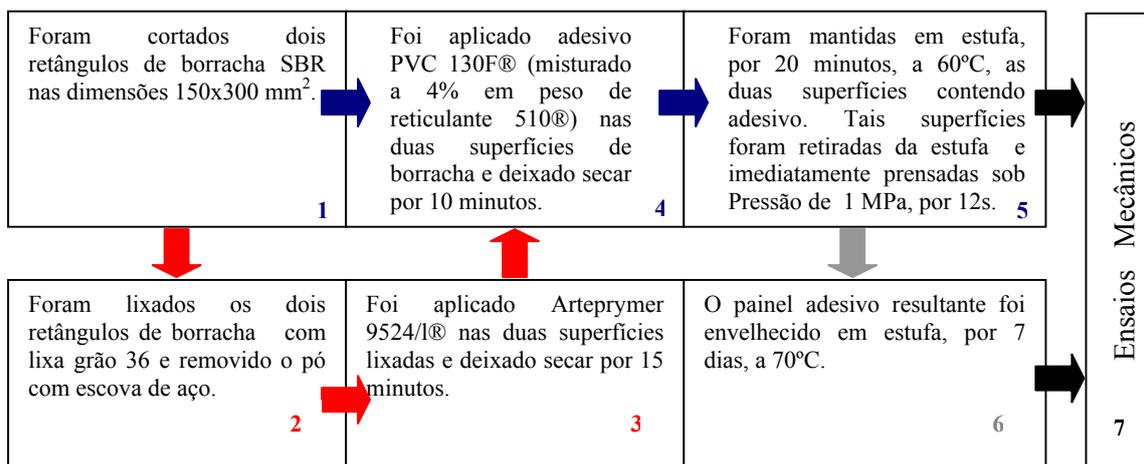


Figura 27 – Metodologia de preparo de uma unidade de painel adesivo para substrato de SBR e adesivo de PU.

Tabela 7 – Etapas envolvidas na colagem das juntas adesivas SBR/ PU/ SBR.

Junta adesiva	Etapas envolvidas na confecção dos painéis
BPUTE	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
BPUT	1, 2, 3, 4, 5, 7
BPUNT	1, 4, 5, 7
BPUNTE	1, 4, 5, 6, 7

- Juntas adesivas SBR/ adesivo Policloropreno/ SBR

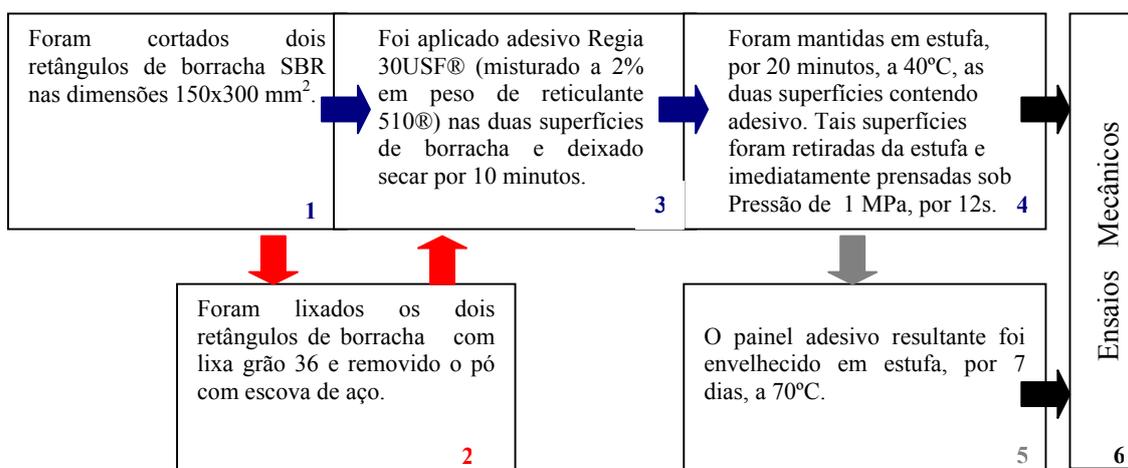


Figura 28 – Metodologia de preparo de uma unidade de painel adesivo para substrato de SBR e adesivo de Policloropreno.

Tabela 8 – Etapas envolvidas na colagem das juntas adesivas SBR/ Policloropreno/ SBR.

Junta adesiva	Etapas envolvidas na confecção dos painéis
BPCPTE	1, 2, 3, 4, 5, 6
BPCPT	1, 2, 3, 4, 6
BPCPNT	1, 3, 4, 6
BPCPNTE	1, 3, 4, 5, 6

- Juntas adesivas couro/ adesivo PU/ couro

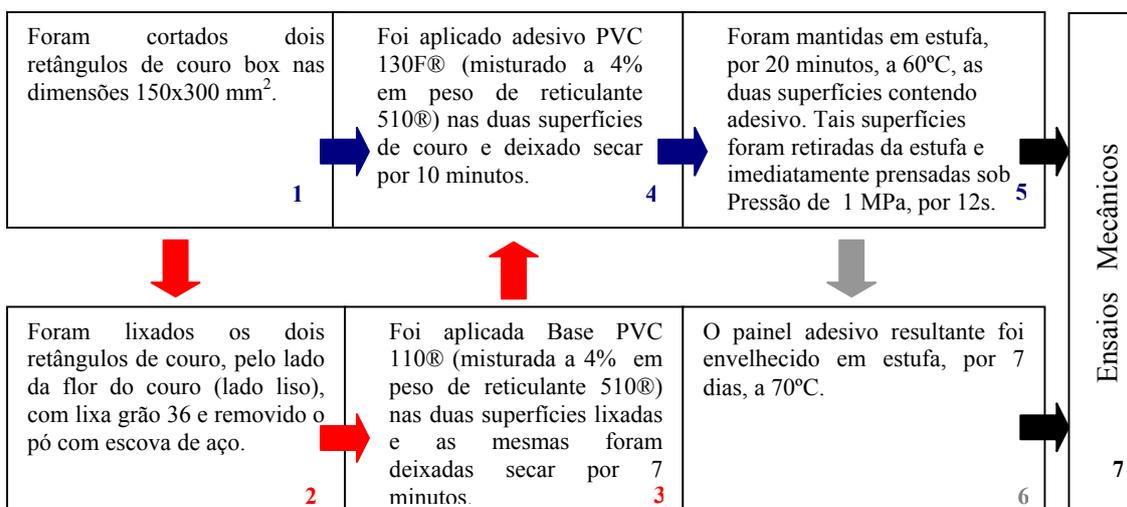


Figura 29 – Metodologia de preparo de uma unidade de painel adesivo para substrato de couro e adesivo de PU.

Tabela 9 – Etapas envolvidas na colagem das juntas adesivas couro/ PU/ couro.

Junta adesiva	Etapas envolvidas na confecção dos painéis
CPUTE	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
CPUT	1, 2, 3, 4, 5, 7
CPUNT	1, 4, 5, 7
CPUNTE	1, 4, 5, 6, 7

- Juntas adesivas couro/ adesivo Policloropreno/ couro

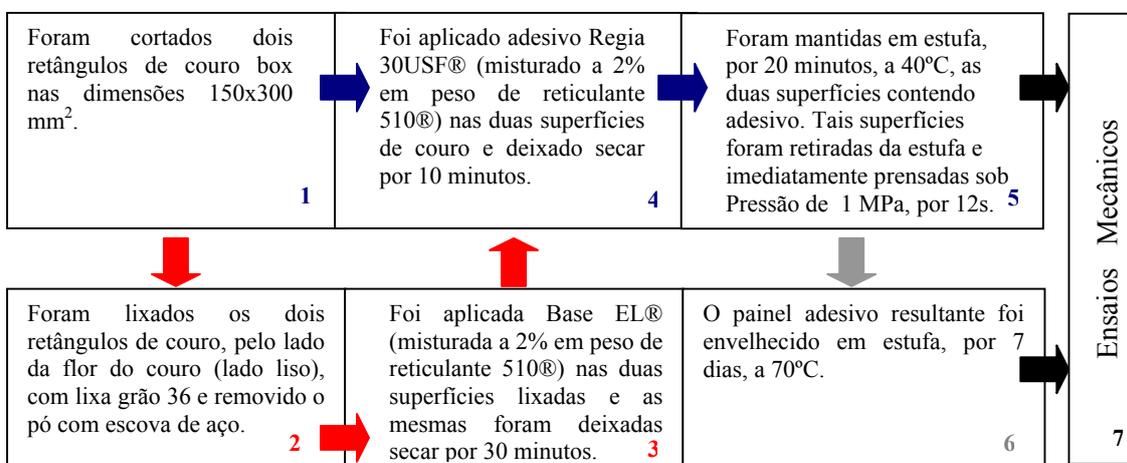


Figura 30 – Metodologia de preparo de uma unidade de painel adesivo para substrato de couro e adesivo de Policloropreno.

Tabela 10 – Etapas envolvidas na colagem das juntas adesivas couro/ Policloropreno/ couro.

Junta adesiva	Etapas envolvidas na confecção dos painéis
CPCPTE	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
CPCPT	1, 2, 3, 4, 5, 7
CPCPNT	1, 4, 5, 7
CPCPNTTE	1, 4, 5, 6, 7

Em complemento ao que foi anteriormente exposto no que se refere às diversas metodologias de preparo das juntas adesivas, cumpre ressaltar também, alguns aspectos adicionais, aplicáveis ao preparo de todos os painéis.

Inicialmente, no que se refere ao corte dos retângulos dos substratos de couro, nas dimensões 300 x 150mm<sup>2</sup>, utilizados na preparação das juntas adesivas couro/ adesivo /couro, tem-se que os mesmos foram cortados com auxílio de tesoura convencional. Já os retângulos de substratos de SBR, utilizados na confecção das juntas SBR/ adesivo/ SBR, em virtude da elevada espessura e dureza da borracha empregada, foram cortados em uma máquina serra-fita, nas dependências da Oficina Mecânica do PEMM da UFRJ.

Adicionalmente, vale mencionar que a aplicação dos diversos produtos químicos (adesivos e *primers*) sobre as superfícies dos substratos de couro e de SBR, foi efetuada por processo manual, com auxílio de pincel de ¾ de polegada. Complementarmente, os produtos químicos em questão, foram aplicados apenas em uma área correspondente a 240 x 150mm<sup>2</sup>, restando, portanto, uma área de 60 x 150mm<sup>2</sup> não colada, conforme representado na Figura 31.

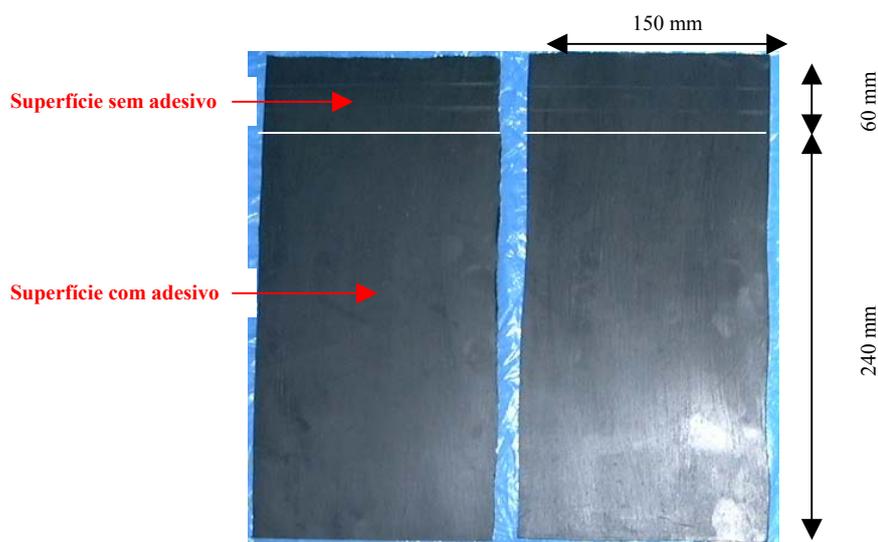


Figura 31 – Esquema de preparação do painel adesivo.

Todas as etapas de preparo dos painéis adesivos foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos do PEMM da UFRJ. Durante tais etapas, foram empregadas estufa de secagem e esterilização, modelo 315E, fabricante FANEM e prensa hidráulica, modelo 3912, fabricante CARVER.

Ao final de todo o processo de preparo dos painéis adesivos, tanto os painéis não envelhecidos como os envelhecidos, foram condicionados a 23° C e 50 % de umidade relativa, por 72 e 24 horas, respectivamente, previamente à execução dos ensaios mecânicos de resistência ao descascamento.

Finalmente, após o condicionamento, e, antes da execução dos ensaios mecânicos, cada painel adesivo de 300 x 150mm<sup>2</sup> foi cortado em 5 tiras centrais de 300 x 25 mm<sup>2</sup>, tendo sido as duas sobras laterais, de 300 x 12,5mm<sup>2</sup> cada uma, desprezadas, a fim de que fossem minimizados os efeitos de uma possível má colagem nas bordas. A Figura 32 mostra, de forma esquemática, a subdivisão do painel adesivo nos cinco corpos de prova.



Figura 32 – Painel adesivo subdividido nos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos de resistência ao descascamento.

### 3.2.2 – Ensaio mecânico de resistência ao descascamento

A avaliação da resistência ao descascamento para os diversos tipos de juntas adesivas, foi realizada em máquina universal Instron 5567, segundo Norma ASTM D1876, de acordo com dispositivo físico representado pelas Figuras 33 (a) e (b).



Figura 33 – Dispositivo de ensaio mecânico de resistência ao descascamento (a) no início do teste e (b) ao final do teste.

Com relação ainda à metodologia em questão, cumpre ressaltar que foram testados dez corpos de prova para cada tipo de junta adesiva e que a velocidade do travessão aplicada foi de 254 mm/min.

### 3.2.3 – Caracterizações das amostras

#### 3.2.3.1 - Espectrometria no infravermelho (FTIR)

A estrutura química dos adesivos, *primers*, bem como das superfícies do couro e borracha utilizados neste trabalho foi estudada empregando-se a técnica em questão, de acordo com as seguintes metodologias e equipamentos:

- base EL®, base PVC 110®, adesivo PVC 130F®, adesivo Regia 30USF® e Arteprymer 9524/1® - espectros de FTIR obtidos em espectrômetro Perkin Elmer 1720 (Laboratório de apoio instrumental do IMA da UFRJ). As bases e os adesivos tiveram os referidos espectros obtidos por meio da técnica de filme vazado sobre janela de KBr, tendo sido realizadas 20 aquisições com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>. Entretanto, o composto halogenante, Arteprymer 9524/1®, pelo fato de ser muito volátil e evaporar com facilidade, teve seu espectro de FTIR obtido pela técnica de filme capilar, tendo sido também realizadas 20 aquisições com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.
- As superfícies de borracha e couro, com e sem tratamento superficial, tiveram seus espectros de IR obtidos em espectrômetro Varian 3100 (Laboratório de apoio instrumental do IMA da UFRJ). Neste caso, foi necessário o emprego da técnica de reflexão total atenuada, ATR-IR, uma vez que a mesma evita a penetração profunda da radiação de infravermelho na amostra, permitindo, dessa forma, a análise da estrutura

química da superfície do material. Conseqüentemente, os referidos espectros foram obtidos empregando-se cristal de germânio, tendo sido efetuadas 100 aquisições com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.3.2 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e da temperatura de fusão ( $T_m$ ), dos adesivos e *primers* empregados na confecção das juntas adesivas, foi efetuada em calorímetro diferencial de varredura TA Instruments, modelo Q1000, pertencente ao Laboratório de Apoio Instrumental do IMA da UFRJ. As análises foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio, tendo sido empregada faixa de temperatura de -80° a 150°C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Os valores de  $T_g$  e de  $T_m$  foram tomados, para cada uma das curvas obtidas, na meia altura dos prolongamentos e no máximo dos picos, respectivamente. Cabe também ressaltar que, tanto os valores de  $T_g$  como os de  $T_m$ , foram determinados na segunda corrida de aquecimento, a fim de se eliminar a história térmica dos materiais avaliados.

### 3.2.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As modificações morfológicas produzidas pelos tratamentos superficiais nas superfícies dos substratos de couro e de borracha, bem como a morfologia das superfícies resultantes da falha dos diversos tipos de juntas adesivas confeccionadas, foram observadas em microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM6460-LV, a 15 kV, com aumentos entre 30 e 500 vezes (Laboratório de Microscopia Eletrônica – PEMM – UFRJ). As referidas superfícies foram previamente recobertas com ouro e fixadas em suporte metálico com fita de carbono (substratos de couro) e cola prata (substratos de SBR).

### 3.2.3.4 – Ângulo de contato

As superfícies tratadas e não tratadas dos substratos de couro e de borracha tiveram as suas energias superficiais calculadas de forma indireta, de acordo com o procedimento descrito no item 2.8.3, por meio da determinação do ângulo de contato formado entre as mesmas e três líquidos, água deionizada (polar), etilenoglicol (média

polaridade) e diiodometano (apolar), possuindo estes dois últimos, grau de pureza analítica.

Os ângulos de contato foram determinados em goniômetro Data Physics OCA, pertencente ao Laboratório de Química de Interfaces e Sistemas Coloidais do PEMM/UFRJ. No mínimo três gotas diferentes para cada um dos líquidos tiveram seus ângulos de contato determinados, para cada uma das superfícies avaliadas. O valor médio resultante dessas determinações, para cada par líquido-superfície analisado, foi empregado no cálculo subsequente da energia superficial dos sólidos. O erro experimental obtido nas referidas determinações foi inferior a 5 %.

A Tabela 11 mostra um esquema do planejamento empregado para realização do experimento em questão.

Tabela 11 – Planejamento do experimento de medição de ângulo de contato.

		Tipo de superfície avaliada (S)					
		Couro não tratado (S1)	Couro Lixado + Base PVC 110® (S2)	Couro Lixado + Base EL® (S3)	Borracha SBR não tratada (S4)	Borracha SBR Lixada (S5)	Borracha SBR Lixada + Arte prymer® (S6)
Líquido (L)	Água deionizada (L1)	${}^1\theta_{L1S1}$	${}^1\theta_{L1S2}$	${}^1\theta_{L1S3}$	${}^1\theta_{L1S4}$	${}^1\theta_{L1S5}$	${}^1\theta_{L1S6}$
	Etilenoglicol (L2)	${}^1\theta_{L2S1}$	${}^1\theta_{L2S2}$	${}^1\theta_{L2S3}$	${}^1\theta_{L2S4}$	${}^1\theta_{L2S5}$	${}^1\theta_{L2S6}$
	Diiodometano (L3)	${}^1\theta_{L3S1}$	${}^1\theta_{L3S2}$	${}^1\theta_{L3S3}$	${}^1\theta_{L3S4}$	${}^1\theta_{L3S5}$	${}^1\theta_{L3S6}$

1- Valores médios calculados para três diferentes medidas de ângulo de contato para cada par líquido-superfície analisado.

## 4 - RESULTADOS

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos nas análises químicas, físicas, térmicas e mecânicas.

### 4.1 - Determinação da estrutura química dos adesivos e *primers* empregados na confecção das juntas adesivas

No presente trabalho, foram obtidos os espectros de FTIR para os seguintes compostos puros: Arteprymer 9524/1® (*primer* halogenante); Régia 30 UFS® e PVC 130 F® (adesivos); Base PVC 110® e Base EL® (*primers*). Posteriormente, a fim de se avaliar as modificações estruturais introduzidas nos quatro últimos compostos anteriormente mencionados, como consequência da adição de reticulante aos mesmos, foram também obtidos espectros de FTIR para as seguintes misturas: Régia 30 UFS® + 2% em peso de Reticulante 510®, Base EL® + 2% em peso de Reticulante 510®, PVC 130 F® + 4 % em peso de Reticulante 510® e Base 110 F® + 4 % em peso de Reticulante 510®.

As Figuras 34 a 38 mostram os espectros de FTIR dos compostos puros acima mencionados e as Tabelas 12 a 16 as principais bandas de absorção presentes em cada um dos referidos espectros.

a) Arteprymer 9524/1®

O espectro de FTIR resultante da análise desse composto revelou a presença de bandas de absorção características de um composto à base de ácido tricloroisocianúrico (TCI) em solvente de acetato de etila. Na Figura 34 e na Tabela 12, as bandas de absorção correspondentes ao ácido e ao éster encontram-se destacadas nas cores vermelha e azul, respectivamente.

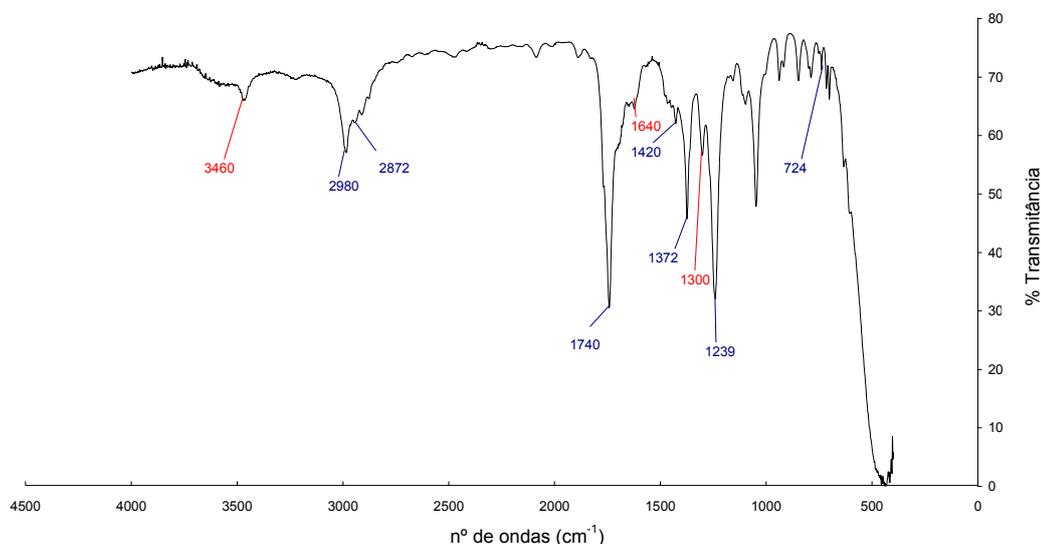


Figura 34 - Espectro de FTIR do Arteprymer 9524/1®.

Tabela 12 – Bandas de absorção características de ácido tricloroisocianúrico (TCI) em solvente de acetato de etila.

Ligação química	Tipo de vibração	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
N-Cl	Axial	3460
C-H	Axial assimétrica	2980
C-H	Axial simétrica	2872
C=O (éster)	Axial	1740
C=O-N	Axial	1640
C-H (grupo CH <sub>3</sub> )	Angular assimétrica no plano	1420
C-N	Axial	1300
C-H (grupo CH <sub>3</sub> )	Angular simétrica no plano	1372
C(=O)-O (acetato)	Axial assimétrica	1239

b) Adesivo Régia 30 UFS® (sem reticulante)

O espectro de FTIR resultante da análise desse composto revelou a presença de bandas de absorção características de um composto à base de policloropreno. Na Figura 35 e Tabela 13, as principais bandas de absorção correspondentes ao referido composto são evidenciadas.

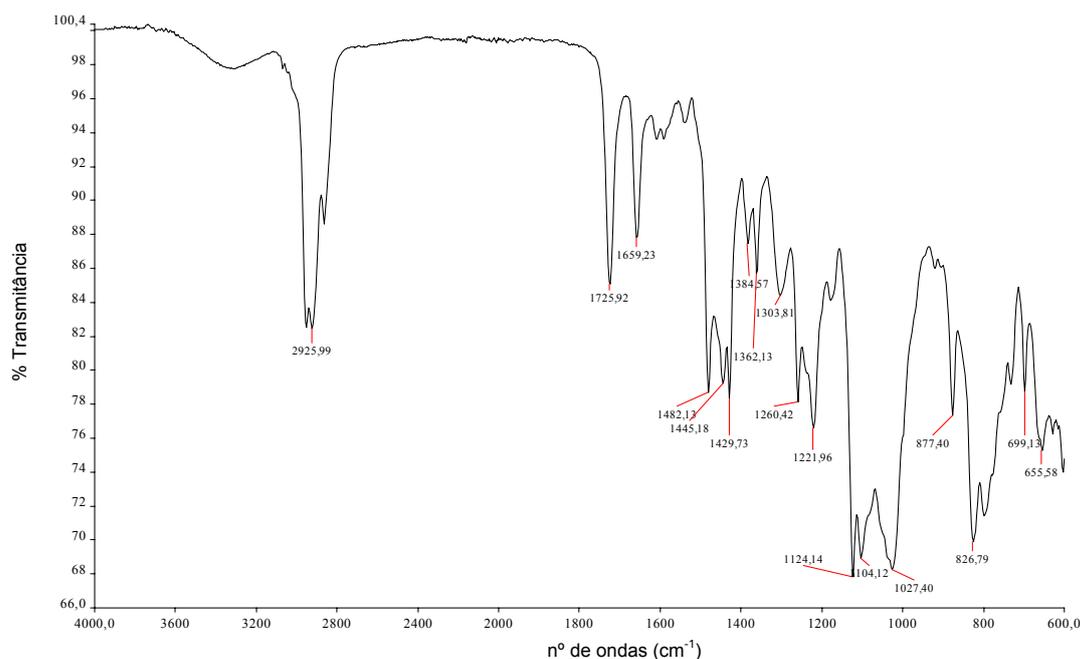


Figura 35 - Espectro de FTIR do adesivo Régia 30 UFS® (sem reticulante).

Tabela 13 – Bandas de absorção características de um composto adesivo à base de policloropreno.

Ligação química	Tipo de vibração	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
C-H	Axial	2925
C=C	Axial	1659
C-H (pertencente a grupo CH <sub>2</sub> próximo a grupo =C-Cl)	Angular no plano	1445
C-H (grupo CH <sub>2</sub> )	Angular simétrica fora do plano (balanço)	1303
C-H (grupo CH <sub>2</sub> )	Angular assimétrica fora do plano (meneio)	1260
C-H (grupo CH <sub>2</sub> )	Axial	1124
C-Cl	Axial	826

Por outro lado, as bandas de absorção evidenciadas na Figura 35 em  $1726\text{ cm}^{-1}$ ,  $1482\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  não correspondem a absorções típicas de compostos à base de policloropreno e podem ser atribuídas, de acordo com Martínez-Garcia e colaboradores (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005) às deformações das seguintes ligações químicas, respectivamente, presentes no *tackifier* adicionado ao adesivo: C=O (angular simétrica fora do plano), C-H de anel aromático (axial) e C-H de grupo  $\text{CH}_2$  (angular assimétrica no plano).

c) Base EL<sup>®</sup> (sem reticulante)

À semelhança da Figura 35, o espectro exibido pela Figura 36 também evidencia bandas de absorção características de um composto à base de policloropreno. Novamente, a Tabela 14 evidencia apenas as bandas atinentes ao referido composto e o tipo de vibração associado a cada uma dessas bandas.

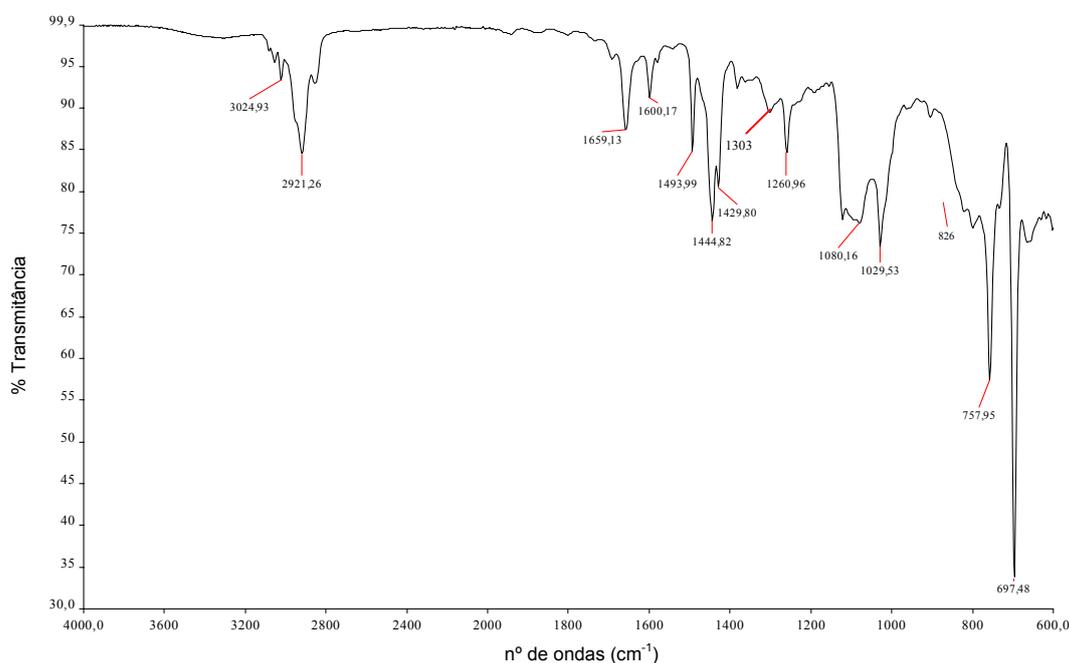


Figura 36 - Espectro de FTIR da Base EL<sup>®</sup> (sem reticulante).

Tabela 14 – Bandas de absorção características de um pré-polímero adesivo à base de policloropreno.

Ligação química	Tipo de vibração	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
C-H	Axial	2921
C=C	Axial	1659
C-H (pertencente a grupo CH <sub>2</sub> próximo a grupo =C-Cl)	Angular no plano	1445
C-H (grupo CH <sub>2</sub> )	Angular simétrica fora do plano (balanço)	1303
C-H (grupo CH <sub>2</sub> )	Angular assimétrica fora do plano (meneio)	1260
C-H (grupo CH <sub>2</sub> )	Axial	1080
C-Cl	Axial	826

Pela comparação das Tabelas 13 e 14, pode-se concluir que ambas apresentam as mesmas bandas de absorção, as quais são características de um composto à base de policloropreno. Entretanto, observa-se que algumas bandas, destacadas em vermelho na Tabela 14, apresentam-se deslocadas em relação àquelas evidenciadas na Tabela 13. Tal resultado, segundo Silverstein e colaboradores (SILVERSTEIN *et al.*, 2005), indicam que tanto o adesivo Régia 30 UFS® quanto a Base EL® possuem a mesma natureza química.

Complementarmente, a Figura 36 evidencia banda de absorção em número de onda de 3025 cm<sup>-1</sup>, a qual não aparece na Figura 35. Esta banda, de acordo com Martínez-Garcia e colaboradores (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005), pode ser atribuída à vibração de ligações químicas =C-H, de anéis aromáticos presentes no *tackifier* adicionado ao *primer*. Tal informação, conseqüentemente, indica que os dois produtos comparados (adesivo Régia 30 UFS® e *primer* Base EL®) são basicamente constituídos de policloropreno, mas possuem formulações ligeiramente distintas, especialmente no que se refere à estrutura química dos *tackifiers* adicionados aos mesmos.

d) Adesivo PVC 130 F® (sem reticulante)

O espectro exibido pela Figura 37 evidencia bandas de absorção características de um composto à base de poliuretano tipo éster. A Tabela 15 retrata as bandas atinentes ao referido composto e o tipo de vibração associado a cada uma dessas bandas.

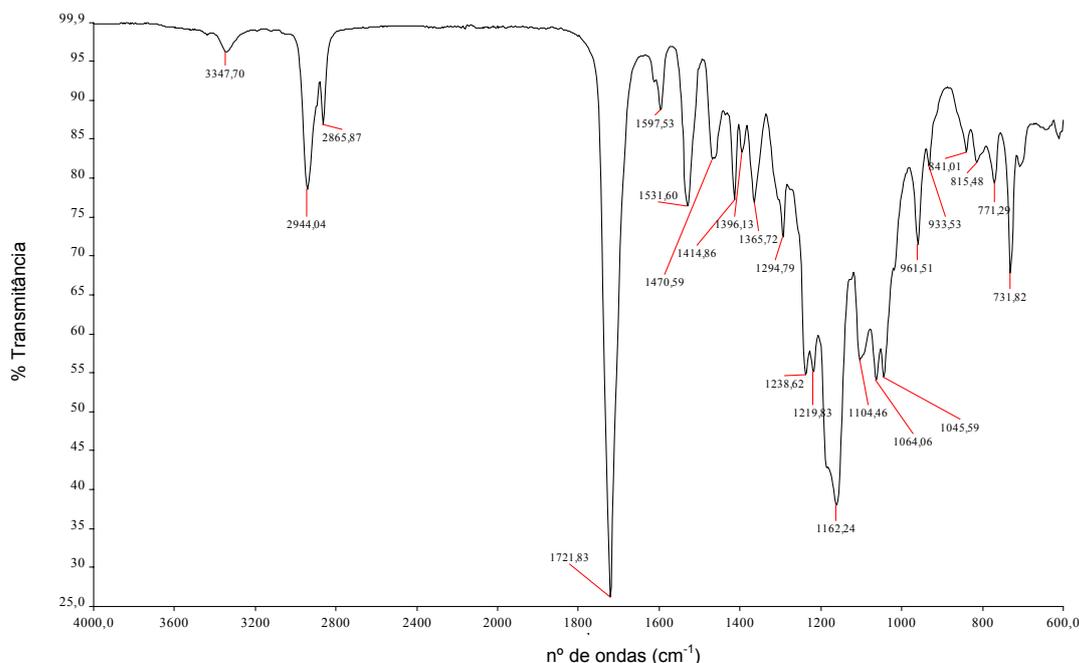


Figura 37 - Espectro de FTIR do adesivo PVC 130 F® (sem reticulante).

Tabela 15 – Bandas de absorção características de um composto adesivo poliuretano tipo éster.

Ligação química	Tipo de vibração	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
N-H	Axial	3347
C-H	Axial	2944, 2865
$\begin{array}{c} \text{R-O-C=O} \\   \\ \text{N} \end{array}$	Axial	1722
N-H	Angular no plano	1598
N-C=O	Axial simétrica	1532
C-N	Axial	1240
C-O	Axial	Bandas entre 1100-1240
N-H	Angular fora do plano	732

e) Base PVC 110 F®

O espectro exibido pela Figura 38 evidencia bandas de absorção características de um composto à base de poliuretano tipo éster. A Tabela 16 retrata as bandas atinentes ao referido composto e o tipo de vibração associado a cada uma dessas bandas.

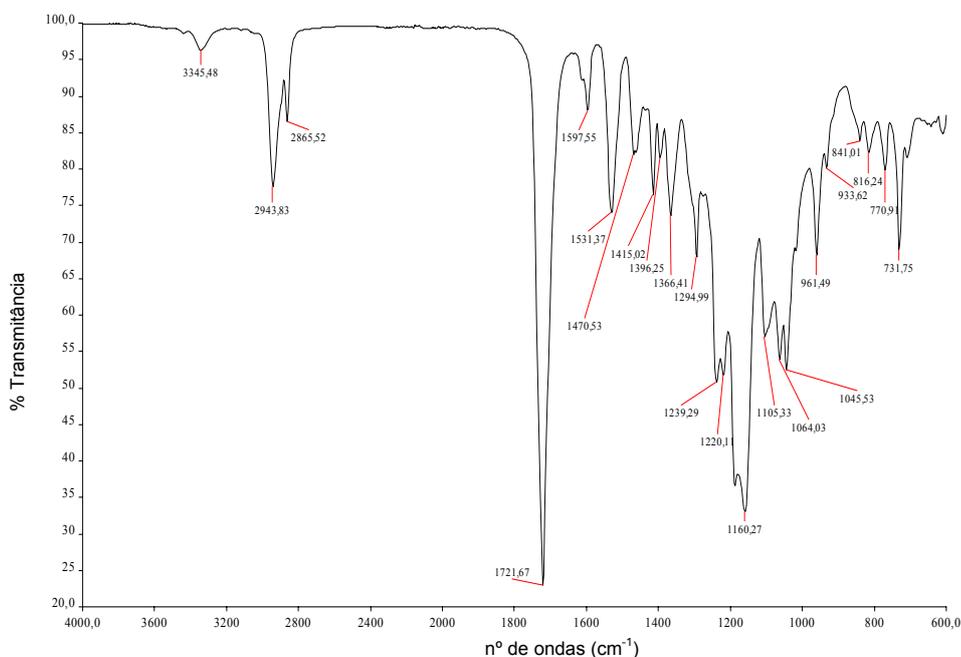


Figura 38 - Espectro de FTIR da Base PVC 110 F® (sem reticulante).

Tabela 16 – Bandas de absorção características de um pré-polímero adesivo poliuretano tipo éster.

ligação química	Tipo de vibração	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
N-H	Axial	3345
C-H	Axial	2944, 2866
$\begin{array}{c} \text{R-O-C=O} \\   \\ \text{N} \end{array}$	Axial	1722
N-H	Angular no plano	1598
N-C=O	Axial simétrica	1531
C-N	Axial	1239
C-O	Axial	Bandas entre 1100-1240
N-H	Angular fora do plano	732

Comparando-se as Figuras 37 e 38 e as Tabelas 15 e 16, pode-se observar que os compostos Base PVC 110® e adesivo PVC 130F® apresentaram espectros de FTIR praticamente iguais, tanto no que se refere ao posicionamento quanto à intensidade das bandas de absorção, o que indica que tais produtos possuem, basicamente, a mesma formulação química.

Finalmente, diante dos resultados obtidos para a análise de FTIR dos adesivos e *primers* puros (sem reticulante), pode-se observar que os mesmos são compatíveis com os dados de literatura (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005; VÉLEZ-PAGÉS *et al.*, 2005 e ROMERO-SANCHEZ *et al.*, 2001).

Complementarmente, Martínez-Garcia e colaboradores (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005) analisaram, por meio da técnica de FTIR, a estrutura química de um composto reticulante, à base de poliisocianato, habitualmente empregado pelo setor calçadista para curar adesivos de poliuretano e policloropreno, tendo os referidos autores, dessa forma, verificado que o mesmo apresentou as seguintes bandas principais de absorção no infravermelho: 2268  $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial assimétrica N=C=O), 1194 $\text{cm}^{-1}$  (vibração C-O), 950 $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial assimétrica P-O-Ar : Ar = grupo fenila), 800  $\text{cm}^{-1}$  e 840  $\text{cm}^{-1}$  (deformação angular fora do plano do anel aromático) e 738  $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial P=S).

Face aos dados descritos e aos espectros resultantes das misturas entre os adesivos/ *primers* e o poliisocianato, os quais encontram-se representados pelas Figuras 39 a 42 e Tabelas de 17 a 20, as seguintes observações podem ser enunciadas:

a) Régia 30 UFS® + 2% em peso de Reticulante 510® (poliisocianato)

Como conseqüência da adição do reticulante ao adesivo, foi observada uma diminuição de intensidade relativa das bandas do *tackifier*, em 1726  $\text{cm}^{-1}$  (deformação angular simétrica fora do plano da ligação C=O) e 1482  $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial da ligação C-H do anel aromático). De acordo com Martínez-Garcia e colaboradores (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005), este resultado pode ser explicado pela ocorrência de reação química entre o policloropreno e o *tackifier* durante o processo de cura do adesivo.

Adicionalmente, observou-se, para o espectro da mistura, o aparecimento de uma discreta banda de absorção característica de um composto isocianato, em 2273  $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial assimétrica N=C=O), indicando que a maior parte do poliisocianato

(reticulante) adicionado provavelmente não permaneceu livre na mistura adesiva. Novamente, segundo Martínez-Garcia e colaboradores (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005) tal observação pode ser explicada pelo fato da maior parte do isocianato adicionado ter também reagido com o *tackifier*, durante o processo de cura do adesivo (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005).

A Figura 39 e a Tabela 17 evidenciam as principais bandas de absorção relativas ao adesivo de policloropreno (em preto), ao *tackifier* (vermelho) e ao poliisocianato (azul).

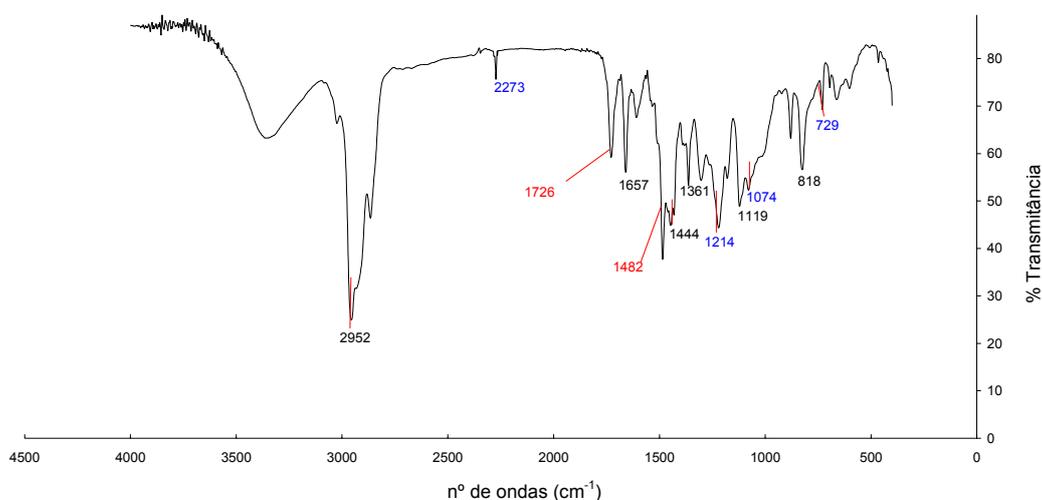


Figura 39 - Espectro de FTIR do adesivo Régia 30 UFS® (com 2% em peso de poliisocianato).

Tabela 17 – Bandas de absorção características para adesivo Régia 30 UFS® (com 2% em peso de poliisocianato).

Ligação química	Tipo de vibração	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
C-H	Axial	2952
N=C=O	Axial assimétrica	2273
C=O (pertencente ao <i>tackifier</i> )	Angular simétrica fora do plano (balanço)	1726
C=C	Axial	1657
C-H (presente no anel aromático do <i>tackifier</i> )	Axial	1482
C-H (pertencente a grupo CH <sub>2</sub> próximo a grupo =C-Cl)	Angular no plano	1444
C-H (grupo CH <sub>2</sub> )	Angular simétrica fora do plano	1361
C-O (isocianato)	vibração	1214

C-H (grupo CH <sub>2</sub> )	Axial	1119
P-O-Ar (Ar = fenila)	Axial	1074
P=S	Axial	729
C-Cl	Axial	818

b) Base EL® + 2% em peso de Reticulante 510® (poliisocianato)

À semelhança do que já foi observado no caso anterior, a adição de 2% em peso de reticulante ao *primer* em questão (pré-polímero adesivo de policloropreno), resultou na diminuição de intensidade das bandas relativas ao *tackifier*, em 3025 cm<sup>-1</sup> (deformação axial das ligações =C-H, pertencentes aos anéis aromáticos presentes no *tackifier*) e 1495 cm<sup>-1</sup> (deformação axial, das ligações C-H do anel aromático, pertencentes ao *tackifier*), e no aparecimento de uma discreta banda de absorção característica de um composto isocianato em 2272 cm<sup>-1</sup> (deformação axial assimétrica N=C=O), sugerindo a ocorrência de reação química entre o policloropreno e o *tackifier*, e entre este último e o poliisocianato, respectivamente, durante o processo de cura do adesivo.

A Figura 40 e a Tabela 18 evidenciam as principais bandas de absorção relativas ao *primer* de policloropreno (em preto), ao *tackifier* (vermelho) e ao poliisocianato (azul).

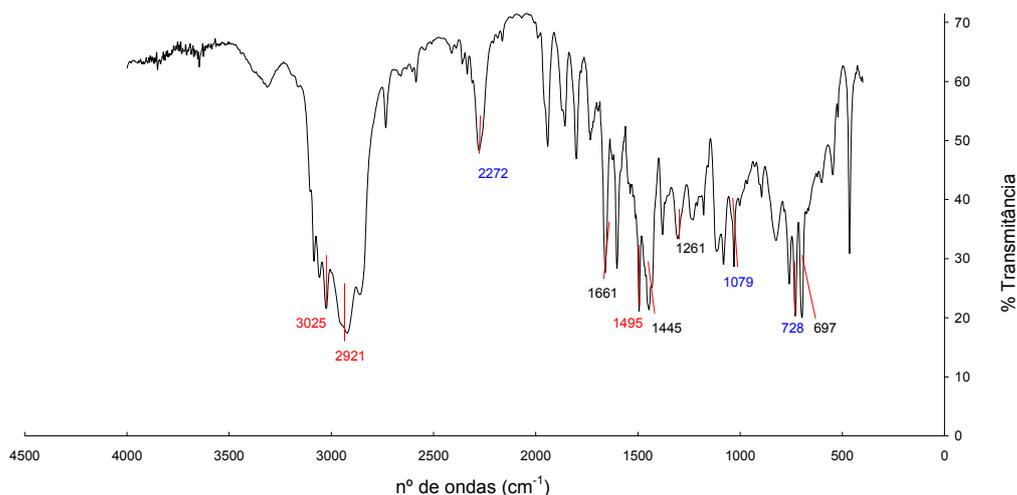


Figura 40 - Espectro FTIR da Base EL® (com 2% em peso de poliisocianato).

Tabela 18 – Bandas de absorção características para a Base EL® (com 2% em peso poliisocianato).

Ligação química	Tipo de vibração	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
=C-H (bandas de anéis aromáticos presentes no <i>tackifier</i> )	Axial	3025
C-H	Axial	2921
N=C=O	Axial assimétrica	2272
C=C	Axial	1661
C-H (anéis aromáticos presentes no <i>tackifier</i> )	Axial	1495
C-H (pertencente a grupo CH <sub>2</sub> próximo a grupo =C-Cl)	Angular no plano	1445
C-H (grupo CH <sub>2</sub> )	Angular assimétrica fora do plano (meneio)	1261
C-H (grupo CH <sub>2</sub> ) + P-O-Ar (Ar = fenila)	Axial	1079
P = S	Axial	728
C-H (grupo CH <sub>2</sub> )	Angular assimétrica no plano (torcedura)	697

Cabe ainda ressaltar que, no presente trabalho, não foi estudado o efeito da variação do teor de reticulante na composição química da mistura, mas dados de literatura (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005) revelam que quanto maior for o teor de poliisocianato adicionado ao adesivo ou ao *primer* de policloropreno, maiores serão as intensidades das seguintes bandas de absorção, relativas ao referido reticulante não reagido (livre): 1214 cm<sup>-1</sup> (vibração ligação C-O), 1074 cm<sup>-1</sup> (deformação axial P-O-Ar) e 729 cm<sup>-1</sup> (deformação axial P=S).

c) Adesivo PVC 130® + 4% em peso de Reticulante 510® (poliisocianato) e Base PVC 110® + 4% em peso de Reticulante 510® (poliisocianato)

No caso dos compostos adesivos à base de poliuretano, como os mesmos são sintetizados pela reação entre um poliálcool e um poliisocianato, resultando na formação de grupos uretanos, a presença do reticulante (poliisocianato) na mistura pôde ser

evidenciada pelo aparecimento de uma banda de absorção na região de 2270-2275  $\text{cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída à deformação axial assimétrica do grupo isocianato ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ). Pelo fato da referida banda ser discreta, pode-se inferir ainda, que a maior parte do reticulante adicionado pode ter reagido com o *tackifier* ou com o adesivo/ *primer*, restando, portanto, quantidades pequenas de poliisocianato livre.

As Figuras 41 e 42 e as Tabelas 19 e 20 evidenciam as principais bandas de absorção relativas às misturas PVC 130® + 4% em peso de reticulante e Base PVC 110® + 4% em peso de reticulante, respectivamente. Em ambos os casos, as bandas referentes ao poliuretano tipo éster foram evidenciadas em preto e as referentes ao poliisocianato em azul.

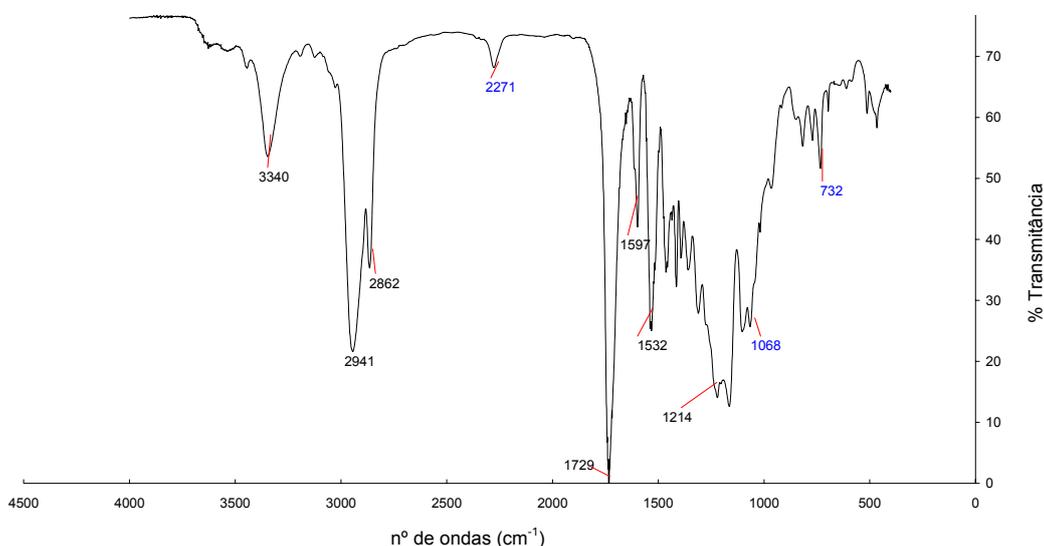


Figura 41 - Espectro FTIR do adesivo PVC 130® (com 4% em peso de poliisocianato).

Tabela 19 – Bandas de absorção características para o adesivo PVC 130® (com 4% em peso de poliisocianato).

Ligação química	Tipo de vibração	Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
N-H	Axial	3340
C-H	Axial	2941, 2862
$\text{N}=\text{C}=\text{O}$	Axial assimétrica	2271
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{N} \end{array}$	Axial	1729
N-H	Angular no plano	1597
N-C=O	Axial simétrica	1532
C-N	Axial	1240
C-O	Axial	Bandas entre 1100-1240 (1214 e 1168 )
P-O-Ar (Ar = fenila)	Axial	1068
N-H e P=S	Angular fora do plano/ Axial	730-732

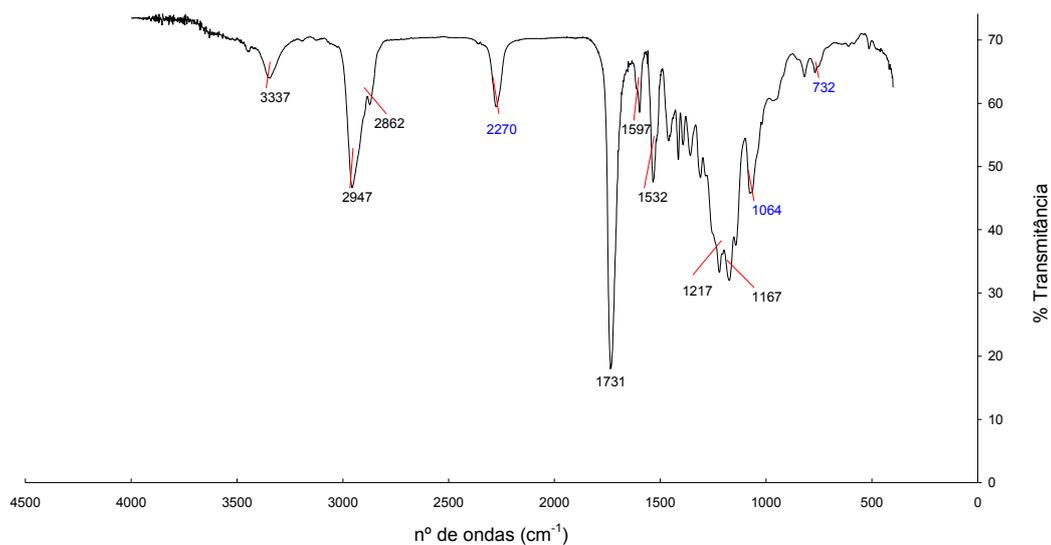


Figura 42 - Espectro de FTIR da Base PVC 110® (com 4% em peso de poliisocianato).

Tabela 20 – Bandas de absorção características para a Base PVC 110® (com 4% em peso de poliisocianato).

Ligação química	Tipo de vibração	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
N-H	Axial	3337
C-H	Axial	2947, 2862
N=C=O	Axial assimétrica	2270
$\begin{array}{c} \text{R-O-C=O} \\   \\ \text{N} \end{array}$	Axial	1731
N-H	Angular no plano	1597
N-C=O	Axial simétrica	1532
C-N	Axial	1240
C-O	Axial	Bandas entre 1100-1240 (1217 e 1167 )
P-O-Ar (Ar = fenila)	Axial	1064
N-H e P=S	Angular fora do plano e Axial, respectivamente	730-732

#### 4.2 - Determinação do comportamento térmico dos adesivos e *primers* empregados na confecção das juntas adesivas

Os termogramas de DSC obtidos para o adesivo PVC 130F® e para a Base PVC 110F®, os quais encontram-se ilustrados nas Figuras 43 e 44, respectivamente, apresentam 2 (duas) curvas de aquecimento. A curva localizada na parte inferior dos referidos termogramas representa o primeiro aquecimento efetuado, o qual possui a finalidade de eliminar a história térmica do material a ser analisado. Já as curvas localizadas nas porções superiores representam o segundo aquecimento efetuado e são utilizadas para evidenciar as transições térmicas sofridas pelo mesmo.

Dessa forma, a análise das Figuras 43 e 44 mostrou que ambos os compostos apresentaram três eventos térmicos, a saber: transição vítrea, cristalização e fusão.

A Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ), a qual representa a temperatura em que a fase amorfa adquire mobilidade, foi evidenciada na faixa de temperatura  $-55^{\circ}\text{C}$  (temperatura em que as primeiras cadeias adquirem mobilidade) a  $-47^{\circ}\text{C}$  (temperatura em que todas as cadeias já adquiriram mobilidade), para o adesivo PVC 130®, e, de  $-47^{\circ}\text{C}$  a  $-29^{\circ}\text{C}$ , para a Base PVC 110®. No caso destes termogramas, os valores indicados para a  $T_g$ , correspondentes a  $-50^{\circ}\text{C}$ , para o adesivo, e,  $-38^{\circ}\text{C}$  para a base, foram tomados na meia altura dos prolongamentos de suas respectivas curvas. Já os valores de  $-51^{\circ}\text{C}$  e  $-42^{\circ}\text{C}$ , evidenciados nos mesmos termogramas anteriores, correspondem aos valores de  $T_g$ , para o adesivo PVC 130® e para a Base PVC 110®, respectivamente, tomadas nos pontos de inflexão das mesmas curvas.

Para o adesivo PVC 130®, no que se refere à Temperatura de Cristalização ( $T_c$ ), que representa um evento exotérmico no qual os cristais são formados, a mesma foi observada na faixa de  $-15^{\circ}\text{C}$  (temperatura em que os primeiros cristais são formados) até, aproximadamente,  $20^{\circ}\text{C}$  (temperatura em que todos os cristais já encontram-se formados), . O valor de  $T_c$  para este adesivo foi tomado no mínimo do pico, em  $-3^{\circ}\text{C}$ , valor este que corresponde à temperatura em que a maioria dos cristais já havia sido formada. A energia liberada nesse processo foi de  $19,06 \text{ J/g}$ .

O evento de cristalização, por sua vez, não é evidenciado no termograma da Base PVC 110®, o que sugere que, neste caso, o polímero cristalizou durante o processo de resfriamento, após o término do primeiro aquecimento.

Já a Temperatura de Fusão ( $T_m$ ) representa um evento endotérmico no qual a fase cristalina é fundida, adquirindo, portanto, mobilidade. A  $T_m$  encontra-se compreendida

em faixa de temperatura que vai de 20°C (temperatura em que os primeiros cristais são fundidos), até, aproximadamente, 50°C (temperatura em que todos os cristais já encontram-se fundidos), tanto para o adesivo como para a base. Em ambos os casos, a  $T_m$  foi tomada nos pontos de máximo dos picos, resultando nos valores de 38°C para o adesivo e 44°C para a base. Já no que se refere ao calor necessário ao processo de fusão dos cristais dos compostos em questão, foi necessário um aporte de energia de 18,81 J/g, para o primeiro (adesivo), e, 22,01 J/g, para o segundo (base). Tal resultado indica que a fase cristalina no adesivo atingiu mobilidade em temperatura inferior à da base e que uma menor quantidade de energia foi necessária para fundir os cristais também do adesivo. Esta menor quantidade de energia, por sua vez, está relacionada a uma menor quantidade de cristais presentes no adesivo em relação à base. Este resultado explica ainda, a escolha da temperatura de 60°C como temperatura para reativação do sistema adesivo (adesivo + *primer*) à base de PU, uma vez que nessa temperatura, todos os cristais, tanto do adesivo como da base, estarão completamente fundidos, garantindo a recuperação total da aderência da película de adesivo/ *primer* sobre o substrato (item 2.2).

Comparando-se ainda, as curvas obtidas para o primeiro e segundo aquecimento do adesivo (Figura 43), observa-se que o pico de fusão gerado no primeiro aquecimento possui aspecto bastante diferenciado daquele gerado no segundo aquecimento. Além disso, pode-se verificar que no primeiro aquecimento a maioria dos cristais fundiu a 47°C (máximo do pico) e que a energia necessária para a fusão dos cristais foi de 31,11 J/g. Já no segundo aquecimento, a maioria dos cristais fundiu a 38°C e a energia necessária para fusão dos cristais foi de 18,81 J/g. Uma possível explicação para as diferenças acima apuradas pode estar relacionada ao fato de que o adesivo PVC 130® cristaliza com o tempo. De forma análoga ao já avaliado para o adesivo, também a Base PVC 110® apresentou diferenças significativas nos picos de fusão evidenciados na primeira e segunda corridas de aquecimento. Na primeira corrida observou-se que a energia envolvida na fusão dos cristais foi de 30,14 J/g, ao passo que no segundo aquecimento tal energia foi de 22,01 J/g. Tal informação sugere que também a Base PVC 110® sofre cristalização com o tempo.

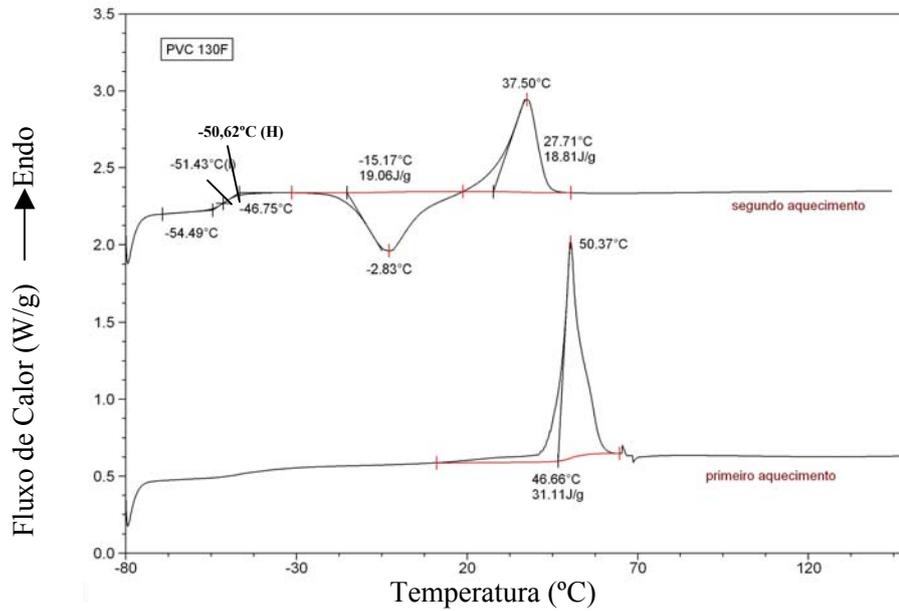


Figura 43 – Termograma de DSC para o adesivo PVC 130®.

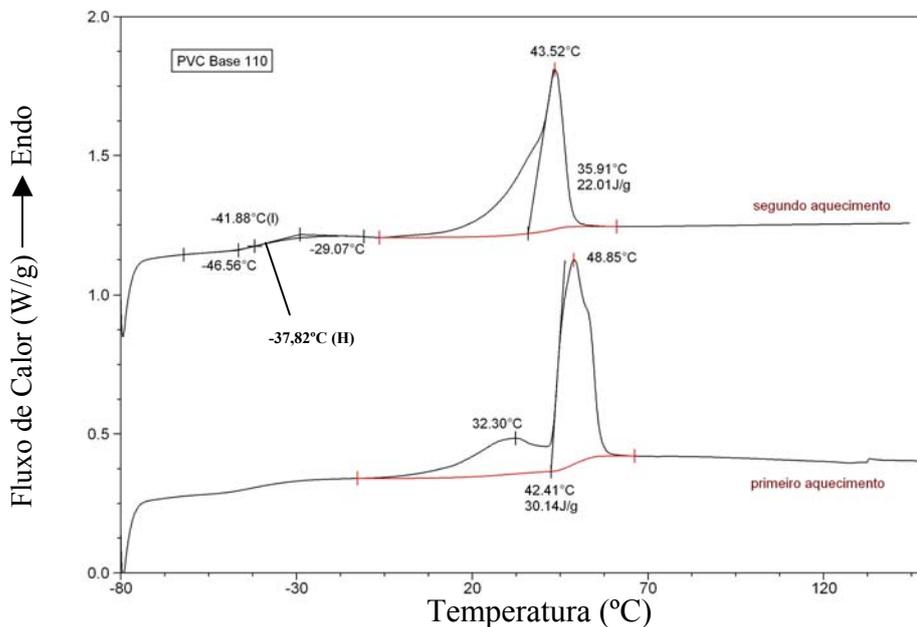


Figura 44 – Termograma de DSC para a Base PVC 110®.

Adicionalmente, foram também obtidos os termogramas para as misturas de adesivo PVC 130® + 4% em peso de poliisocianato (reticulante) e de Base PVC 110® + 4% em peso de poliisocianato, nas mesmas condições operacionais (velocidade de aquecimento) das análises efetuadas para os compostos puros, a fim de avaliar a

influência da adição do reticulante no comportamento térmico do adesivo e do *primer* em questão. O termograma referente ao adesivo acrescido de reticulante apresenta somente a curva relativa ao segundo aquecimento e encontra-se registrado na Figura 45. No caso da base PVC 110®, não houve alteração nos valores de  $T_g$  e  $T_m$  da mistura, em relação aos valores obtidos para a base pura.

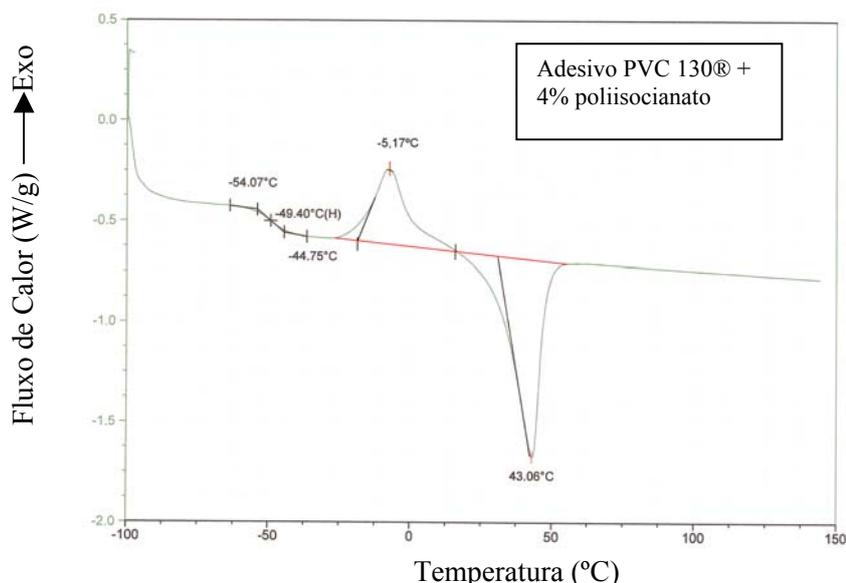


Figura 45 – Termograma de DSC para o adesivo PVC 130® + 4% em peso de poliisocianato.

De acordo com o gráfico observa-se que a adição do reticulante ao adesivo foi responsável por conferir mudanças muito pouco significativas tanto no que se refere ao comportamento da fase amorfa como da fase cristalina do mesmo. Em relação à fase amorfa, em particular, a mudança de mobilidade, em relação ao adesivo puro, foi insignificante, de maneira que o processo de transição vítrea ocorreu na mesma faixa do que no caso anterior. Entretanto, no caso da mistura, a maioria das cadeias adquiriu mobilidade em  $-49^{\circ}\text{C}$ , ao passo de que no adesivo, tal fenômeno se deu em  $-50^{\circ}\text{C}$  (ambas  $T_g$  tomadas na meia altura dos prolongamentos). Já no caso da fase cristalina, a reticulação exerceu papel um pouco mais significativo, de forma que a fusão da maioria dos cristais ocorreu a  $43^{\circ}\text{C}$  para a mistura e a  $38^{\circ}\text{C}$  para o adesivo puro. Já em relação à faixa completa de temperatura em que ocorre o processo de fusão dos cristais, não houve alteração significativa em razão da adição do reticulante, permanecendo a mesma entre os valores de  $20$  e  $50^{\circ}\text{C}$ .

Conseqüentemente, pode-se concluir que a escolha da temperatura de 60°C, como temperatura para reativação do sistema adesivo + *primer*, à base de PU, acrescido de reticulante, permanece adequada.

Por outro lado, no caso das análises térmicas de DSC, efetuadas para o adesivo e *primer*, à base de policloropreno, apenas um evento térmico, relativo à transição vítrea, foi constatado, indicando serem os referidos compostos amorfos.

Pela análise dos termogramas mostrados nas Figuras 46 e 47, pode-se concluir que os dois compostos em questão apresentam comportamento térmico bastante semelhante. O adesivo, representado na Figura 46, apresenta transição vítrea na faixa de temperatura entre -34°C e -20°C, com o valor de  $T_g$  de -32°C, tomado no ponto de inflexão da curva ou -27°C, se tomada na meia altura dos prolongamentos. Já a base, cujo gráfico aparece na Figura 47, apresenta a referida transição em faixa de temperatura compreendida entre -35°C e -24°C, com o valor de  $T_g$  de -31°C, no ponto de inflexão da curva ou -29°C, se tomada a meia altura dos prolongamentos.

No caso do termograma apresentado pela Figura 46 pode-se ainda observar que a curva referente ao primeiro aquecimento exibe um pico endotérmico de fusão não apresentado pela curva do segundo aquecimento. Uma possível explicação para tal comportamento pode ser atribuída ao fato do adesivo Regia 30 USF® cristalizar com o tempo.

Finalmente, as análises térmicas conduzidas para as misturas de adesivo Regia 30UFS® + 2% em peso de poliisocianato e Base EL® + 2% em peso de poliisocianato, indicaram que tanto a faixa de temperatura em que ocorre a transição vítrea, como os valores de  $T_g$ , não sofrem alteração significativa pela adição desse teor de reticulante. A Figura 48 mostra o termograma obtido para a mistura do adesivo Regia 30 USF® + reticulante. A curva apresentada nesta Figura 48 refere-se à segunda corrida de aquecimento do adesivo.

Finalmente, uma possível explicação para as mudanças pouco significativas na mobilidade das fases amorfa e cristalina, dos diversos compostos avaliados, em função da adição do reticulante, pode estar relacionada à pequena quantidade de poliisocianato adicionada, resultando em baixo grau de reticulação dos mesmos.

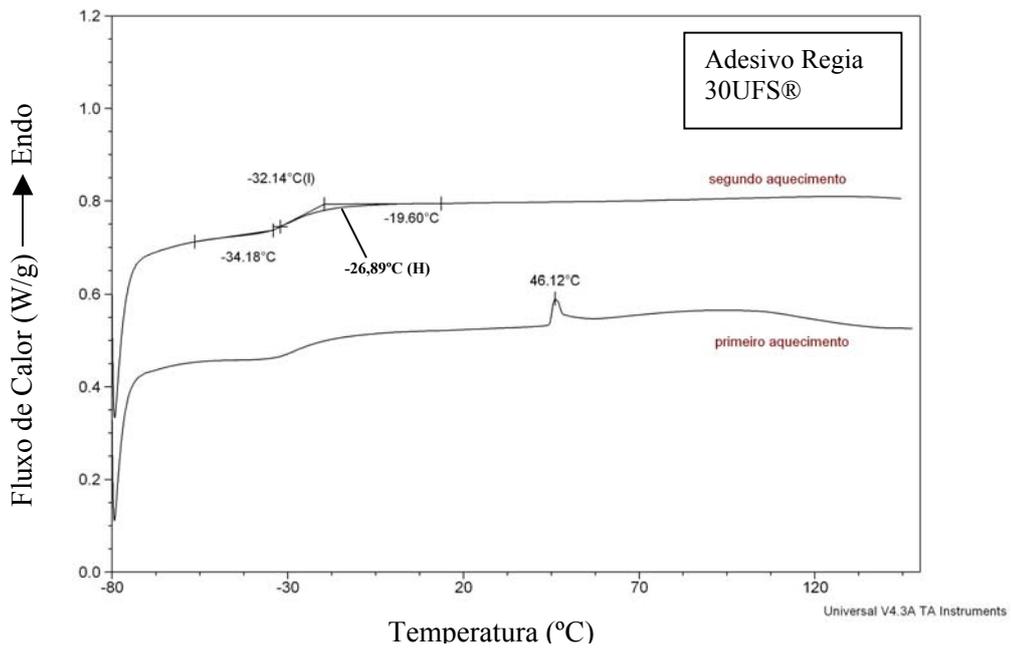


Figura 46 – Termograma de DSC para o adesivo Regia UFS®.

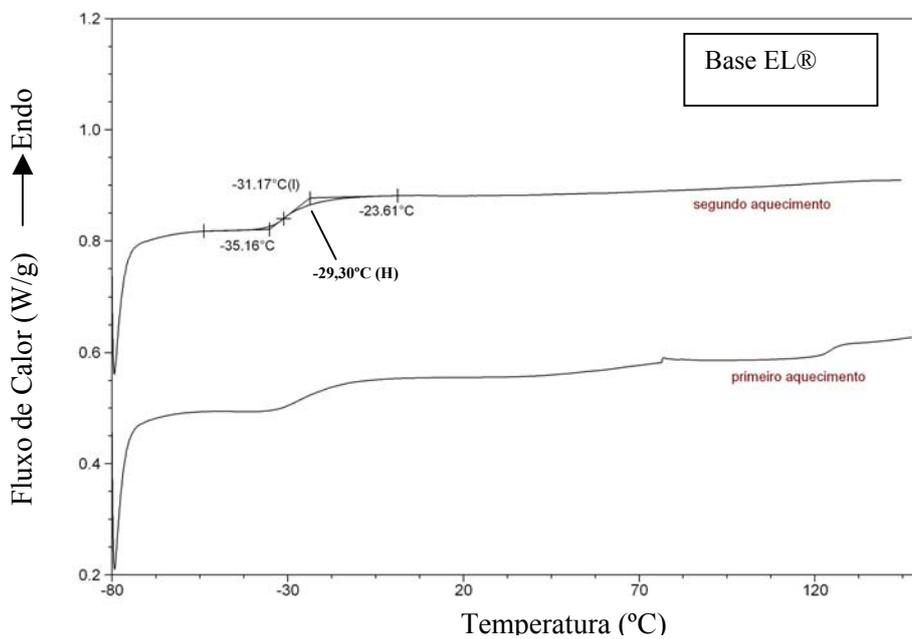


Figura 47 – Termograma de DSC para a Base EL®.

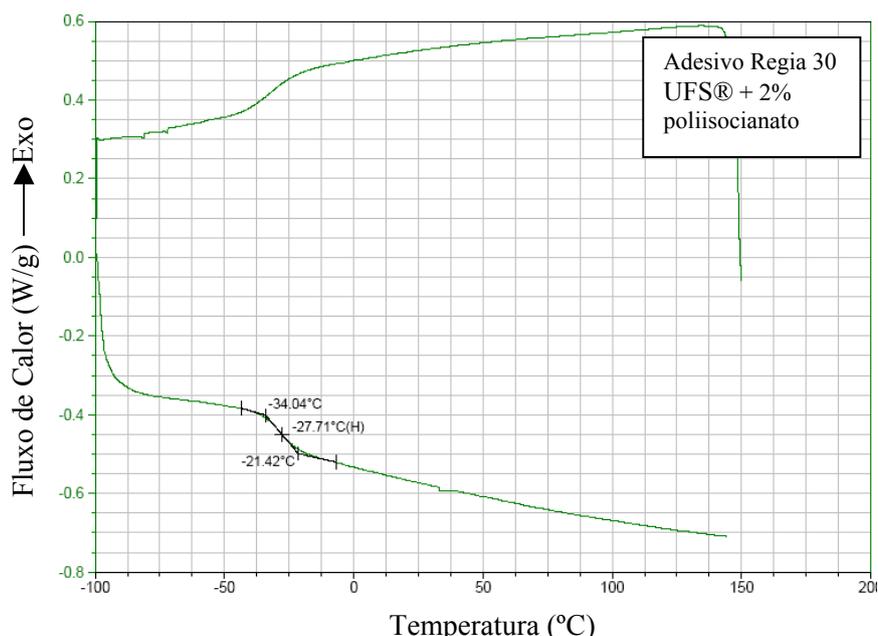


Figura 48 – Termograma de DSC para o adesivo Regia UFS® + 2% em peso de poliisocianato.

Embora adesivo e *primer* à base de policloropreno não apresentem fase cristalina, não possuindo portanto, temperatura de fusão, foi sugerida pelo fabricante dos mesmos a temperatura de 40°C como temperatura de reativação desse sistema adesivo, uma vez que a mesma encontra-se bastante acima de ambas as T<sub>g</sub> e, também, acima da temperatura de amolecimento VICAT dos mesmos (sob carga de 10N e velocidade de aquecimento de 50°C/hora), a qual situa-se em torno de 32°C, para os compostos reticulados (ARTECOLA, 2007).

#### 4.3 - Análise das superfícies dos substratos

##### 4.3.1 - Análise química

As modificações químicas introduzidas nas superfícies dos substratos de couro e SBR, pelos diversos tratamentos superficiais empregados no presente trabalho, foram avaliadas por meio da obtenção de espectros de ATR-IR. Segundo Pastor-Blas e colaboradores (PASTOR-BLAS *et al.*, 1997), essa técnica permite a determinação da estrutura química dos, aproximadamente, 5 μm mais externos das superfícies.

#### 4.3.1.1 - Substrato de borracha SBR

A Figura 49 revela o espectro obtido para a superfície da borracha SBR, sem qualquer tipo de tratamento superficial.

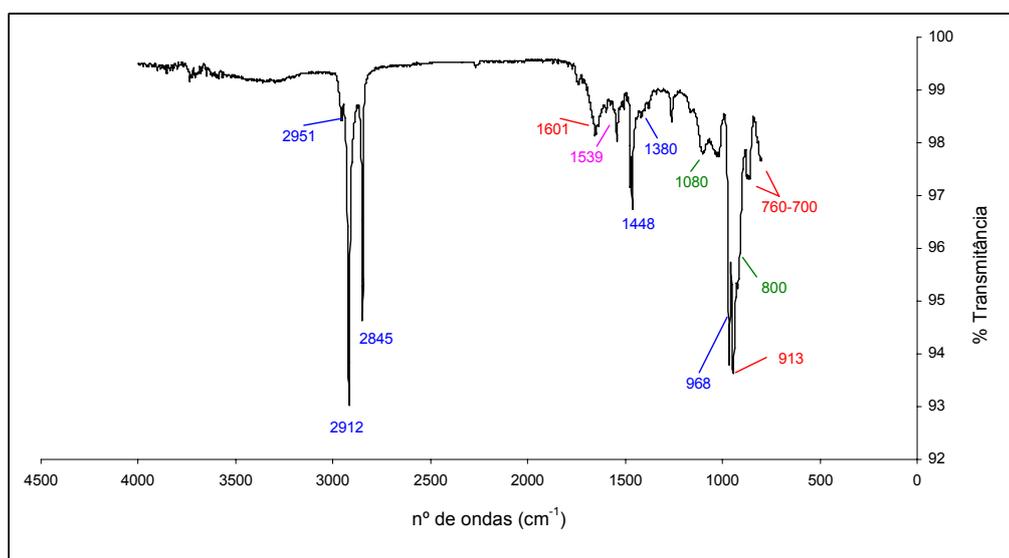


Figura 49 - Espectro de ATR-IR para borracha SBR sem tratamento superficial.

Analisando-se o espectro acima pode-se verificar a presença de bandas de absorção relativas ao butadieno, estireno, sílica e estereato de zinco. Adicionalmente, comparando-se tal resultado com aquele obtido por Romero-Sánchez e colaboradores (ROMERO-SÁNCHEZ *et al.*, 2001) pode-se também verificar que o mesmo está de acordo com o esperado para esse tipo de material.

Dessa forma, as bandas de absorção correspondentes a cada um dos compostos acima mencionados, encontram-se abaixo discriminadas:

- Butadieno (bandas em azul) – deformação axial C-H ( $\sim 2912\text{ cm}^{-1}$  e  $2845\text{ cm}^{-1}$ ), deformação angular simétrica no plano  $\text{CH}_2$  ( $1448\text{ cm}^{-1}$ ), deformação angular simétrica fora do plano  $\text{CH}_2$  ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) e deformação axial trans-1,4-C=C ( $968\text{ cm}^{-1}$ );
- Estireno (bandas em vermelho) – deformação angular assimétrica fora do plano C-H, pertencente ao grupo vinila ( $700\text{-}760\text{ cm}^{-1}$  e  $913\text{ cm}^{-1}$ ) e deformação axial C-C, pertencente anel aromático ( $1601\text{ cm}^{-1}$ );
- Sílica (bandas em verde)– deformação axial Si-O ( $1080\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ ); e
- Estereato de zinco (banda em rosa) – absorção de grupo carboxilato em  $1539\text{ cm}^{-1}$ .

Cabe ressaltar ainda, que não foi evidenciada a presença de enxofre (agente de vulcanização) na superfície da borracha analisada. Tal fato, segundo Romero-Sanchez e colaboradores (ROMERO-SÁNCHEZ *et al.*, 2001) pode ser explicado pela existência na superfície da mesma, de uma camada de composição química diferenciada, em relação à composição química do interior do material.

A Figura 50, por sua vez, mostra o espectro de ATR-IR obtido para a superfície da borracha SBR, após lixamento. Tal tratamento superficial é habitualmente utilizado pela indústria calçadista para unir solados confeccionados com borracha SBR a cabedais em couro, empregando-se adesivos à base de policloropreno. Nesse caso, como o referido adesivo já possui átomos de cloro em sua estrutura molecular, os quais seriam responsáveis por promover fortes interações moleculares do mesmo com os substratos, não foi aplicado *primer* compatibilizante nas superfícies de tais substratos. Entretanto, conforme será analisado nos itens subseqüentes (4.3.3 e 4.4) este tipo de tratamento superficial (apenas lixamento) não mostrou-se eficiente para unir substratos de borracha SBR empregando-se adesivos de policloropreno.

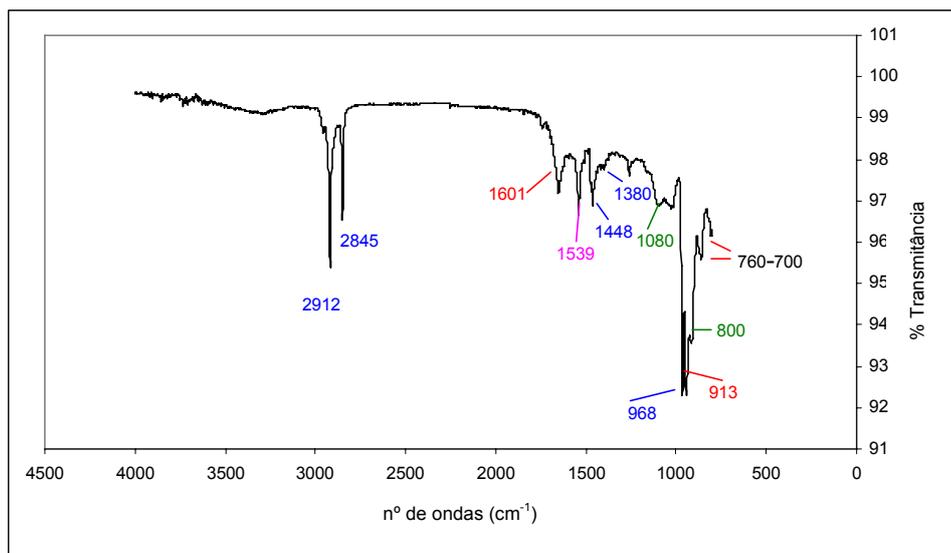


Figura 50 - Espectro de ATR-IR para borracha SBR lixada.

Ao efetuar-se a análise do espectro referente à Figura 50 pode-se constatar que ele apresenta as mesmas bandas de absorção que aquelas presentes na análise da borracha SBR sem tratamento. No entanto, pode-se também verificar uma diminuição na intensidade das bandas relativas ao butadieno (  $2912\text{ cm}^{-1}$ ,  $2845\text{ cm}^{-1}$ ,  $1448\text{ cm}^{-1}$ ,  $1380\text{ cm}^{-1}$ ,  $722\text{ cm}^{-1}$ ), o que sugere que a presença de parafinas (ceras), na superfície da borracha não lixada, contribui para o aumento da intensidade de tais bandas. O

aparecimento de óleos parafínicos na superfície da borracha SBR não tratada pode ser atribuído ao fato de que tais substâncias são habitualmente empregadas como auxiliares de processamento de elastômeros vulcanizados (MASCIA, 1975). Em adição, borrachas SBR podem conter teores variáveis de óleos e plastificantes em suas formulações, os quais, por possuírem baixo peso molecular, podem migrar para a superfície com o decorrer do tempo (NITRIFLEX, 2007). No caso específico da borracha SBR empregada neste trabalho, observa-se que a mesma contém 10 *phr* de resinas parafínicas em sua formulação (de acordo com Tabela 5), o que corrobora com a explicação anteriormente apresentada. Dessa forma, como as parafinas apresentam bandas de absorção coincidentes com aquelas do butadieno, a comparação dos dois espectros anteriores leva à conclusão de que o lixamento da superfície da borracha SBR promoveu a remoção de parafinas, ou ceras, da superfície da mesma.

Por outro lado, para união de solados de borracha SBR com cabedais de couro, empregando-se adesivos à base de poliuretano, torna-se necessário efetuar a compatibilização química da borracha SBR com o referido adesivo. Tal compatibilização é tradicionalmente feita por meio da aplicação de *primer* halogenante na superfície da borracha SBR. O espectro de ATR-IR, representado na Figura 51, demonstra as modificações químicas promovidas por este *primer* (Arteprymer 9522/1®), na superfície da borracha SBR.

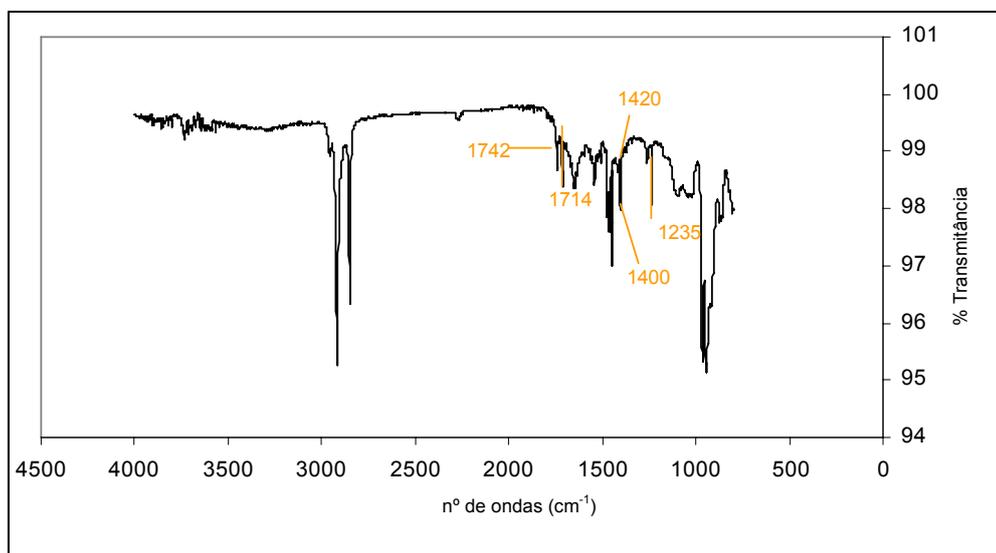


Figura 51 - Espectro de ATR-IR para borracha SBR lixada + aplicação Arteprymer 9522/1® (*primer* halogenante) na superfície.

A Figura 51 mostra que o tratamento superficial da borracha SBR com *primer* halogenante produziu modificações químicas substanciais na superfície da mesma. Tais

modificações podem ser evidenciadas pelo surgimento de novas bandas de absorção em relação às que estão presentes nas superfícies das borrachas sem tratamento e apenas lixada, as quais encontram-se evidenciadas na cor laranja. Conseqüentemente, o espectro referente à superfície da borracha tratada com *primer* halogenante revela significativas alterações químicas, em relação aos dois anteriores. Dentre tais alterações pode-se observar, principalmente, o aparecimento de bandas de absorção características do cloro (deformações axiais O=C-Cl em 1235 cm<sup>-1</sup>; 1714 cm<sup>-1</sup> e deformação angular no plano CH<sub>2</sub>-Cl em 1420 cm<sup>-1</sup>), além de banda que demonstra que houve oxidação da superfície da borracha (deformação axial assimétrica CH<sub>3</sub>CO em 1400cm<sup>-1</sup>). Tais resultados, por sua vez, estão em conformidade com o esperado para esse tipo de tratamento superficial (lixamento + aplicação de *primer* halogenante) em borrachas SBR (ROMERO-SÁNCHEZ *et al.*, 2001). O espectro da Figura 51 evidencia também uma banda de absorção em 1742 cm<sup>-1</sup>, a qual, segundo os mesmos autores, pode ser atribuída ao ácido tricloroisocianúrico (*primer* halogenante) que não reagiu com a superfície da borracha.

#### 4.3.1.2 - Substrato de couro

A análise de ATR-IR para a superfície do couro como recebido indica que a mesma apresenta, na ausência de tratamento superficial, essencialmente as bandas de absorção relativas às cadeias polipeptídicas de colágeno: deformação axial N-H (3308 cm<sup>-1</sup>), deformação axial C=O (Amida I) (1650 cm<sup>-1</sup>), deformação angular simétrica no plano N-H (Amida II) (1456 cm<sup>-1</sup>), deformação axial C-N (Amida III) (1250 cm<sup>-1</sup>) e deformação axial C-O (1029 cm<sup>-1</sup>). A Figura 52 mostra o assinalamento das principais bandas de absorção para o couro bovino sem tratamento.

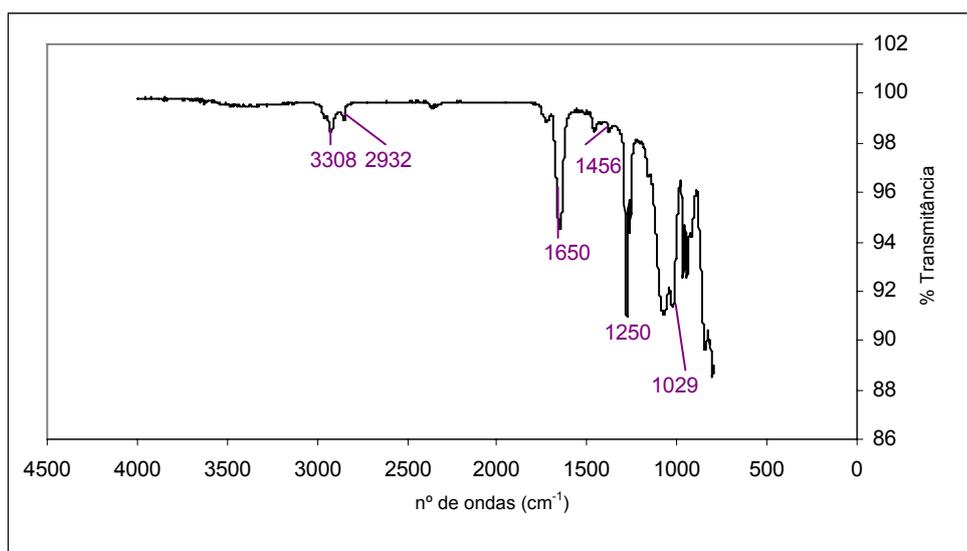


Figura 52 – Espectro de ATR-IR da superfície do couro bovino sem tratamento superficial.

A aplicação de um *primer* de mesma natureza química do adesivo a ser empregado, sobre a superfície do referido couro, tem por objetivo regular a penetração do adesivo no substrato, uma vez que o couro constitui material extremamente poroso, além de promover sua própria reação química com as fibras de colágeno do couro, promovendo, dessa forma, a compatibilização química entre substrato e adesivo.

Para a união de uma superfície de couro a outra idêntica ou a uma superfície de borracha SBR, empregando-se adesivo à base de poliuretano (PVC 130®), faz-se necessária a aplicação de *primer* de mesma natureza química (Base PVC 110®) em tal superfície. Por outro lado, na hipótese de emprego de adesivo à base de policloropreno (Régia 30 UFS®), tal superfície de couro deve ser recoberta com *primer* também à base de policloropreno, razão pela qual, nesta situação, empregou-se a Base EL®. As Figuras 53 e 54 retratam as principais modificações químicas resultantes do tratamento das superfícies de couro com os *primers* Base PVC 110® e Base EL®, respectivamente.

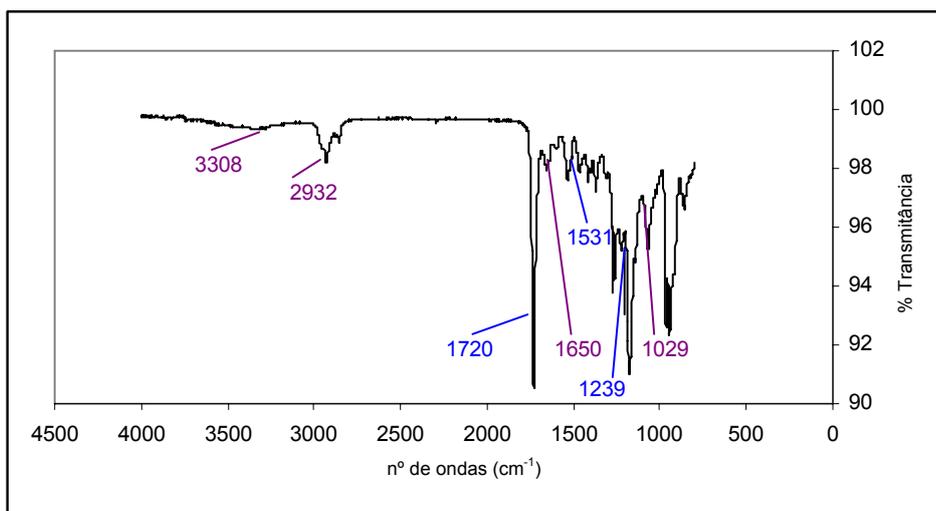


Figura 53 - Espectro de ATR-IR da superfície do couro bovino tratado com Base PVC 110®.

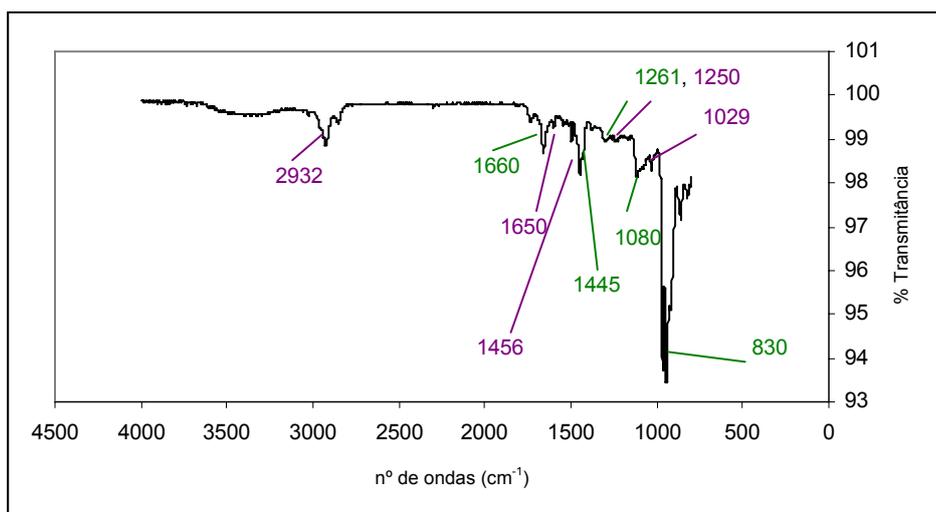


Figura 54 - Espectro de ATR-IR da superfície do couro bovino tratado com Base EL®.

Analisando-se as figuras acima, pode-se concluir que o espectro 53, resultante da aplicação da Base PVC 110® reticulada sobre a superfície do couro, apresentou tanto as bandas correspondentes ao referido substrato (assinaladas em roxo), quanto as bandas pertencentes ao *primer* em questão (assinaladas em azul). Pode-se ainda verificar a ausência da banda correspondente ao grupo isocianato ( $2275-2250\text{ cm}^{-1}$ ), presente na Base PVC 110® reticulada, fato este que pode ser atribuído à ocorrência de reação química entre esta última (pré-polímero de poliuretano reticulado) e o couro bovino (VÉLEZ-PAGÉS *et al.*, 2005).

Da mesma forma, a Figura 54 mostra que a superfície de couro tratada com Base EL® reticulada, gerou espectro de ATR-IR que apresenta tanto as bandas relativas ao couro (assinaladas em roxo), como as bandas relativas ao citado *primer* (assinaladas em verde). Novamente, a ausência da banda correspondente ao grupo isocianato ( $2275\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ ), presente no *primer* reticulado, indica a reação deste com o couro.

#### 4.3.2 - Análise topológica

As modificações morfológicas produzidas nas superfícies dos substratos de couro bovino e borracha SBR foram avaliadas por meio do emprego da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

##### 4.3.2.1 - Substrato de borracha SBR

As Figuras 55, 56 e 57 retratam as micrografias de MEV obtidas para os substratos de borracha SBR, com e sem tratamento superficial, com aumentos de 30x, 100x e 500x, respectivamente.

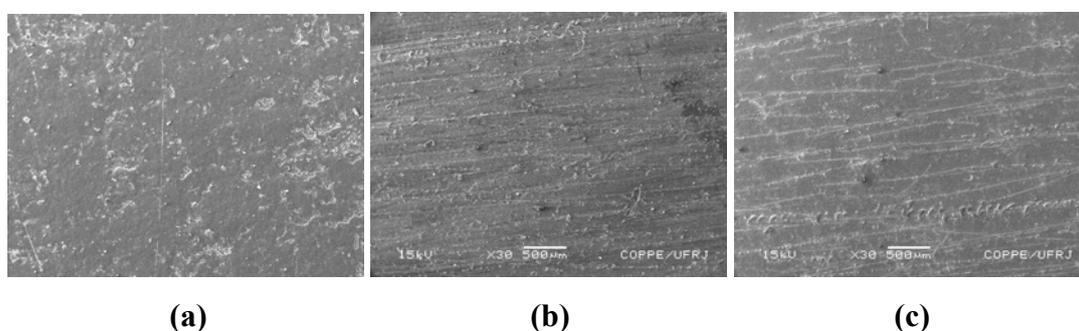


Figura 55 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 30x para (a) superfície de borracha SBR sem tratamento; (b) superfície de borracha SBR lixada e (c) superfície de borracha SBR lixada + Arteprymer 9524/1®.

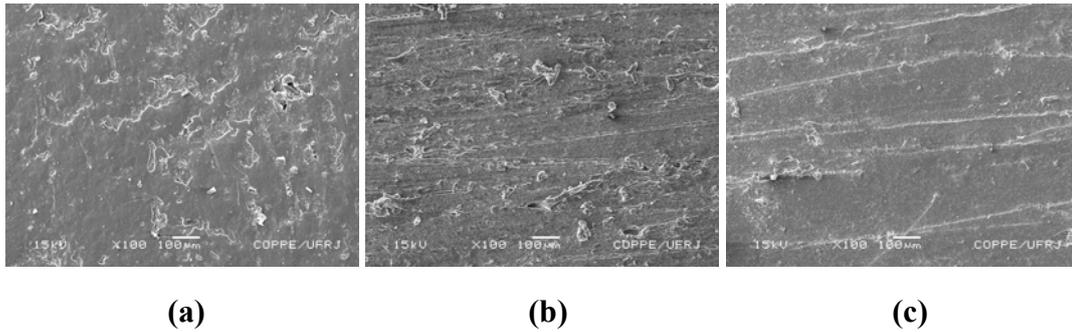


Figura 56 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 100x para (a) superfície de borracha SBR sem tratamento; (b) superfície de borracha SBR lixada e (c) superfície de borracha SBR lixada + Arteprymer 9524/1®.

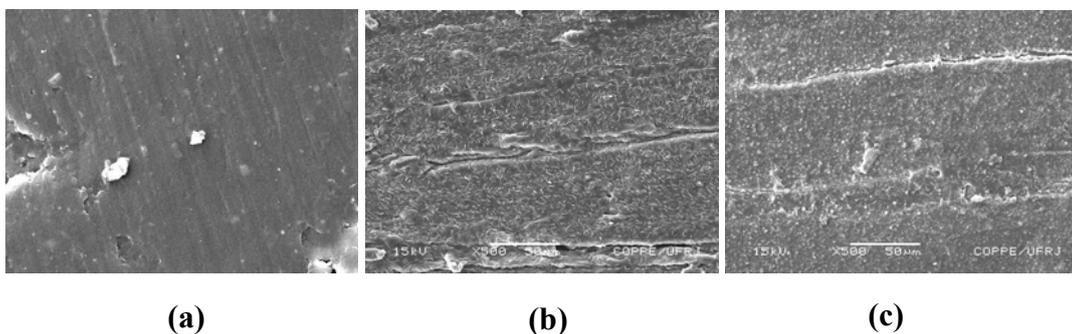


Figura 57 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 500x para (a) superfície de borracha SBR sem tratamento; (b) superfície de borracha SBR lixada e (c) superfície de borracha SBR lixada + Arteprymer 9524/1®.

Observa-se que a superfície da borracha SBR sem tratamento superficial, apresentou aspecto liso e bastante diferenciado daquele apresentado pelas superfícies das borrachas tratadas. Tal constatação, em conjunto com a análise química de ATR-IR efetuada para as referidas superfícies (Figuras 49 a 51), sugere a presença, na superfície da borracha não tratada superficialmente, de uma camada fraca composta por óleos parafínicos, os quais são removidos por ação de lixamento. Como consequência ainda do lixamento e da remoção da camada de cera superficial das borrachas, pode-se verificar, com base nas micrografias, que aquelas superfícies que receberam tratamento superficial apresentaram ranhuras e maior irregularidade do que a superfície não tratada.

As micrografias efetuadas com aumentos maiores de 500x (Figura 57), mostraram ainda, a presença de material particulado na superfície da borracha SBR tratada com *primer* halogenante. De acordo com Romero-Sánchez e colaboradores (ROMERO-SÁNCHEZ *et al.*, 2001), a reação de cloração na superfície da borracha, por ação do ácido tricloroisocianúrico (TCI), se processa muito rapidamente, necessitando apenas de pequenas quantidades de TCI para promover adesão eficiente entre borrachas SBR e

adesivos de poliuretanos. Segundo ainda esses autores, o tratamento superficial de borracha SBR com o referido ácido, em solvente de acetato de etila, resulta na deposição de partículas prismáticas de TCI na referida superfície, o que explica a possível presença das partículas sólidas na superfície da borracha SBR tratada com *primer* halogenante Arteprymer 9524/l®.

#### 4.3.2.2 - Substrato de couro

À semelhança da análise efetuada para a borracha SBR, também foram avaliadas as modificações morfológicas, introduzidas na superfície do couro bovino, em virtude da realização de tratamento superficial específico.

As Figuras 58, 59 e 60 representam as micrografias de MEV obtidas para os substratos de couro, com e sem tratamento superficial, com aumentos de 30x, 100x e 500x, respectivamente.

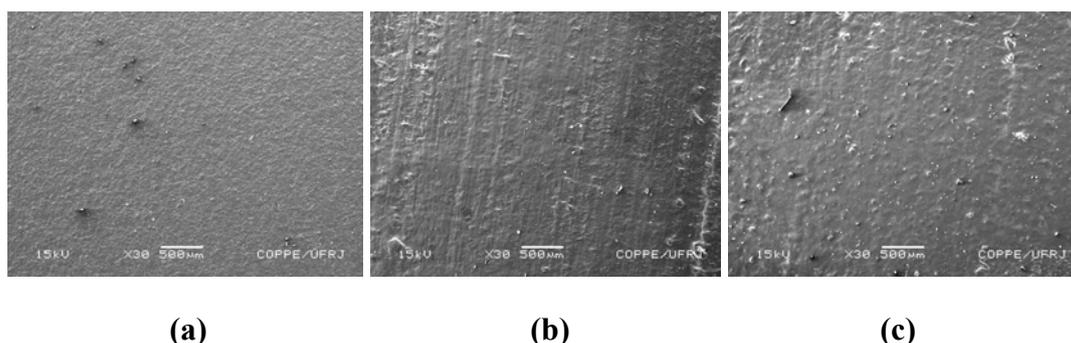


Figura 58 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 30x para (a) superfície de couro sem tratamento; (b) superfície do couro lixada + Base EL® e (c) superfície do couro lixada + Base PVC 110®.

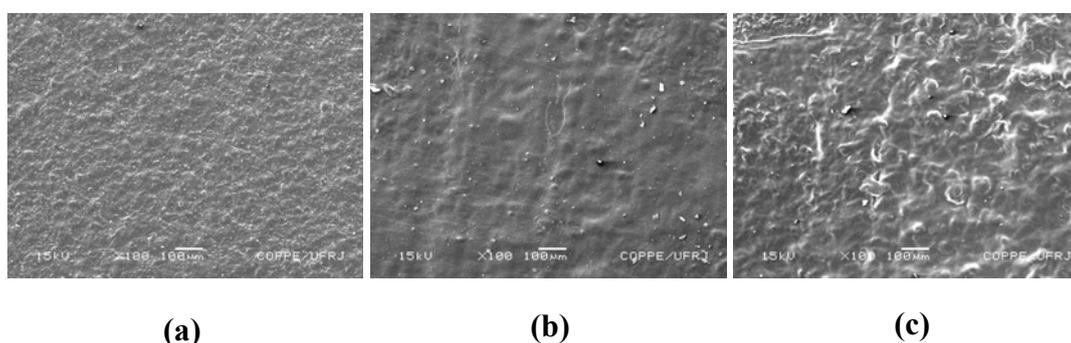


Figura 59 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 100x para (a) superfície de couro sem tratamento; (b) superfície do couro lixada + Base EL® e (c) superfície do couro lixada + Base PVC 110®.

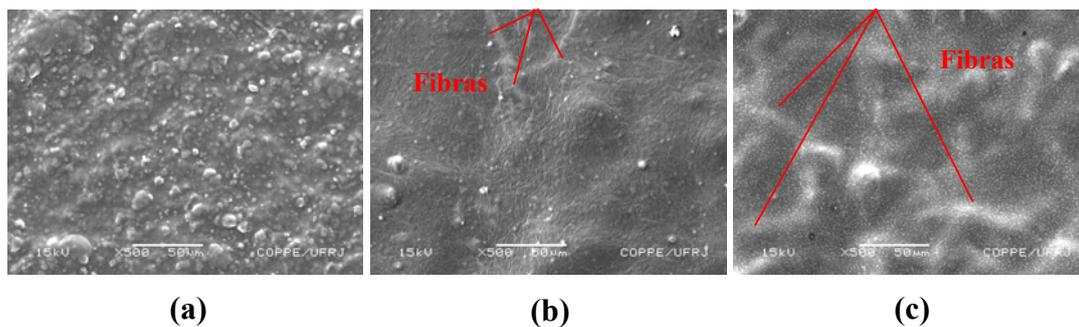


Figura 60 – Micrografias de MEV obtidas com aumento de 500x para (a) superfície de couro sem tratamento; (b) superfície do couro lixada + Base EL® e (c) superfície do couro lixada + Base PVC 110®.

Conforme pode ser observado pelas Figuras 58 e 59, a superfície do couro, após ter sofrido tratamento superficial ((b) e (c)), apresenta superfície com ranhuras e maior irregularidade do que aquela apresentada pelo couro não tratado.

Pode-se observar ainda, com aumentos maiores, de 500x (Figura 60), que o tratamento superficial combinado, constituído de lixamento da superfície + aplicação de *primer*, promoveu a remoção de partículas (compostos com baixa energia coesiva) presentes na camada mais externa do couro, resultando em maior exposição das fibras de colágeno na superfície do referido substrato.

Em relação às diferenças apresentadas pelas superfícies em virtude da aplicação de *primers* distintos, Base EL® em (b) e Base PVC 110® em (c), pode-se observar, pela Figura 58 que o segundo resultou na presença de um maior teor de partículas sólidas na superfície. Tal constatação, por sua vez, pode ser explicada pelo fato do mesmo apresentar viscosidade significativamente maior do que aquela apresentada pela Base EL®. Dessa forma, como quanto maior a viscosidade, menor a facilidade de penetração do *primer* no substrato, pode-se inferir que a Base PVC 110® permanece em maior quantidade na superfície do que a Base EL®, resultando, portanto, na deposição de um maior teor de sólidos.

#### 4.3.3 – Determinação da energia superficial dos substratos

A determinação da energia superficial dos substratos de couro e borracha, com e sem tratamento superficial, foi efetuada de forma indireta, através da realização de medidas de ângulos de contato de três líquidos distintos (água deionizada, etilenoglicol e diiodometano) sobre cada um dos tipos de superfície a ser avaliada (item 2.8.3.1). Cabe ainda salientar que tais líquidos foram selecionados em virtude dos mesmos cobrirem ampla faixa de polaridade (sendo a água muito polar, o etilenoglicol moderadamente polar e o diiodometano apolar), além do fato de possuírem valores tabelados para  $\sigma^d_1$  e  $\sigma^p_1$ . A Tabela 21 retrata os ângulos de contato medidos para cada par “tipo de líquido”/ “tipo de superfície” estudado. Os valores marcados em vermelho representam a média dentre três medidas efetuadas para cada um dos referidos pares. Em seguida, a Tabela 22 mostra os valores tabelados de  $\sigma^d_1$ ,  $\sigma^p_1$  e  $\sigma_1$ , para os três líquidos utilizados.

Tabela 21 – Medidas de ângulo de contato.

		Tipo de superfície avaliada (S)					
		Couro não tratado (S1)	Couro Lixado + Base PVC 110® (S2)	Couro Lixado + Base EL® (S3)	Borracha SBR não tratada (S4)	Borracha SBR Lixada (S5)	Borracha SBR Lixada + Arte prymer® (S6)
Líquido (L)	Água deionizada (L1)	98,5°	78,0°	74,9°	122,1°	112,0°	87,9°
		99,5°	75,7°	75,6°	119,9°	108,3°	85,4°
		96,7°	77,4°	76,6°	118,4°	108,0°	87,0°
		98,2°	77,0°	75,7°	120,1°	109,4°	86,8°
	Etilenoglicol (L2)	86,4°	50,3°	55,8°	101,4°	93,7°	71,1°
		83,4°	51,2°	55,6°	102,0°	93,7°	68,4°
		87,5°	52,0°	53,9°	102,5°	94,2°	70,6°
		85,8°	51,2°	55,1°	102,0°	93,9°	70,0°
	Diiodometano (L3)	86,3°	52,0°	50,4°	94,2°	93,0°	68,1°
		84,8°	51,0°	50,5°	95,0°	92,0°	69,0°
		83,7°	50,7°	50,0°	96,4°	92,5°	66,6°
		84,9°	51,2°	50,3°	95,2°	92,5°	67,9°

Tabela 22 – Valores tabelados de energia superficial dos líquidos- teste empregados.

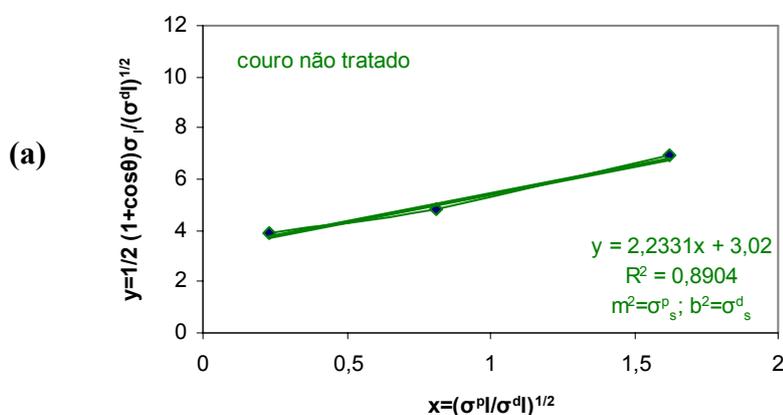
	Energia Superficial $\sigma_l$ (Nm)	Componente de Dispersão $\sigma_l^d$ (Nm)	Componente Polar $\sigma_l^p$ (Nm)
Diiodometano	50,0	47,4	2,6
Etilenoglicol	48,0	29,0	19,0
Água Deionizada	72,1	19,9	52,2

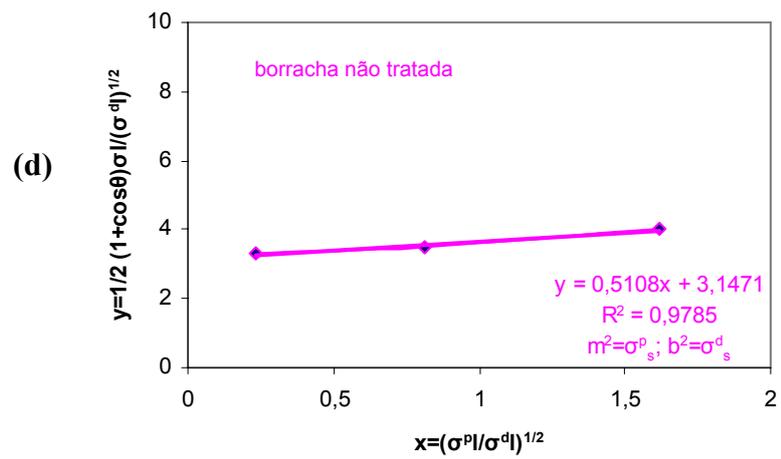
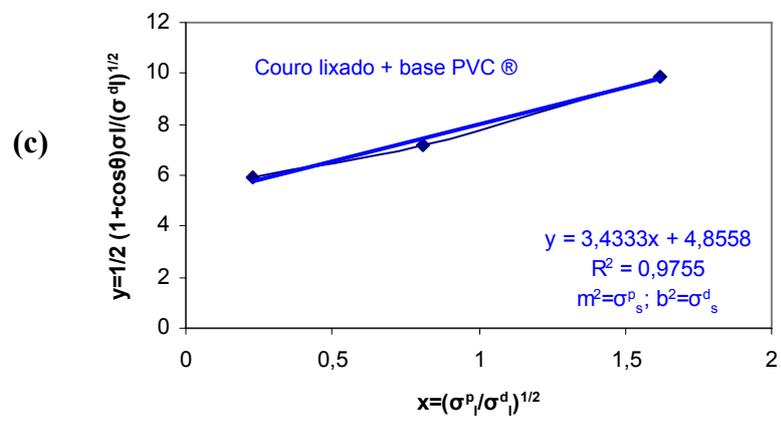
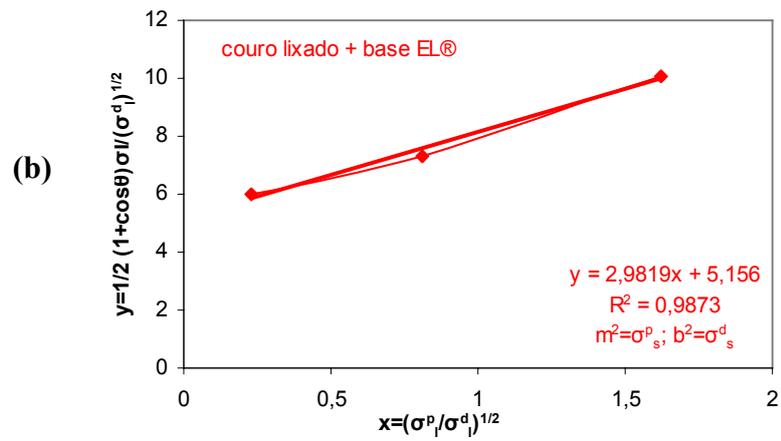
Fonte: LUGSCHEIDER *et al.*, 1999

Inicialmente, pela análise dos resultados apresentados na Tabela 21, pode-se inferir que os tratamentos superficiais aplicados aos substratos de borracha SBR e de couro promoveram uma redução dos valores dos ângulos de contato medidos, em relação aos valores obtidos para as superfícies sem tratamento superficial. Tal constatação, por sua vez, pode ser atribuída ao fato de que tanto os tratamentos superficiais propostos para a borracha como aqueles propostos para o couro foram responsáveis pelo aumento do caráter polar dos referidos substratos, tornado-os mais hidrofílicos.

Em seguida, de posse dos valores medidos de ângulo de contato e dos valores tabelados de  $\sigma_l^d$  e  $\sigma_l^p$ , foi construído um gráfico, em que  $x=(\sigma^p/\sigma^d)^{1/2}$  e  $y=1/2(1+\cos\theta)\sigma_l/(\sigma^d)^{1/2}$ , para cada tipo de superfície avaliada (ver item 2.8.3.1).

As Figuras 61, de (a) a (f), ilustram os gráficos resultantes para cada uma das superfícies estudadas. Para melhor compreensão dos mesmos, cabe ainda ressaltar que, para cada um dos gráficos traçados, os seus respectivos pontos foram ajustados por uma equação de reta, do tipo  $y = mx + b$  e o valor do quadrado do coeficiente de correlação da reta resultante foi calculado ( $R^2$ ).





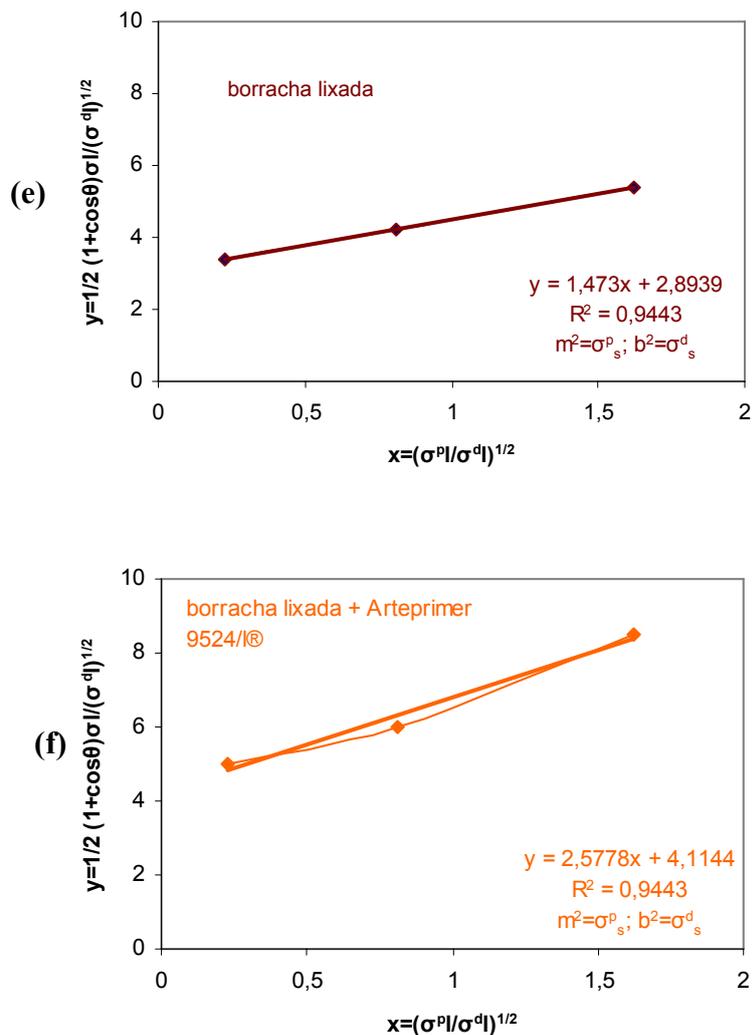


Figura 61 – Método de avaliação da energia superficial das seguintes superfícies sólidas, de acordo com método da média geométrica (OWENS *et al.*, 1969): (a) couro não tratado, (b) couro lixado + base EL®, (c) couro lixado + base PVC 110®, (d) borracha não tratada, (e) borracha lixada e (f) borracha lixada + Arteprymer 9524/l®.

Pela observação dos gráficos pode-se verificar a validade do modelo utilizado (OWENS *et al.*, 1969) para determinação da energia superficial das superfícies sólidas estudadas, uma vez que os pontos experimentais obtidos resultaram em equações de reta com coeficiente de correlação mínimo de  $(0,89)^{1/2} = 0,94$ .

Complementarmente, a equação de reta correspondente a cada gráfico gerado, as quais encontram-se representadas no interior dos mesmos, é essencial para que se possa determinar os valores de  $\sigma_s^d$  e  $\sigma_s^p$ , uma vez que o primeiro corresponde ao quadrado do coeficiente linear ( $b^2 = \sigma_s^d$ ) e o segundo ao quadrado do coeficiente angular ( $m^2 = \sigma_s^p$ ).

A Figura 62 mostra as energias superficiais calculadas, separadas em suas componentes de dispersão e polar, para cada um dos tipos de superfícies estudadas.

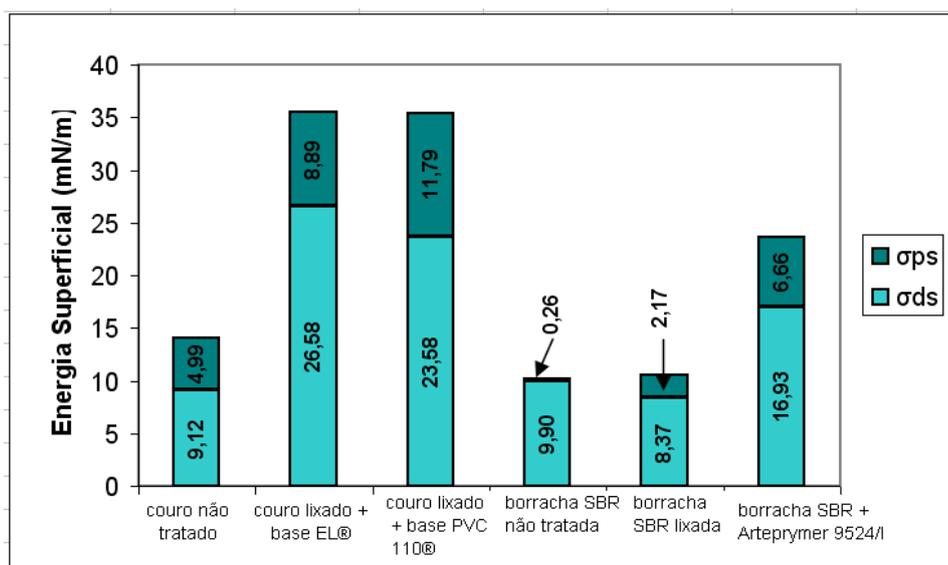


Figura 62 – Valores de energia superficial calculados segundo o método da média geométrica (OWENS *et al.*, 1969).

Analisando-se os dados apresentados pelo gráfico e correlacionando-os com as informações fornecidas pelas análises químicas e topológicas das superfícies em estudo, várias constatações podem ser enunciadas.

As superfícies de couro que receberam tratamento superficial apresentaram energia superficial significativamente maior do que a superfície do couro não tratada, especialmente no que diz respeito à componente polar da mesma. De acordo com as análises químicas (ATR-IR) e topológicas (MEV), já discutidas anteriormente, pode-se atribuir tal aumento de energia superficial às modificações químicas superficiais, resultantes da introdução de grupos polares nas superfícies pela aplicação dos *primers* e às modificações morfológicas introduzidas pelo lixamento do couro, resultando na remoção de partículas sólidas com baixa energia coesiva (camada fraca) e maior exposição das fibras de colágeno, com conseqüente aumento da irregularidade da camada mais externa do referido substrato.

Complementarmente, foi também observado que a superfície do couro que foi tratado com a Base PVC 110® apresentou energia superficial total aproximadamente igual a do couro tratado com a Base EL® (35,37 mN/m, para o primeiro, e, 35,47 mN/m, para o segundo). Entretanto, o couro tratado com o *primer* à base de poliuretano (Base PVC 110®) exibiu um valor para componente polar consideravelmente maior do que aquele exibido pelo couro tratado com o outro composto (Base EL®). Novamente, conforme já discutido anteriormente, tal fato pode ser atribuído à menor penetração da

base de poliuretano no substrato de couro, em virtude de sua maior viscosidade, resultando, portanto em modificações superficiais mais intensas.

No que se refere ao substrato de borracha SBR, constatou-se que a referida superfície, na ausência de tratamento superficial, exibiu valor baixo para energia superficial total (10,26 mN/m) e valor praticamente nulo (0,26 mN/m) para a componente polar da mesma. Tal fato pode ser explicado, conforme subsídios fornecidos por análises anteriores, pela presença de óleos parafínicos altamente apolares nas referidas superfícies.

O lixamento da superfície da borracha SBR promoveu, conforme já anteriormente discutido, a remoção de tais substâncias apolares da superfície da borracha, resultando em ligeiro aumento da energia superficial total (10,54 mN/m) e um maior aumento da componente polar da mesma (2,17 mN/m).

Finalmente, o tratamento da borracha SBR com lixamento seguido de aplicação de *primer* halogenante (Arteprymer 9524/1®) promoveu importantes modificações químicas (aumento substancial de polaridade através da cloração e oxidação da superfície do referido substrato) e morfológicas (aumento da irregularidade através da deposição de partículas sólidas de TCI na superfície da borracha), resultando em um aumento substancial da energia superficial total (23,59 mN/m) e da componente polar desta (6,66 mN/m). O aumento da componente de dispersão, ou apolar, nesse caso, pode ser atribuído à migração local, de alguma quantidade de cera, do interior para a superfície do material, ocasionada pelo processo de cloração (ROMERO-SÁNCHEZ *et al.*, 2001).

#### 4.4 – Juntas adesivas

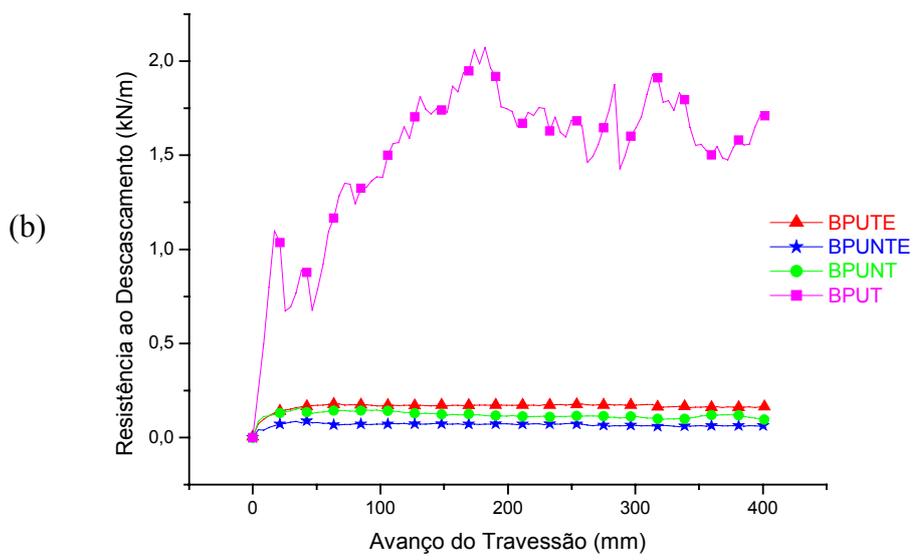
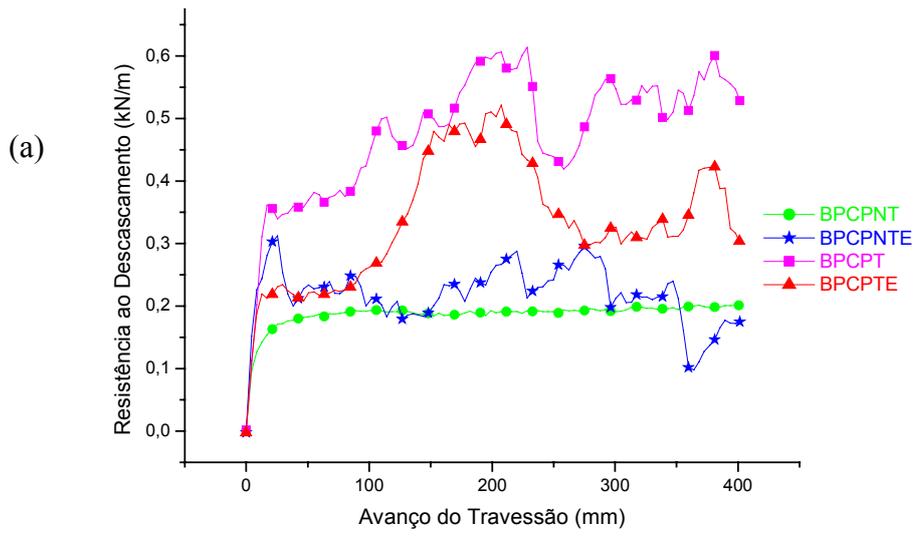
##### 4.4.1 – Ensaio mecânico de resistência ao descascamento

A Tabela 23 retrata os valores médios de resistência ao descascamento e os respectivos desvios-padrão, obtidos para todos os tipos de juntas adesivas estudadas no presente trabalho.

Tabela 23 – Valores de resistência ao descascamento e desvios-padrão para as juntas adesivas ensaiadas.

<b>Junta Adesiva</b>	<b>Resistência ao Descascamento (kN/m)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>BPCPNT</b>	0,18	0,02
<b>BPCPNT</b>	0,19	0,02
<b>BPCPT</b>	0,45	0,06
<b>BPCPTE</b>	0,28	0,04
<b>BPUNT</b>	0,17	0,02
<b>BPUNTE</b>	0,12	0,01
<b>BPUT</b>	1,51	0,20
<b>BPUTE</b>	0,25	0,01
<b>CPCPNT</b>	0,18	0,02
<b>CPCPNT</b>	0,40	0,04
<b>CPCPT</b>	0,91	0,12
<b>CPCPTE</b>	1,48	0,16
<b>CPUNT</b>	0,18	0,02
<b>CPUNTE</b>	0,61	0,08
<b>CPUT</b>	0,87	0,10
<b>CPUTE</b>	1,15	0,15

Os gráficos apresentados pelas Figuras 63 de (a) a (d), foram construídos selecionando-se uma única curva representativa de cada conjunto de dez corpos de prova ensaiados para cada tipo de junta adesiva estudada. Adicionalmente, cada gráfico contém 4 (quatro) curvas seguindo a mesma divisão já estabelecida na Tabela 23, de forma a permitir análises comparativas do desempenho mecânico apresentado pelos diversos tipos das citadas juntas, em função das variáveis estudadas: tratamento superficial, envelhecimento e tipo de adesivo.



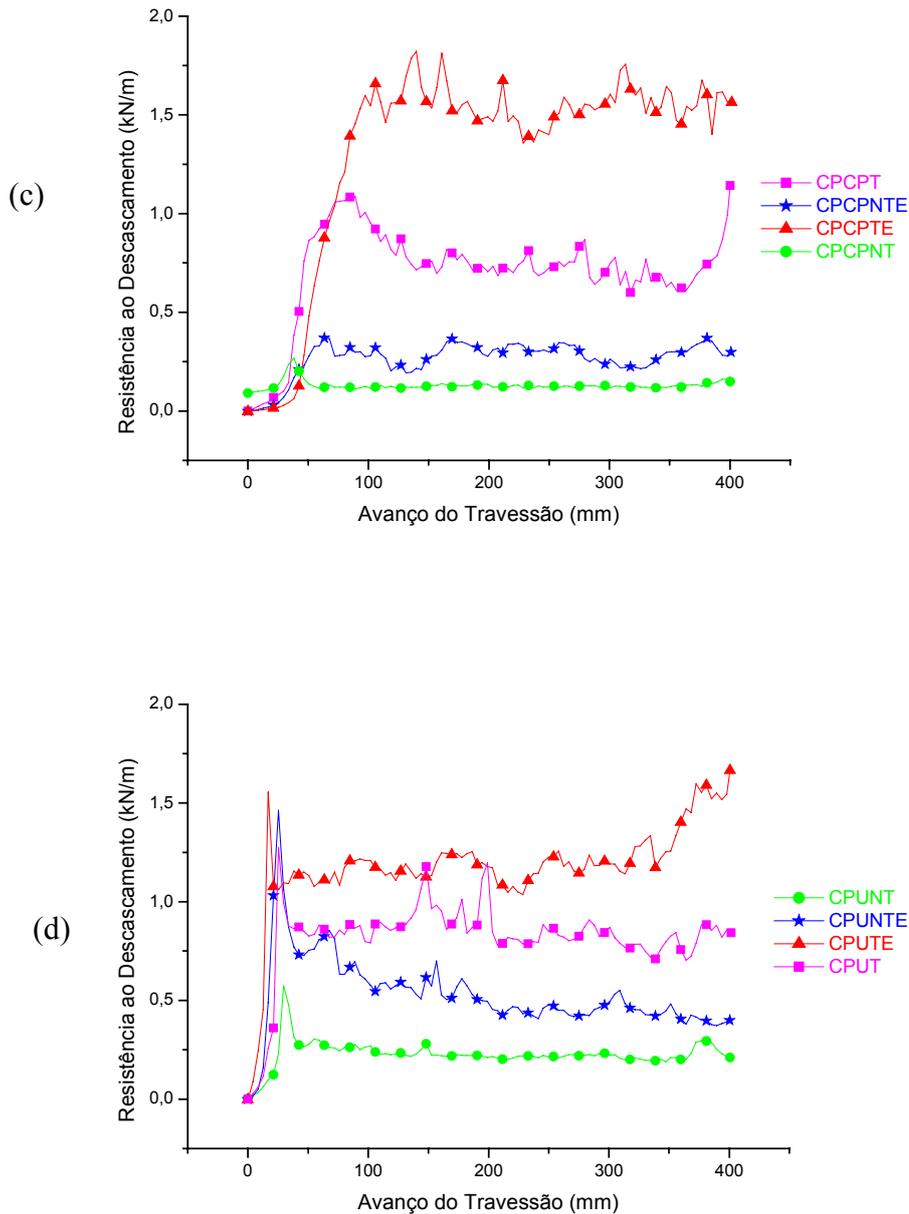


Figura 63 – Gráficos de Resistência ao descascamento (kN/m) x Avanço do travessão (mm) para as seguintes juntas adesivas: (a) SBR/ adesivo de policloropreno/ SBR, (b) SBR/ adesivo de poliuretano/ SBR, (c) couro/ adesivo de policloropreno/ couro e (d) couro/ adesivo de poliuretano/ couro.

Foi observado que as juntas adesivas SBR/ adesivo de policloropreno/ SBR tiveram sua resistência mecânica ligeiramente aumentada devido ao tratamento superficial empregado, que neste caso limitou-se ao lixamento da superfície da borracha. Tal fato pode ser explicado, mais uma vez, pelo fato deste tratamento promover apenas a remoção de ceras ou parafinas da superfície, ocasionando apenas um pequeno aumento no valor da energia superficial e de sua componente polar. Pode-se observar ainda, que

o processo de envelhecimento da junta adesiva com tratamento superficial, ocasionou um decréscimo razoável do valor de resistência mecânica da mesma, o que pode ser atribuído ao fato de que a condição de envelhecimento empregada (168 horas a 70°C) pode levar à migração de parafinas dispersas no interior da borracha, para a superfície da mesma (ROMERO-SÁNCHEZ *et al.*, 2001). Entretanto, conforme pode ser também visualizado no gráfico 63 (a), a resistência mecânica das juntas adesivas que não sofreram tratamento superficial permanece inferior àquela apresentada pela junta adesiva tratada superficialmente e envelhecida. Tal fato sugere que a possível migração de ceras para a superfície da borracha, em função da condição de envelhecimento empregada, resultou em uma camada externa de energia coesiva superior àquela apresentada pela superfície não tratada, possivelmente devido à maior concentração superficial de ceras nesse último caso.

Já as juntas adesivas SBR/ adesivo de poliuretano/ SBR com tratamento superficial e não envelhecidas, apresentaram valores de resistência ao descascamento significativamente maiores do que aqueles obtidos para as juntas adesivas não tratadas. Tal incremento substancial de resistência mecânica é função das modificações químicas e morfológicas sofridas pela superfície de SBR, em consequência do tratamento superficial empregado, resultando em superfície com maior energia superficial total, maior componente polar desta e maior molhabilidade. Novamente, a exemplo do caso anterior, a condição de envelhecimento utilizada neste trabalho propiciou redução na resistência mecânica das juntas adesivas em virtude da migração de parafinas para a superfície dos substratos de borracha SBR.

As juntas adesivas couro/ adesivo de policloropreno ou poliuretano/ couro com tratamento superficial, demonstraram possuir maior resistência mecânica no ensaio de resistência ao descascamento, do que aquelas não tratadas. Tal resultado, por sua vez, pode ser atribuído ao fato do lixamento da superfície do couro com posterior aplicação de *primer* sobre a mesma, ocasionar significativas modificações químicas e morfológicas nas referidas superfícies, com conseqüente aumento de suas energias superficiais totais e componentes polares, conforme demonstrado nas análises ATR-IR e MEV, previamente discutidas. Por outro lado, no caso das juntas adesivas em questão, com a mesma condição de envelhecimento daquela utilizada para as juntas adesivas com substratos de borracha SBR (168 horas a 70° C), observou-se um aumento da resistência ao descascamento das mesmas, tanto para as juntas tratadas como para as não tratadas. Tal fato, entretanto, pode ser explicado pelo fato de que no caso dos

substratos de couro não ocorre formação de camada externa com baixa energia superficial (camada fraca) devido à migração de substâncias apolares para a superfície ou outro processo, em decorrência da condição de envelhecimento empregada. Além disso, o aumento de tal resistência pode ser atribuído a um processo de pós-cura (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005) ou de cristalização com o tempo (ver item 4.2) de ambos os adesivos estudados.

Comparando-se os adesivos de policloropreno e poliuretano para juntas adesivas SBR/ adesivo/ SBR, tratadas superficialmente e não envelhecidas, conclui-se que a colagem efetuada com adesivo de poliuretano mostrou-se mais eficiente, em termos de resistência ao descascamento do que aquela efetuada com adesivo de policloropreno. Para as mesmas juntas adesivas, tratadas, porém envelhecidas, houve queda substancial na resistência mecânica de ambos os tipos de juntas adesivas.

Já no que se refere aos adesivos de policloropreno e poliuretano, nas juntas adesivas couro/ adesivo/ couro, tratadas superficialmente e não envelhecidas, não foi observada diferença estatística entre o desempenho dos dois tipos de adesivo. Por outro lado, para as juntas adesivas tratadas superficialmente e envelhecidas, o desempenho das juntas confeccionadas com adesivo de policloropreno mostrou-se ligeiramente superior àquele apresentado pelas juntas confeccionadas com adesivos de poliuretano.

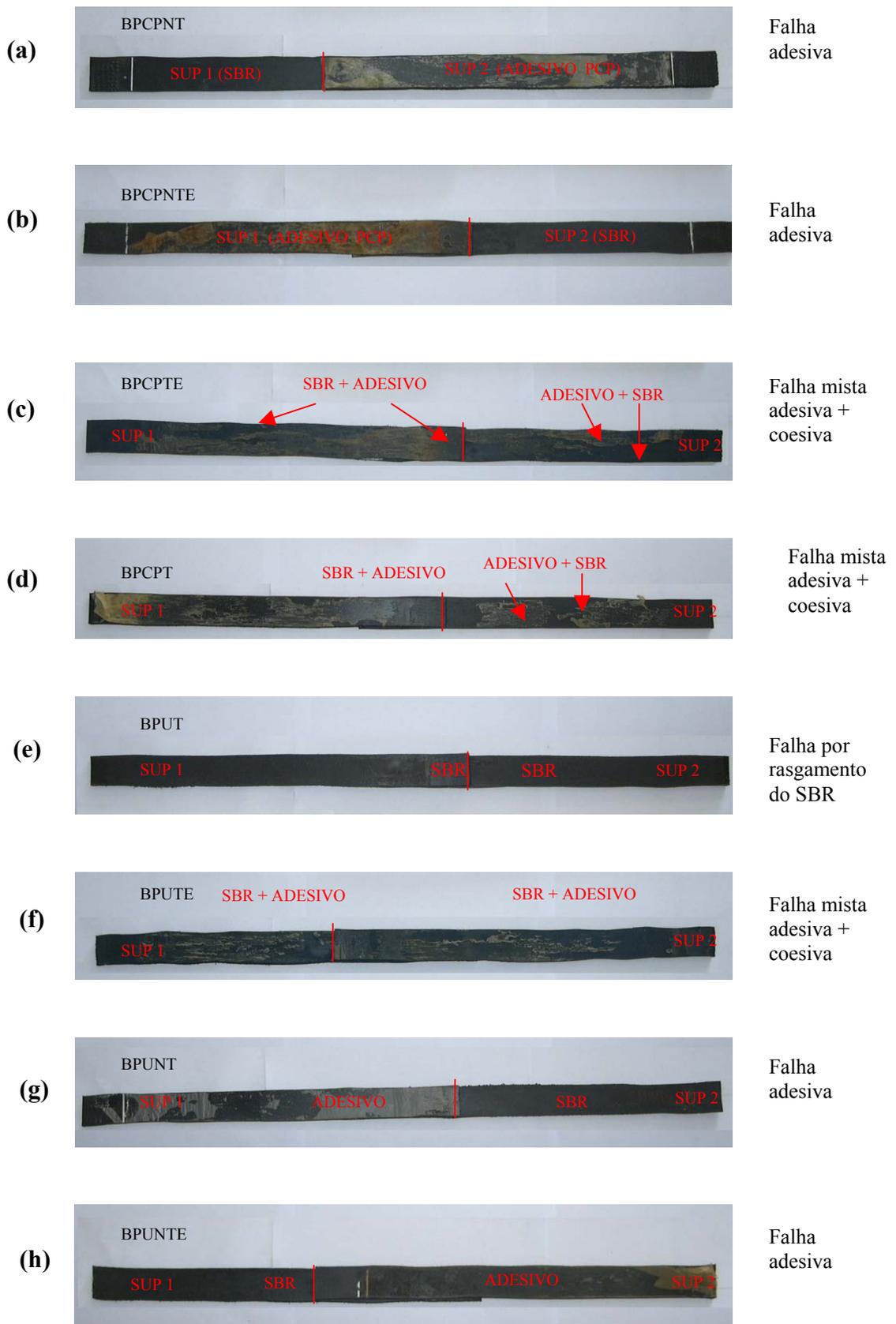
#### 4.4.2 – Modo de falha das juntas adesivas

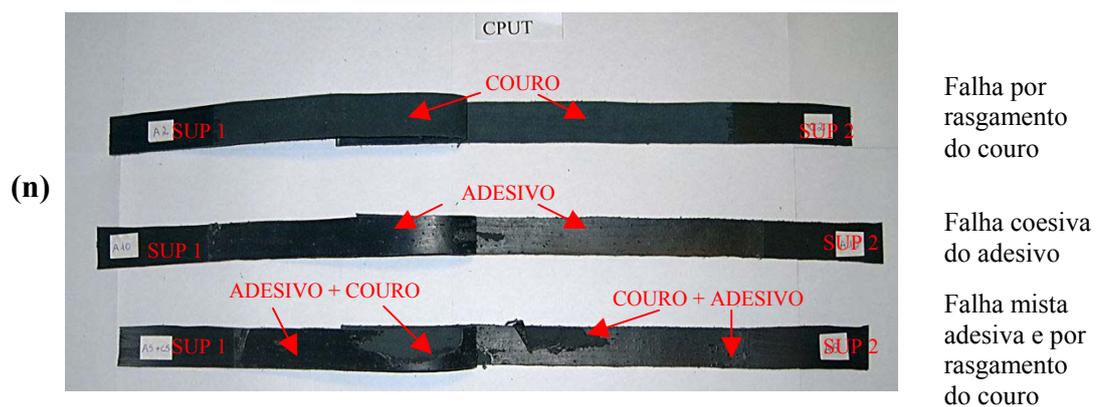
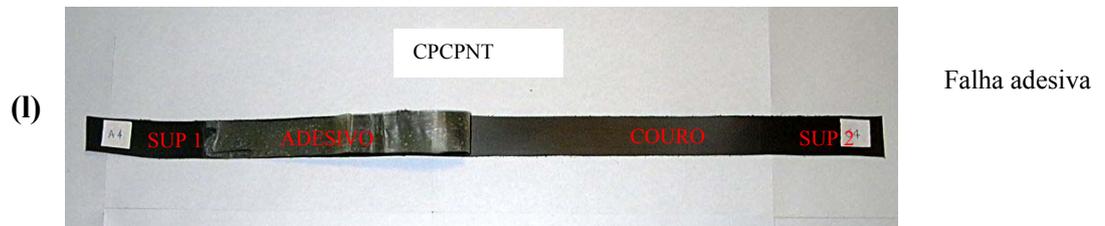
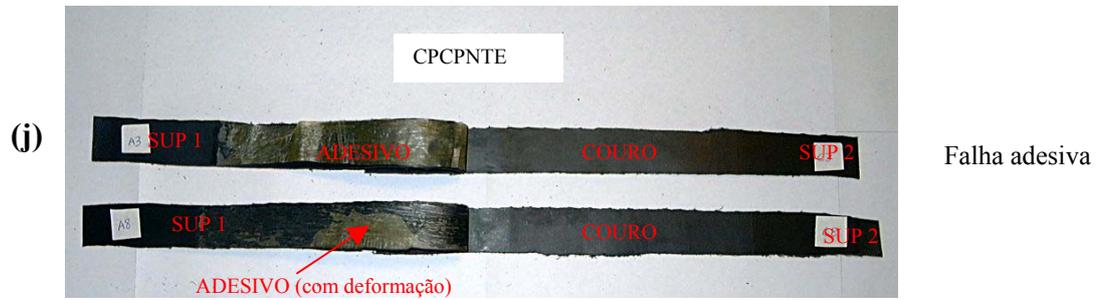
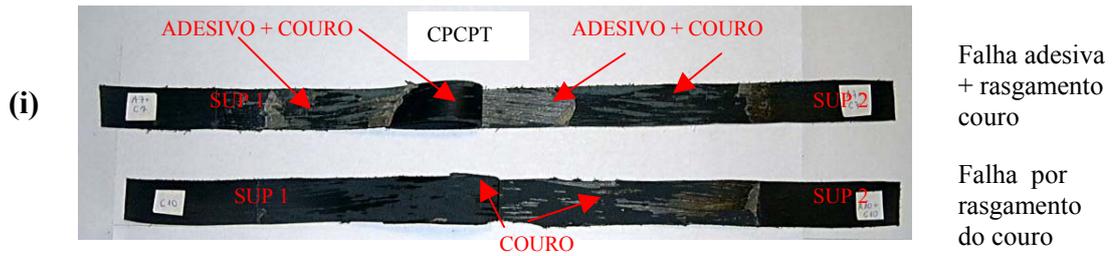
O modo de falha das juntas adesivas, após a realização dos ensaios mecânicos de resistência ao descascamento, foi avaliado conforme Norma ASTM 5573-94, inicialmente por inspeção visual e posteriormente por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Tabela 24 relaciona, para cada tipo de junta adesiva confeccionada, o valor médio de resistência ao descascamento obtido e o(s) modo(s) de falha resultante(s), de acordo com as técnicas acima mencionadas. Na referida tabela, foram utilizadas as siglas A,  $C_{(ades)}$ ,  $R_{(couro)}$ ,  $R_{(SBR)}$ ,  $A + C_{(ades)}$ ,  $A + R_{(couro)}$ ,  $A + R_{(SBR)}$  para designar, respectivamente, os seguintes modos de falha: adesiva, coesiva (adesivo), rasgamento do couro, rasgamento de SBR, falha mista adesiva e coesiva (adesivo), falha mista adesiva com rasgamento de couro e falha mista adesiva com rasgamento de SBR. Além disso, o número ao lado de cada sigla representa o número de corpos de prova que apresentou o correspondente modo de falha. Por outro lado, as Figuras 64 de (a) até (q) mostram o aspecto resultante das superfícies dos substratos após a falha das juntas

adesivas. Cabe ressaltar ainda que, embora tenham sido ensaiados 10 (dez) corpos de prova para cada tipo de junta adesiva, apenas um corpo de prova, representativo de cada modo de falha é mostrado.

Tabela 24 – Modo de falha dos diversos tipos de juntas adesivas.

<b>Junta Adesiva</b>	<b>Resistência ao Descascamento (KN/m)</b>	<b>Modo de Falha</b>
<b>BPCPNT</b>	0,18	A (10)
<b>BPCPNT E</b>	0,19	A (10)
<b>BPCPT</b>	0,45	A + C <sub>(ades)</sub> (10)
<b>BPCPTE</b>	0,28	A + C <sub>(ades)</sub> (10)
<b>BPUNT</b>	0,17	A (10)
<b>BPUNTE</b>	0,12	A(10)
<b>BPUT</b>	1,51	R <sub>(SBR)</sub> (10)
<b>BPUTE</b>	0,25	A + C <sub>(ades)</sub> (10)
<b>CPCPNT</b>	0,18	A (10)
<b>CPCPNT E</b>	0,40	A (10)
<b>CPCPT</b>	0,91	R <sub>(couro)</sub> (7) A+ R <sub>(couro)</sub> (3)
<b>CPCPTE</b>	1,48	R <sub>(couro)</sub> (10)
<b>CPUNT</b>	0,18	A (10)
<b>CPUNTE</b>	0,61	A (10)
<b>CPUT</b>	0,87	R <sub>(couro)</sub> (8) A+ R <sub>(couro)</sub> (1) C <sub>(ades)</sub> (1)
<b>CPUTE</b>	1,15	R <sub>(couro)</sub> (10)





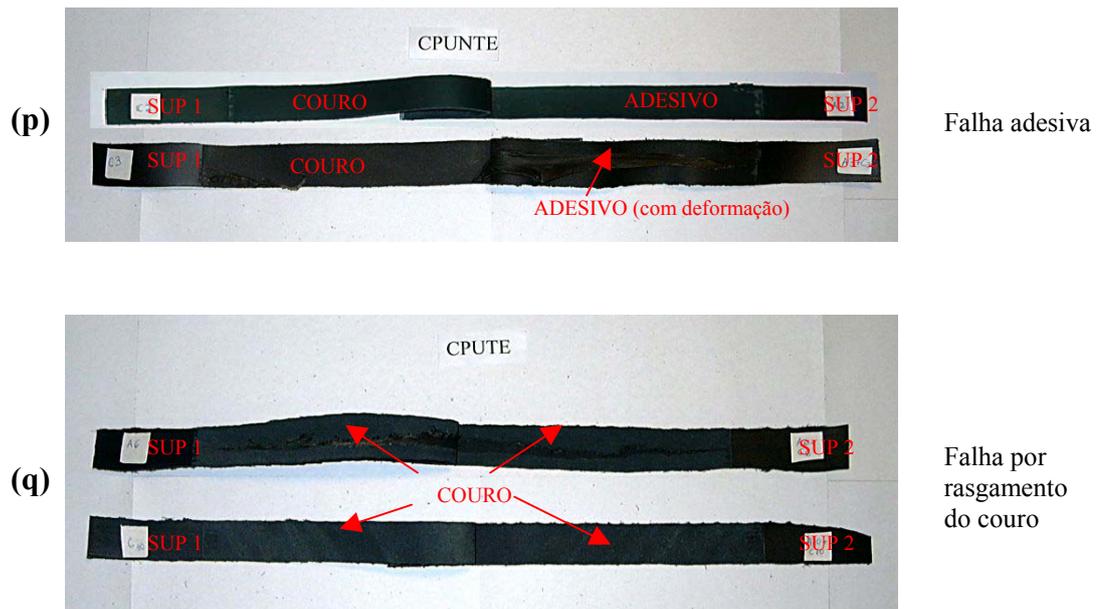
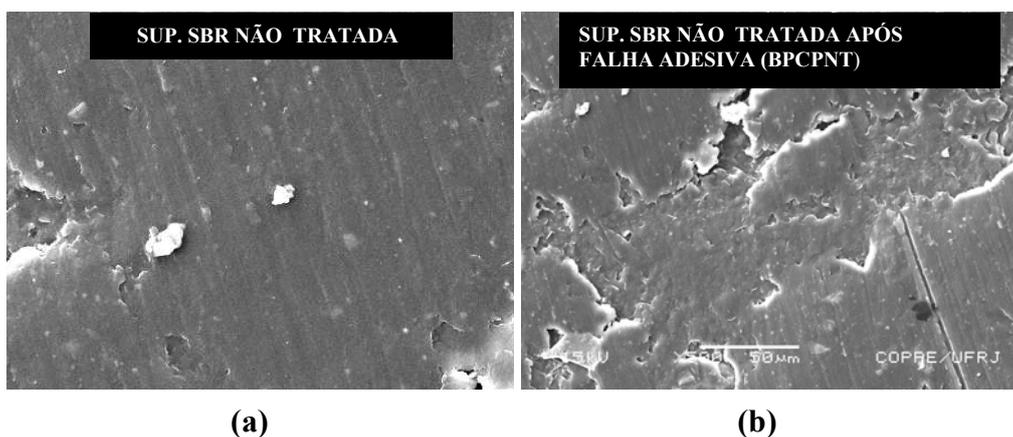


Figura 64 – Modo de falha das juntas adesivas: (a) BPCPNT, (b) BPCPNTE, (c) BPCPTE, (d) BPCPT, (e) BPUT, (f) BPUTE, (g) BPUNT, (h) BPUNTE, (i) CPCPT, (j) CPCPNTE, (l) CPCPNT, (m) CPCPTE, (n) CPUT, (o) CPUNT, (p) CPUNTE e (q) CPUTE.

Complementando o estudo do modo de falha das várias juntas adesivas mecanicamente ensaiadas, foi efetuada análise utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura, das várias superfícies resultantes dos processos de falha.

Cabe ressaltar, entretanto, que devido à grande quantidade de juntas adesivas ensaiadas e ao fato de que juntas adesivas com mesmo modo de falha apresentaram micrografias com aspectos muito semelhantes, foram selecionadas, para ilustrar o presente trabalho, apenas aquelas micrografias representativas para cada um dos modos de falha.

As Figuras 65 de (a) até (d) representam micrografias obtidas com aumentos de 500x, para superfícies de borracha SBR resultantes de processos de falha distintos.



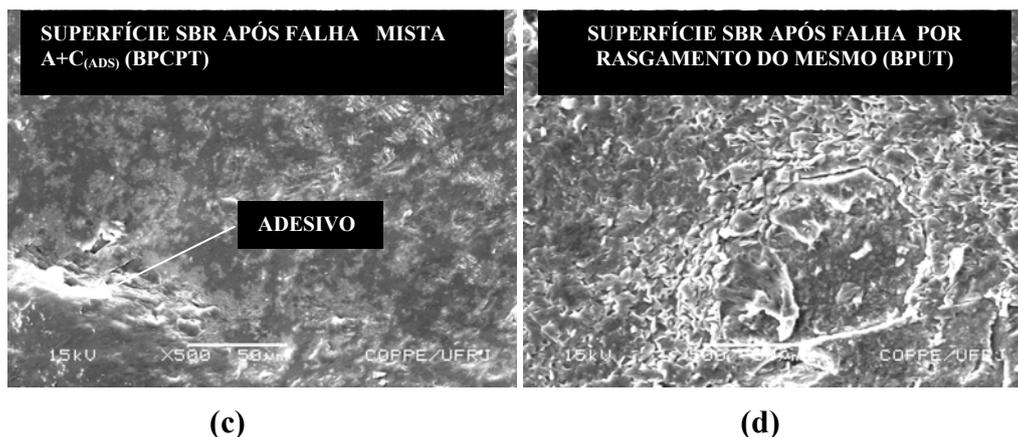


Figura 65 – Micrografias de MEV, com aumentos de 500x, para superfícies de borracha SBR:(a) conforme recebida (não tratada), (b) proveniente de falha adesiva (BPCPNT), (c) proveniente de falha mista A + C<sub>(ades)</sub> e (d) proveniente de falha por rasgamento (BPUT).

As micrografias indicam, conforme esperado, que a superfície da borracha SBR proveniente de falha adesiva (b), assemelhou-se muito à superfície de tal borracha, sem tratamento superficial, antes de ser unida com adesivo. Tal fato comprova a não existência de adesivo na mesma, confirmando, neste caso, a falha por adesão conforme detectado por inspeção visual. Já a micrografia (c) indica a presença de uma interface entre dois materiais distintos, com desnível de altura. O material em alto relevo, conforme inspeção visual, corresponde ao adesivo de policloropreno e o material em baixo relevo corresponde à borracha SBR, porém com algum recobrimento sobre a mesma. Mais uma vez, comparando-se com análise visual efetuada, concluiu-se ser tal material uma fina camada adesiva próxima à superfície da borracha SBR. Finalmente, a micrografia mostrada em (d) retrata uma superfície de borracha SBR bastante deteriorada confirmando, neste caso, o modo de falha por rasgamento do substrato de borracha.

Em adição, as Figuras 66 de (a) a (d) retratam as superfícies dos adesivos empregados neste trabalho, sobre substratos de borracha SBR e couro, após falha adesiva das juntas.

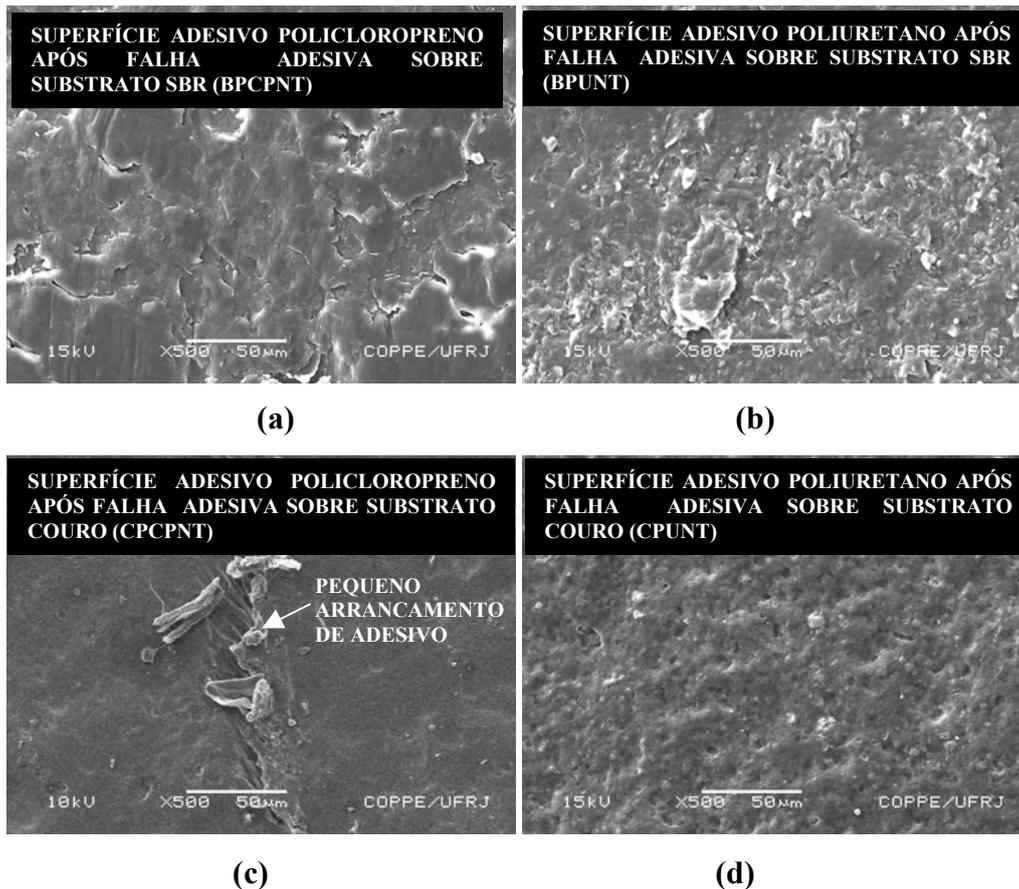


Figura 66 – Micrografias de MEV, com aumentos de 500x, para superfícies dos seguintes adesivos, provenientes de falha adesiva: (a) adesivo de policloropreno sobre SBR (BPCNT), (b) adesivo de poliuretano sobre SBR (BPUNT), (c) adesivo de policloropreno sobre couro (CPCNT) e (d) adesivo de poliuretano sobre couro (CPUNT).

Das Figuras 66 de (a) até (d) observa-se que as superfícies de ambos os adesivos apresentam morfologias semelhantes, independente do tipo de substrato. Além disso, em todas as micrografias as superfícies dos adesivos apresentaram bom grau de regularidade e ausência de sinais de deterioração, confirmando a indicação anterior de falha adesiva.

Em complemento, as Figuras 67 de (a) até (e) apresentam micrografias de MEV, obtidas com aumentos entre 250x e 500x, para as superfícies de couro resultantes de processos de falha distintos.

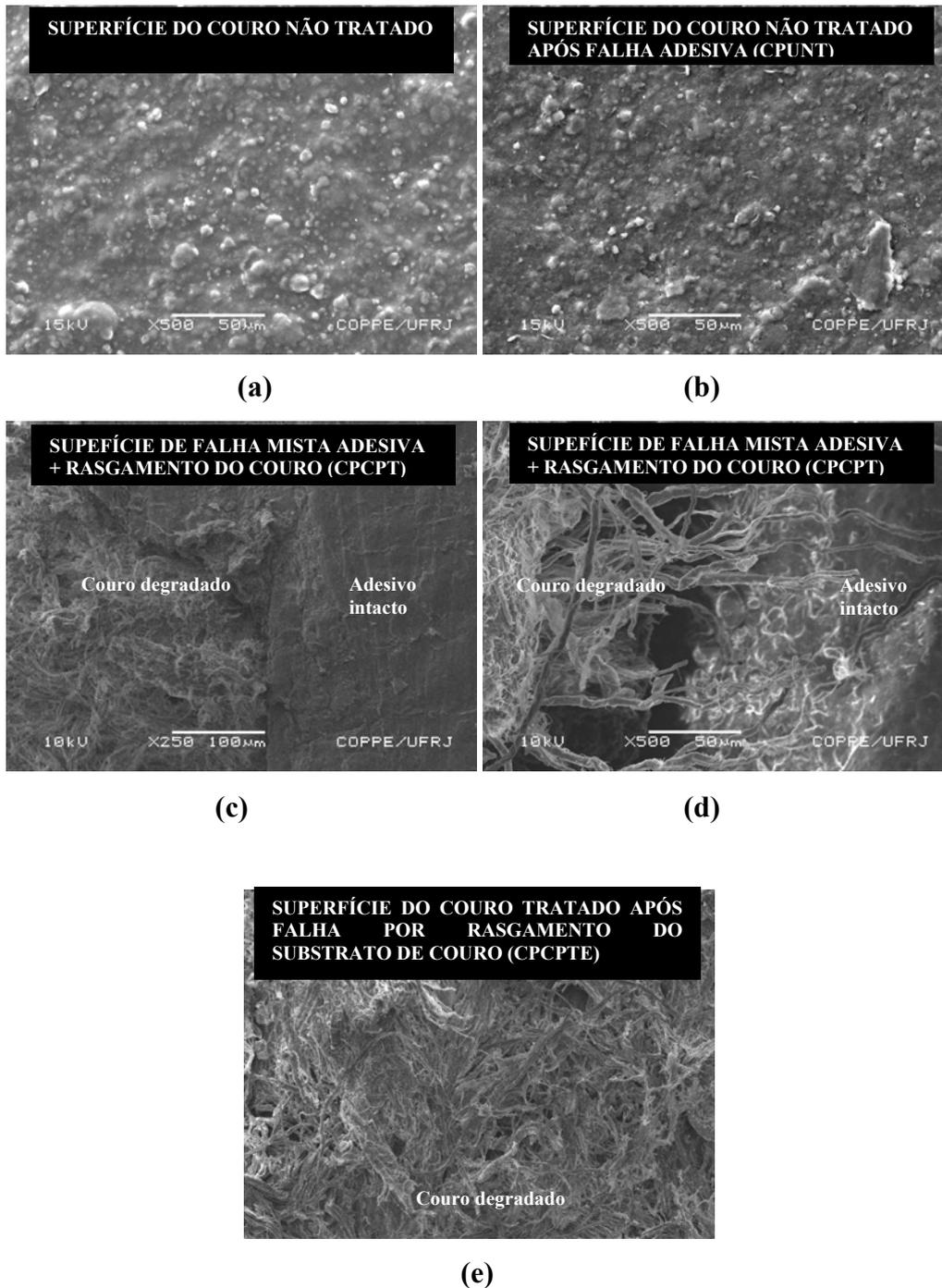


Figura 67 – Micrografias de MEV, para superfícies de couro:(a) conforme recebida (500x), (b) proveniente de falha adesiva (CPUNT) (500x), (c) proveniente de falha mista A + R<sub>(couro)</sub> (250x) (CPCPT), (d) proveniente de falha mista A + R<sub>(couro)</sub> (500x) (CPCPT) e (e) proveniente de falha por rasgamento (500x)(CPCTE).

Avaliando-se as figuras percebe-se que a micrografia apresentada em (b) assemelha-se muito àquela ilustrada em (a), ou seja, ambas mostram uma superfície de couro não deteriorada por rasgamento. Tal observação, por sua vez, ratifica o modo de falha adesiva para esta junta (CPUNT). As micrografias (c) e (d) referem-se a uma mesma

superfície de falha, porém com aumentos distintos, de 250 e 500x, respectivamente. A primeira fornece uma visão mais geral sobre a interface couro-adesivo, além de mostrar, nitidamente, a regularidade da superfície do adesivo e a deterioração do substrato de couro, indicando a ocorrência de falha mista adesiva e de rasgamento do couro, na junta em questão (CPCT). Já a micrografia (d) mostra, em maiores detalhes, o aspecto da interface enfatizando a deterioração do couro. Finalmente, a micrografia (e) mostra apenas uma superfície de couro, completamente deteriorada, indicando que a junta adesiva CPCTE falhou apenas por rasgamento deste substrato.

Finalmente, diante da análise da Tabela 24 e das Figuras acima (64 a 67), percebe-se que várias constatações podem ser enumeradas.

Foi observado que as juntas adesivas que foram preparadas sem tratamento superficial prévio, independente do tipo de adesivo utilizado e da realização ou não de envelhecimento, apresentaram modo de falha adesiva e baixos valores de resistência ao descascamento.

Em adição, pode-se verificar que à medida em que o tratamento superficial tornou-se satisfatório o modo de falha deixou de ser adesivo para tornar-se misto (adesiva + coesiva ou adesiva + rasgamento do substrato) e, finalmente, para o caso de tratamento superficial bastante eficaz (tratamento superficial da borracha com *primer* halogenante), tal modo passou a ser exclusivamente por rasgamento do substrato.

Desta forma, o tratamento superficial proposto para a borracha SBR, quando unida por adesivo de policloropreno, não foi eficiente o suficiente a ponto de propiciar falha por rasgamento da borracha, mas sim apenas falha mista adesiva e coesiva do adesivo. Conseqüentemente, os valores de resistência ao descascamento para tal tipo de junta também não foram satisfatórios. Já no caso da borracha SBR, quando unida por adesivo de poliuretano, pôde ser constatado que todos os corpos de prova falharam por rasgamento da borracha SBR, resultando em duas superfícies de falha recobertas por tal borracha. Conforme esperado, este tipo de junta forneceu valores de resistência ao descascamento muito superiores aos do caso anterior.

Já no caso das juntas adesivas com substratos de SBR (tratados superficialmente) e adesivos de poliuretano, o envelhecimento das mesmas a 70°C por 168 horas, resultou na mudança do modo de falha de rasgamento da borracha SBR para falha mista adesiva e coesiva do adesivo, com conseqüente decréscimo do valor de resistência mecânica. Tal fato pode ser explicado, conforme já mencionado anteriormente, pela migração de óleos parafínicos do interior para a superfície do substrato.

Por outro lado, no caso das juntas adesivas com substratos de couro tratados superficialmente, o envelhecimento das mesmas a 70°C por 168 horas, resultou na obtenção de 100% dos corpos de prova apresentando modo de falha por rasgamento do couro. Novamente, tal resultado pode ser atribuído ao processo de pós-cura (MARTÍNEZ-GARCIA *et al.*, 2005) ou de cristalização com o tempo (item 4.2) dos adesivos utilizados, durante esta condição de envelhecimento empregada. No caso das juntas adesivas com substratos de couro sem tratamento superficial, a condição de envelhecimento empregada não significou alteração no modo de falha das mesmas (adesiva), porém um aumento no valor de resistência ao descascamento pôde ser observado. Mais uma vez, este evento pode ser atribuído ao processo de pós-cura ou de cristalização com o tempo dos adesivos, resultando em maior força coesiva destes, fazendo com que os mesmos sofram deformação durante o ensaio mecânico, e, desta forma, gerem resultados de resistência ao descascamento mais elevados.

## 5 – CONCLUSÕES

- As análises dos espectros de ATR-IR e das micrografias de MEV permitiram a avaliação da extensão das modificações químicas e topológicas, respectivamente, proporcionadas por cada um dos tratamentos superficiais propostos para as superfícies dos substratos de couro e borracha SBR. O cálculo da energia superficial para essas mesmas superfícies, por sua vez, corroborou com os resultados apresentados por esses dois tipos de análise (ATR-IR e MEV);
- Os resultados, em termos de desempenho mecânico, obtidos nos ensaios de resistência ao descascamento, para as juntas adesivas SBR/ poliuretano/ SBR, foram muito superiores àqueles obtidos para as juntas SBR/ policloropreno/ SBR. Além disso, neste último caso, o modo de falha resultante foi um misto de falha adesiva + coesiva do adesivo, o que indica que o tratamento superficial proposto, para este tipo de junta adesiva, não foi adequado;
- O desempenho mecânico de todas as juntas adesivas que foram confeccionadas com substratos de SBR, mostrou-se muito suscetível à condição de envelhecimento imposta (168 horas a 70°C), não só no que se refere à deterioração dos valores de resistência ao descascamento, como também na alteração do modo de falha de rasgamento do substrato para adesiva ou mista adesiva + coesiva do substrato. Tal resultado, conseqüentemente, constitui motivo para reavaliação do tempo máximo de estoque dos calçados, nos paíóis da Marinha do Brasil, uma vez que a referida condição de envelhecimento utilizada propõe-se a simular, conforme orientação técnica do Senai CT - Calçados, o envelhecimento natural destes calçados, durante um período de estocagem de um ano (atual tempo máximo recomendado de estoque);
- As juntas adesivas confeccionadas com substratos de couro apresentaram comportamentos, no que se refere ao desempenho mecânico, bastante semelhante, para os dois tipos de adesivos empregados. Em ambos os casos, os tratamentos superficiais aplicados mostraram-se bastante eficazes, resultando em aumentos significativos dos valores de resistência ao descascamento e mudanças no modo de falha resultante, de adesiva para falha mista adesiva + rasgamento do couro. Além disso, a condição de envelhecimento imposta, neste caso, da união de substratos de couro, não constituiu problema, mas sim uma melhoria de desempenho mecânico das juntas e uma mudança do modo de falha de misto para rasgamento do couro;

- As superfícies das borrachas SBR, por apresentarem baixa energia superficial, e, por serem passíveis de recobrimento por substâncias altamente apolares, ao serem submetidas a uma condição de envelhecimento de 70°C durante 168 horas, podendo formar camadas com baixa energia coesiva, constituem o ponto crítico em um processo de união de um solado de borracha SBR a um cabedal de couro. Conseqüentemente, objetivando a minimização de problemas por descolamento precoce de sapatos, a MB poderia buscar a especificação de solados cujas formulações contivessem menores teores de óleos plastificantes, ou, conforme já anteriormente mencionado, reavaliar e diminuir o prazo máximo de estocagem de tais itens; e
- A decisão pela escolha de um dos dois tipos de adesivos, na especificação dos sapatos masculinos, atualmente em vigor, requer a execução de estudos adicionais, uma vez que o adesivo de poliuretano, embora tenha apresentado desempenho mecânico superior, para juntas adesivas SBR/ adesivo/ SBR, não foi submetido a uma condição de elevada umidade relativa. Tal condição, por sua vez, possui grande importância, não só pelas altas temperaturas e elevada umidade, presentes nos paióis de fardamento da MB, mas, principalmente, pela grande susceptibilidade dos poliuretanos do tipo éster a sofrerem reações hidrólise.

## 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação da energia superficial das superfícies dos substratos de couro e borracha SBR, com e sem tratamento superficial, após processo de envelhecimento;
- Determinação da resistência ao descascamento e avaliação do modo de falha para juntas adesivas SBR/ adesivo de policloropreno/ SBR, empregando-se a temperatura de 60°C como condição para reativação desse adesivo;
- Determinação da resistência ao descascamento e avaliação do modo de falha para juntas adesivas SBR/ adesivo de PU/ SBR e couro/ adesivo de PU/ couro, após exposição das mesmas a condições de elevada umidade relativa;
- Estudo sobre a causa do aumento da resistência ao descascamento das juntas adesivas couro/ PU/ couro e couro/ policloropreno/ couro, na condição de envelhecimento estudada neste trabalho (168 horas a 70°C), visando à elucidação se a mesma foi proveniente do processo de pós-cura ou de cristalização com o tempo dos citados adesivos;
- Emprego da técnica de TGA para avaliar o grau de reticulação promovido pela adição de 4% e 2%, em peso, de Reticulante 510® aos adesivos PVC 130F® e Regia USF®, respectivamente; e
- Emprego da técnica de microscopia ótica para análise do modo de falha das juntas adesivas.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W., 1993, “*Physical Chemistry of Surfaces*”, John Wiley & Sons, Inc., United States of America;

AFONSO, R. C., *Estudo da Adesividade de Material Compósito em Substrato de Aço para Dutos*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004;

AKLONIS, J. J., MACKNIGHT, W. J., 1983, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, John Wiley & Sons, Inc., United States of America;

ANACHKOV, M. P., RAKOVSKY, S. K., STEFANOVA, R. V., STOYANOV, A. K., 1993, “Ozone degradation of polychloroprene rubber in solution”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 41, pp. 185-190;

ARTECOLA – [www.artecola.com.br](http://www.artecola.com.br) (2007);

BORRACHA ATUAL – [www.borrachaatual.com.br](http://www.borrachaatual.com.br) (2007);

CAMPOS, C. I., LAHR, F. A. R., 2004, “Estudo Comparativo dos Resultados de Ensaio de Tração Perpendicular para MDF Produzido em Laboratório com Fibras de Pinus e de Eucalipto Utilizando Uréia-Formaldeído”, *Matéria*, vol. 9, pp. 32-42;

DELOR, F., LACOSTE, J., LEMAIRE, J., BARROIS-LOUDIN, N., CARDINET, C., 1996, “Photo- and thermal ageing of polychloroprene: Effect of carbon black and crosslinking”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 53, pp. 361-369;

DOLLHAUSEN, M., 1985, *Polyurethanes Adhesives*. In: Oertel G., editor, *Polyurethane handbook*, Munich;

FOTEA, C., D’SILVA, C., 2005, “Adhesion enhancement of chromium tanned heavy-duty leather (Salz leather) under extreme conditions using photoreagents as surface primers”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 25, pp. 442-449;

GILLEN, K. T., CLOUGH, R. L., Wise J., 1996, *Polymer durability: prediction of elastomer lifetimes from accelerated thermal-aging experiments*. In: Clough RL, Billingham NC, Gillen KT, editors, *The American Chemical Society*, Washington D. C.

HEPURN, C., 1982, *Polyurethane Elastomers*, Applied Science Publishers, London, England;

HERRERA, M., MATUSCHEK, GC., KETTRUP, A., 2002, “Thermal degradation of thermoplastic poliurethane elastomers (TPU) based on MDI”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, pp. 323-331;

HOLE, L. G., 1972, “The Deterioration of Polyurethanes by Hydrolysis”, *Rubbercon*, International Rubber Conference, Brighton, England;

JOINPLASTICS – [www.joinplastics.eng.ohio-state.edu](http://www.joinplastics.eng.ohio-state.edu) (2007);

KOBERSTEIN, J. T., STEIN, R. S., 1984, "Small-angle light scattering studies of macrophase separation in segmented polyurethane block copolymers", *Polymer*, vol. 25, pp. 171-177;

LACOSTE, J., CARLSSON, D. J., FALICKI, S., WILES, D. M., 1991, "Polyethylene hydroperoxi decomposition products", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 34, pp. 309-323;

LANDETE-RUIZ, M. D., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., 2005, "Surface modification of EVA copolymer by UV treatment", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 25, pp. 139-145;

LIESA, F., BILIRLINA, L., 1990, *Adhesivos Industriales*, Marcombo S.A., Barcelona, Espanha;

LUCAS, E. F., SOARES B. G., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, E-papers Serviços Editoriais Ltda., Rio de Janeiro, RJ, Brasil;

LUGSCHEIDER, E., BOBZIN, K., MÖLLER, M., 1999, "The effect of PVD layer constitution on surface free energy", *Thin solid films*, vol. 355, pp. 367-373;

MARTÍNEZ-GARCIA, A., SÁNCHEZ-RECHE, A., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., 2005, "Adhesion of surface-treated EVA to polychloprene adhesive containing diferent polyisocyanate content", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 25, pp. 201-209;

MARTINS, A. F., NAPOLITANO, B. A., VISCONTE, L. L. Y., NUNES, R. C. R., FURTADO, A. M., 2002, "Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo", *Polímeros*, vol. 12, nº 3;

MASCIA, L., 1975, *The role of additives in plastics*, Halsted Press, New York, N.Y;

MILLER, R. G., 1976, *Manual of shoemaking*, Clarks Limited, 1<sup>st</sup> ed., UK;

NITRIFLEX – [www.nitriflex.com.br](http://www.nitriflex.com.br) (2007);

OWENS, D. K., WENDT, R. C., 1969, "Estimation of the surface free energy of polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.13, pp. 1741-1747;

PASTOR-BLAS, M. M., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., TORREGROSA-MACIÁ, R., DILLARD, J. G., 1997, "Failure analysis of surface-treated unvulcanized SBS rubber/polyurethane adhesive joints", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 17, pp. 133-141;

POCIUS, A. V., 2002, "Adhesion and Adhesives Technology – An Introduction", Hanser Gardner Publications, Inc., Ohio;

POLIURETANOS – [www.poliuretanos.com.br](http://www.poliuretanos.com.br) (2007);

ROMERO-SÁNCHEZ, M. D., WALZAK, M. J., TORREGROSA-MACIÁ, R., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., 2007, "Surface Modifications and adhesion of SBS rubber containing calcium carbonate filler by treatment with UV radiation", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 27, pp. 434-445;

ROMERO-SÁNCHEZ, M. D., PASTOR-BLAS, M. M., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., 2005, "Environmental friendly surface treatments of styrene-butadiene-styrene rubber: alternatives to the solvent-based halogenation treatment", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 25, pp. 19-29;

ROMERO-SÁNCHEZ, M. D., PASTOR-BLAS, M. M., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., 2003, "Treatment of a styrene-butadiene-styrene rubber with corona discharge to improve the adhesion to polyurethane adhesive", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 23, pp. 49-57;

ROMERO-SÁNCHEZ, M. D., PASTOR-BLAS, M. M., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., 2001, "Adhesion improvement of SBR rubber by treatment with trichloroisocyanuric acid solution in different esters", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 21, pp. 325-337;

ROMERO-SÁNCHEZ, M. D., PASTOR-BLAS, M. M., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., FERRÁNDIZ-GÓMEZ, T. P., 2001, "Durability of halogenation in synthetic rubber", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 21, pp. 101-106;

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S., 2000, "Influence of the composition on the cristallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 20, pp. 291-298;

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S., PASTOR-BLAS, M. M., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., VILLENAVE, J. J., 1997, "Properties os elastomeric polyurethanes obtained with  $\epsilon$ -caprolactone macroglycol", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 17, pp. 155-161;

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S., PASTOR-BLAS, M. M., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., TORREGROSA-MACIÁ, R., 1994, "Relevance of polyurethane configuration on adhesion properties", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 14, pp. 193-200;

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., 2005, *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley & Sons, Inc., New York, United States of America;

SKEIST, I., 1989, *Handbook of Adhesives*, Van Nostrand Reinhold Co., 3<sup>rd</sup> edition, New York, United States of America;

SKOOG, A. S., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., 2002, *Métodos térmicos*, cap 31, in *Pricípios de Análise Instrumental*, Bookman, S.P., Brasil;

THOMPSON, D. G., OSBORN, J. C., KOBER, E. M., SCHOONOVER, J. R., 2006, "Effects of hydrolysis-induced molecular weight changes on the phase separation of a polyester polyurethane", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, pp. 3360-3370;

TEISSÈDRE, G., PILLICHOWSKI, J. F., LACOSTE, J., 1994, "Photoageing of polyolefins. I. Photolysis of low molecular weight hydroperoxide at  $\lambda \geq 300$  nm", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 45, pp. 145-153;

VÉLES-PAGÉS, T., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., 2005, "Application of one-component primer to avoid the roughening of leather and increase its adhesion to poliurethane adhesive", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 25, pp. 320-328;

WYLDE, J. W., SPELT, J. K., 1998, "Measurement of adhesive joint fracture properties as a function of environmental degradation", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 18, pp. 237-246;

WOODS, G., 1990, *The ICI polyurethanes book*, Wiley & Sons, Inc., New York, United States of America;

ZISMAN, W. A., FOX, H. W., 1952, "The spreading of liquids on low-energy surfaces. II. Modified tetrafluoroethylene polymers", *Journal of Colloid Science*, vol. 7, pp. 109-121.