



Universidade de Aveiro Departamento de Química  
Ano 2009

**ROSA MARIA  
MOREIRA DE PAIVA**

**COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DE PRODUTOS  
ADESIVOS DE BASE SOLVENTE**



Universidade de Aveiro Departamento de Química  
Ano 2009

**ROSA MARIA  
MOREIRA DE PAIVA**

## **COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DE PRODUTOS ADESIVOS DE BASE SOLVENTE**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Teresa Gomes, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho ao meu marido Rui Correia pelo incansável apoio.

## **O júri**

presidente

**Prof. Doutor João Baptista Pereira de Oliveira**  
professor associado da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes**  
professor associado da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Jorge Manuel dos Santos Rocha**  
professor auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

## **Agradecimentos**

A realização deste trabalho envolveu o apoio de várias pessoas, das quais sou imensamente grata.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Prof. Dr.<sup>a</sup> Maria Teresa Gomes que muito contribuiu para o sucesso do mesmo.

Dentro da CIPADE, vários funcionários e colegas foram fundamentais para a complementação deste trabalho, deixando aqui um agradecimento especial à administração, nomeadamente o Sr. Pedro Pinho, o Sr. Carlos Caldas, o Sr. Daniel Pinho e o Sr. José Martins, que me deram apoio, força, oportunidade e confiança para a sua execução.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos que sempre me apoiaram e acreditaram na finalização de mais uma etapa da minha vida, fornecendo-me suporte e força.

Finalmente, com especial referência, agradeço ao meu amado Rui Correia, pela dedicação com que me tem apoiado, pelo tempo roubado aos nossos fins-de-semana, feriados e férias. Agradeço aos meus pais, sogros, irmãos e cunhados, pelo apoio incondicional.

Naturalmente, os eventuais erros, omissões e imprecisões são de minha exclusiva responsabilidade.

**Palavras-chave**

Adesivo, borracha, resina, aditivo, tempo aberto, infravermelho.

**Resumo**

Os produtos adesivos de base solvente têm uma ampla diversidade de aplicações.

Assim sendo, há que ter em consideração as matérias-primas mais indicadas para a obtenção de um produto adesivo com as características pretendidas para uma determinada aplicação. Para tal, são considerados os parâmetros de viscosidade, tempo aberto, densidade e teor de sólidos. Através da preparação de adesivos com diferentes composições, foi possível identificar os componentes que permitiam variar as propriedades do produto final, e nalguns casos qual a variação que produziam.

A espectroscopia por infravermelho é uma ferramenta útil no controlo da qualidade. Esta técnica torna-se importante, na medida em que permite confirmar a identidade dos compostos de partida e ainda identificar os componentes existentes num produto adesivo, possibilitando diagnosticar falhas por ausência de algum produto, ou pela presença de algum resíduo inconveniente às características pretendidas no produto final.

**Keywords**

Adhesive, rubber, resin, additive, open time, Infrared.

**Abstract**

The adhesives with a solvent base have a very wide field of applications. Therefore, the composition in terms of raw materials and quantities must be tailored according to the desired characteristic in face of a specific application. Requirements in terms of viscosity, open time, density and solids contents must be fulfilled. Adhesives with different compositions have been prepared and the effect produced by the incorporations of resins and additives was evaluated.

Nowadays, market is very demanding and quality control is more important than ever.

The importance of this technique arises from its ability to identify raw materials as well as the components in the final product. Infrared allows to detect the absence of a component as well as the presence of an odd residue in the adhesive.

The infrared spectroscopy can be a useful tool. The importance of this technique arise its ability in the measure where it is particularly useful in the chemical understanding of the existing components in an adhesive product, making possible to diagnosis imperfections for absence of some product, or the presence of some inconvenient residue to the characteristics intended in the end item.

# ÍNDICE

---

---

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE GRAFICOS	XV
LISTA DE ESPECTROS	XIX
ABREVIATURAS	XXIII
OBJECTIVO	1
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>5</b>
<b>1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS</b>	<b>7</b>
<b>1.2. ENQUADRAMENTO</b>	<b>7</b>
<b>2. CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS ADESIVOS</b>	<b>9</b>
<b>2.1. VISCOSIDADE</b>	<b>11</b>
<b>2.2. TEOR DE SÓLIDOS</b>	<b>12</b>
<b>2.3. DENSIDADE</b>	<b>12</b>
<b>2.4. TEMPO ABERTO</b>	<b>12</b>
<b>2.5. PEGAJOSIDADE</b>	<b>13</b>
<b>2.6. RESISTÊNCIA À ABRASÃO</b>	<b>13</b>
<b>2.7. FORÇA DE COESÃO</b>	<b>13</b>
<b>2.8. RESISTÊNCIA À TEMPERATURA</b>	<b>14</b>
<b>2.9. TEMPERATURA OPERACIONAL</b>	<b>14</b>
<b>3. CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS</b>	<b>15</b>
<b>3.1. PONTO DE AMOLECIMENTO</b>	<b>17</b>
<b>3.2. ÍNDICE DE ACIDEZ</b>	<b>18</b>
<b>3.3. PESO MOLECULAR</b>	<b>18</b>
<b>3.4. VELOCIDADE DE CRISTALIZAÇÃO</b>	<b>18</b>
<b>3.5. ELASTICIDADE</b>	<b>19</b>
<b>3.6. VISCOSIDADE</b>	<b>19</b>
<b>4. COMPOSIÇÃO DE UM PRODUTO ADESIVO</b>	<b>21</b>
<b>4.1. BORRACHAS</b>	<b>23</b>
<b>4.1.1. POLICLOROPRENO (PCP)</b>	<b>24</b>
<b>4.1.2. POLIURETANO (PU)</b>	<b>26</b>
<b>4.1.3. BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)</b>	<b>28</b>
<b>4.1.4. ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SBS)</b>	<b>28</b>
<b>4.1.5. ESTIRENO-ISOPRENO-ESTIRENO (SIS)</b>	<b>29</b>
<b>4.1.6. BORRACHA NATURAL (NR)</b>	<b>30</b>
<b>4.1.7. RESUMO DAS PROPRIEDADES DAS BORRACHAS</b>	<b>30</b>
<b>4.2. RESINAS</b>	<b>32</b>
<b>4.2.1. RESINAS DE HIDROCARBONETO</b>	<b>32</b>
<b>4.2.2. RESINAS FENÓLICAS</b>	<b>33</b>

4.2.3.	RESINAS TERPENÓ-FENÓLICAS	34
4.2.4.	RESINAS ALQUIL-FENÓLICAS	34
4.2.5.	RESINAS DE COLOFÓNIA	35
4.2.6.	RESINAS DE CUMARONA-INDENO	35
4.2.7.	RESUMO DAS PROPRIEDADES DAS RESINAS	36
4.3.	ADITIVOS	37
4.3.1.	ÓXIDO DE ZINCO	37
4.3.2.	ÓXIDO DE MAGNÉSIO	37
4.3.3.	ANTIOXIDANTE	38
4.3.4.	NITROCELULOSE	39
4.3.5.	SÍLICA	40
4.3.6.	ESTABILIZADORES	40
4.3.7.	ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	41
4.3.8.	PLASTIFICANTES	41
4.4.	SOLVENTES	43
5.	METODOLOGIA: ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (I.V.)	47
5.1.	O INFRAVERMELHO COMO TÉCNICA ANALÍTICA NO CONTROLO DA QUALIDADE	49
5.2.	INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	51
5.3.	INSTRUMENTAÇÃO	52
5.4.	TÉCNICA ESPECTROSCÓPICA POR TRANSMISSÃO	52
5.5.	ANÁLISE FUNCIONAL POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	53
6.	MATERIAIS E MÉTODOS	59
6.1.	MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES	61
6.1.1.	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	61
6.1.2.	MATÉRIAS-PRIMAS	64
6.2.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	66
6.3.	MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ADESIVO	68
6.3.1.	VISCOSIDADE	68
6.3.2.	TEOR DE SÓLIDOS	68
6.3.3.	MASSA VOLÚMICA	69
6.3.4.	TEMPO ABERTO	69
6.4.	OBTENÇÃO DOS ESPECTROS I.V.	69
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
8.	CONCLUSÃO	89
9.	BIBLIOGRAFIA	93
	ANEXO I	
	ANEXO II	

## **LISTA DE FIGURAS**

---

---

**FIGURA 1** – Estrutura química do monómero do PCP

**FIGURA 2** – Síntese da estrutura química de PU

**FIGURA 3** – Estrutura química da borracha SBR

**FIGURA 4** – Estrutura química do copolímero do SBS

**FIGURA 5** – Estrutura química do copolímero do SIS

**FIGURA 6** – Estrutura química do monómero do NR, cis-1,4-Poliisopreno

**FIGURA 7** – Estrutura química de uma resina de hidrocarboneto

**FIGURA 8** – Tipos de resinas fenólicas

**FIGURA 9** – Estrutura química de uma resina terpeno-fenólica

**FIGURA 10** – Estrutura química de uma resina alquil-fenólica

**FIGURA 11** – Estrutura química da resina de colofónia

**FIGURA 12** – Estrutura química da resina de cumarona-indeno

**FIGURA 13** – Estrutura química do antioxidante: *Metano de Tetraquimetileno (3,5—di-t-butil-4-hidroxihidrocinamato)*

**FIGURA 14** – Estrutura química do monómero de nitrocelulose

**FIGURA 15** – Estrutura química do estabilizador: 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona

**FIGURA 16** – Estrutura química do ácido fumárico

**FIGURA 17** – Estrutura química do plastificante: ftalato de diisobutilo (DIBP)

**FIGURA 18** – Espectro electromagnético

**FIGURA 19** – Gama espectral de alguns grupos funcionais no I.V.

**FIGURA 20** – Reactor Sírio Polaris

**FIGURA 21** – Hélice Stirring Lid

**FIGURA 22** – Cápsula de metal

**FIGURA 23** – Viscosímetro de Brookfield, RVDV II+, com 6 agulhas

**FIGURA 24** – Picnómetro de metal

**FIGURA 25** – Filmógrafo de banda larga

**FIGURA 26** – Espectrofotómetro IV – FT-IR

**FIGURA 27** – Filmógrafo de banda estreita

**FIGURA 28** – Janela do espectrofotómetro I.V. – FTIR

**FIGURA 29** – Janela do espectrofotómetro I.V. – FTIR com uma amostra

**FIGURA 30** – Sobreposição dos Espectros da borracha Policloropreno (WHVA) [**Espectro 3**] com o do Policloropreno (AD-10) [**Espectro 1**].

**FIGURA 31** – Espectro do Policloropreno (AD-30)

**FIGURA 32** – Sobreposição dos Espectros da borracha Policloropreno (WHVA) [**Espectro 3**] com o da Borracha Policloropreno e Resina Hidrocarbónica (9090) [**Espectro 12**].

**FIGURA 33** – Sobreposição dos Espectros da borracha Policloropreno (WHVA) [**Espectro 3**] com o da Borracha Policloropreno e Resina Terpeno-Fenólica (Durez 12603) [**Espectro 13**].

**FIGURA 34** – Sobreposição dos Espectros da borracha Policloropreno (WHVA) [**Espectro 3**] com o da Borracha Policloropreno e Resina Alquil-Fenólica (AP110) [**Espectro 16**].

**FIGURA 35** – Sobreposição dos Espectros da borracha Policloropreno (WHVA) [**Espectro 3**] com o da Borracha Policloropreno e Resina Colofónia (WW) [**Espectro 14**].

**FIGURA 36** – Sobreposição dos Espectros da borracha Policloropreno (WHVA) [**Espectro 3**] com o da Borracha Policloropreno e Resina Cumarona-Indeno (C-100) [**Espectro 15**].

**FIGURA 37** – Sobreposição dos Espectros da borracha Policloropreno (WHVA) [**Espectro 3**] com o da Borracha Policloropreno e o Antioxidante (Anox 20) [**Espectro 17**].

**FIGURA 38** – Sobreposição dos Espectros da borracha Policloropreno (WHVA) [**Espectro 3**] com o da Borracha Policloropreno e Óxido de Zinco (ZnO) [**Espectro 18**].

**FIGURA 39** – Sobreposição dos Espectros da borracha Policloropreno (WHVA) [**Espectro 3**] com o da Borracha Policloropreno e Óxido Magnésio (MgO) [**Espectro 19**].

**FIGURA 40** – Sobreposição dos Espectros da borracha Poliuretano (45-50/18) [**Espectro 4**] com o da Borracha Poliuretano e Sílica (HDK N20) [**Espectro 22**].

**FIGURA 41** – Sobreposição dos Espectros da borracha Poliuretano (45-50/18) [**Espectro 4**] com o da Borracha Poliuretano e Nitrocelulose (H 34) [**Espectro 23**].

**FIGURA 42** – Sobreposição dos Espectros da borracha Poliuretano (45-50/18) [**Espectro 4**] com o da Borracha Poliuretano e Estabilizante (Tinuvin B 75) [**Espectro 24**].

**FIGURA 43** – Sobreposição dos Espectros da borracha Poliuretano (45-50/18) [**Espectro 4**] com o da Borracha Poliuretano e ácido Carboxílico (ácido Fumárico) [**Espectro 25**].

**FIGURA 44** – Sobreposição dos Espectros da borracha Poliuretano (45-50/18) [**Espectro 4**] com o da Borracha Poliuretano e Plastificante (DIBP) [**Espectro 26**].

# LISTA DE TABELAS

---

---

**TABELA 1** – Efeito da velocidade de cristalização no PCP

**TABELA 2** – Formulação típica de um adesivo de PCP

**TABELA 3** – Propriedades gerais das borrachas

**TABELA 4** – Propriedades gerais das resinas

**TABELA 5** – Valores de absorção de referência de alguns compostos

**TABELA 6** – Valores de absorção estimados para algumas ligações

**TABELA 7** – Matérias-Primas

**TABELA 8** – Amostras de borracha dissolvida

**TABELA 9** – Amostras de borracha dissolvida com e sem resinas

**TABELA 10** – Amostras de borracha dissolvida com resinas e/ou aditivos

**TABELA 11** – Amostras de borracha dissolvida com aditivos

**TABELA 12** – Resultados da viscosidade, teor de sólidos, densidade e tempo aberto dos ensaios

**TABELA 13** – Variação do tempo aberto em função da concentração das resinas

**TABELA 14** – Valores de absorção obtidos

# LISTA DE GRÁFICOS

---

---

**GRÁFICO 1** – Variação do tempo aberto de um adesivo de PCP em função da concentração da resina de hidrocarboneto.

**GRÁFICO 2** – Variação do tempo aberto de um adesivo de PCP em função da concentração da resina de colofónia.

**GRÁFICO 3** – Variação do tempo aberto de um adesivo de PCP em função da concentração da resina terpeno-fenólica.

**GRÁFICO 4** – Variação do tempo aberto de um adesivo de PCP em função da concentração da resina alquil-fenólica.

**GRÁFICO 5** – Variação do tempo aberto de um adesivo de PCP em função da concentração da resina de cumarona-indeno.

# LISTA DE ESPECTROS

---

---

- ESPECTRO 1** – Espectro do Policloropreno (AD-10)
- ESPECTRO 2** – Espectro do Policloropreno (AD-30)
- ESPECTRO 3** – Espectro do Policloropreno (WHVA)
- ESPECTRO 4** – Espectro do Poliuretano (45-50/18)
- ESPECTRO 5** – Espectro do Poliuretano (45-80/16)
- ESPECTRO 6** – Espectro do Poliuretano (46-10/06)
- ESPECTRO 7** – Espectro do Poliuretano (46-73/15)
- ESPECTRO 8** – Espectro da borracha natural
- ESPECTRO 9** – Espectro da borracha SIS (1161)
- ESPECTRO 10** – Espectro da borracha SBS (1102)
- ESPECTRO 11** – Espectro da borracha natural
- ESPECTRO 12** – Espectro da borracha Policloropreno (WHVA) com Resina Hidrocarboneto (9090)
- ESPECTRO 13** – Espectro da borracha Policloropreno (WHVA) com Resina Terpeno-Fenólica (Durez 12603)
- ESPECTRO 14** – Espectro da borracha Policloropreno (WHVA) com Resina Colofónia (WW)
- ESPECTRO 15** – Espectro da borracha Policloropreno (WHVA) com Resina Cumarona-Indeno (C-100)
- ESPECTRO 16** – Espectro da borracha Policloropreno (WHVA) com Resina Alquil-Fenólica (AP110)
- ESPECTRO 17** – Espectro da borracha Policloropreno (WHVA) com Antioxidante (Anox 20)
- ESPECTRO 18** – Espectro da borracha Policloropreno (WHVA) com ZnO
- ESPECTRO 19** – Espectro da borracha Policloropreno (WHVA) com MgO
- ESPECTRO 20** – Espectro da borracha Policloropreno (WHVA) com MgO e com Resina Hidrocarbónica (9090)
- ESPECTRO 21** – Espectro da borracha Policloropreno (WHVA) com MgO, ZnO e com Resina Terpeno-Fenólica (Durez 12603)
- ESPECTRO 22** – Espectro da borracha Poliuretano (45-50/18) com Sílica (HDK N20)
- ESPECTRO 23** – Espectro da borracha Poliuretano (45-50/18) com Nitrocelulose (H 34)
- ESPECTRO 24** – Espectro da borracha Poliuretano (45-50/18) com Estabilizador (Tinuvin B 75)

**ESPECTRO 25** – Espectro da borracha Poliuretano (45-50/18) com Ácido Carboxílico (Ácido Fumárico)

**ESPECTRO 26** – Espectro da borracha Poliuretano (45-50/18) com Plastificante (DIBP)

# ABREVIATURAS

---

---

**CAS** – *Chemical Abstracts Service*

**c.d.o** – Comprimento de Onda

**DBP** – Dibutil Ftalato

**DIBP** – Diisobutil Ftalato

**DOP** – Dioctil Ftalato

**FTIR** – Infravermelho com transformada de Fourier

**I.V.** – Infravermelho

**MEK** – Metil Etil Acetona

**MgO** – Óxido de Magnésio

**MIR** – *MidInfrared* (Espectroscopia no I.V. médio)

**NIR** – *Near Infrared* (Espectroscopia no I.V. próximo)

**NR** – Borracha natural

**PCP** – Policloropreno

**PU** – Poliuretano

**PVA** – Acetato de Polivinilo

**RMN** – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

**SBR** – Borracha de Estireno – Butadieno

**SBS** – Estireno – Butadieno – Estireno

**SIS** – Estireno – Isopreno – Estireno

**TPU** – Poliuretano Termoplástico

**ZnO** – Óxido de Zinco

## **OBJECTIVO**

---

---

Este trabalho tem como objectivo a análise da composição e das propriedades de produtos adesivos, nomeadamente de colas de base solvente. Pretende-se ainda que este trabalho sirva de base para a inclusão da análise por infravermelho no controlo da qualidade do produto, o que irá permitir dar uma garantia da sua composição.

# 1. INTRODUÇÃO

---

---

## **1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

Os sistemas adesivos vêm substituindo os sistemas de fixação mecânica em aplicações de interesse industrial, apresentando vantagens técnicas, relacionadas com o desempenho de juntas adesivas associadas aos factores de produtividades, bem como redução no custo.

No mercado, existem adesivos de base aquosa, de base solvente e livre de solventes, como é o caso das colas a quente (termoreactivas). Adesivos de base aquosa e das colas a quente encontram-se actualmente em grande expansão no mercado devido às exigências legislativas com que temos vindo a ser confrontados, no que diz respeito à eliminação ou limitação de determinados solventes na composição dos produtos adesivos. Contudo, os adesivos de base solvente apresentam um desempenho muito eficiente, sendo para já difícil efectuar uma total eliminação dos solventes do mercado.

Na verdade, os adesivos de base solvente são ainda alvo de uma grande procura no mercado por serem produtos economicamente mais atractivos que os adesivos de base aquosa. Para além disso, os adesivos de base solvente representam uma redução de tempos ao longo do processo produtivo em termos da sua aplicação industrial numa unidade fabril, uma vez que a evaporação dos solventes se faz com uma velocidade superior à da água presente nos adesivos de base aquosa. A substituição dos primeiros exigirá ajustamento nos processos operativos, que terão que contar com os tempos de secagem mais longos. Esses ajustes implicam na maior parte das vezes um ajuste das máquinas, uma adaptação de fornos de secagem, uma redução da velocidade de produção, o que nem sempre é economicamente viável.

Tendo em conta que os adesivos de base solvente ainda representam uma fatia significativa do mercado, este trabalho baseia-se na análise da composição e das propriedades dos produtos de base solvente. A informação apresentada poderá servir de base para os produtos de base aquosa, que poderá ser uma proposta interessante para um trabalho futuro.

## **1.2. ENQUADRAMENTO**

Nos dias de hoje, são utilizados produtos adesivos numa grande diversidade de sectores, sendo, portanto, aplicados numa grande variedade de materiais. Deste modo, é necessário saber a importância e as propriedades ou características que cada composto confere ao adesivo, assim como encontrar um método que identifique esses mesmos compostos.

No seguimento desse conhecimento adquirido, podem ser solucionadas várias questões que surgem perante as necessidades apresentadas pelo mercado.

## **2. CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS ADESIVOS**

---

---

Em função das forças intermoleculares, somos tentados a concluir que todos os materiais exibem auto-adesão natural entre si. No entanto, a necessidade de se utilizar um adesivo em superfícies sólidas justifica-se pela distância necessária para a actuação das forças de interacção, uma vez que qualquer superfície sólida possui rugosidades que impedem a aproximação intermolecular ideal para a auto-adesão. Assim, é necessária a aplicação de adesivos, visto que são materiais que possuem mobilidade molecular suficiente para proporcionar o contacto directo com as superfícies de uma junta adesiva, permitindo a actuação das forças de interacção intermoleculares. Logo, podemos dizer que a adesão é uma força de interacção entre dois materiais (substratos), enquanto que adesivo é o material que promove a união entre os mesmos. [1]

Para a escolha de um adesivo deve-se ter em conta os tipos de substrato que se pretendem unir e o modo de aplicação do produto adesivo, por forma a definir características desejáveis no adesivo que tornam mais eficiente o processo de adesão. As características a considerar são:

- Viscosidade,
- Teor de Sólidos,
- Densidade,
- Tempo aberto,
- Pegajosidade,
- Resistência à abrasão,
- Força de coesão,
- Resistência à temperatura,
- Temperatura operacional.

De seguida debruçar-nos-emos sobre cada uma destas características.

## 2.1. VISCOSIDADE

A **viscosidade** é a medida da resistência de um fluido à deformação causada por um torque. É comumente entendida como a “grossura”, ou resistência ao vazamento. Viscosidade

descreve a resistência interna para um líquido fluir e deve ser pensada como a medida do atrito do fluido.

Nos produtos adesivos é medida a viscosidade, propriedade caracterizada pelos fluidos que se deslocam na horizontal. [2]

## 2.2. TEOR DE SÓLIDOS

O **teor de sólidos** é a quantidade de massa correspondente à parte não volátil de um produto adesivo, sendo uma das propriedades mais importantes, pois actua directamente sobre a tensão de descolagem. A variação deste parâmetro influencia ainda outras propriedades como a pegajosidade, a viscosidade, tempo aberto, adesão e coesão.

O teor de sólidos retrata a parte sólida do adesivo, sendo, portanto, a parte constituinte que permite a adesão dos substratos. [3]

## 2.3. DENSIDADE

A **densidade** é a medida física que representa a relação entre a massa e o volume do adesivo, a uma temperatura predefinida. [4]

## 2.4. TEMPO ABERTO

O **tempo aberto** é definido como sendo o tempo necessário para a obtenção da resistência máxima à descolagem, ou seja, é o tempo de secagem de um adesivo sem sobreposição de substratos.

O tempo aberto de um adesivo é essencialmente influenciado pelo tipo e concentração da resina aplicada na formulação. [1]

## 2.5. PEGAJOSIDADE

A **pegajosidade**, vulgarmente designada no meio industrial pela palavra inglesa “tack”, é influenciada pela combinação de várias propriedades físicas. Representa a capacidade do adesivo em manter unidos instantaneamente 2 substratos. [1]

É a propriedade do adesivo que permite a formação de uma ligação entre substratos que contenham o adesivo, sob pequena pressão. [5]

Esta característica é sensível a: variações de temperatura, variações de pressão, velocidade de aplicação e tempo de contacto.

A maioria dos elastómeros sintéticos têm pouca pegajosidade, daí a necessidade de adição de resinas na preparação de produtos adesivos. [6]

No entanto, para além de pegajosidade, as resinas conferem ao adesivo outras propriedades: coesão, coloração, resistência à oxidação, dureza e resistência à temperatura.

## 2.6. RESISTÊNCIA A ABRASÃO

A **resistência à abrasão** é a capacidade de um material resistir ao desgaste produzido por fricção, geralmente medida por comparação com o desempenho de padrões. Os Poliuretanos (PU) são os plásticos que apresentam maior resistência à abrasão. [7]

## 2.7. FORÇA DE COESÃO

A **força de coesão** é a força proveniente das interações químicas entre as partículas (átomos, iões, moléculas) que compõem o adesivo, e que as mantém unidas.

A coesão é a própria resistência interna do adesivo. Quanto mais fortes forem as forças intermoleculares do adesivo, maior é a força de coesão e consequentemente maior é a resistência ao descolamento.

Trata-se, portanto, de um fenómeno pelo qual as partículas de uma substância se mantêm juntas por forças intermoleculares [1].

## 2.8. RESISTÊNCIA À TEMPERATURA

Os polímeros, particularmente os termoplásticos, mostram mudanças significativas nas propriedades físicas com as variações de temperatura. Os polímeros tornam-se duros e quebradiços a baixas temperaturas. Altas temperaturas causam amolecimento, tanto nos materiais rígidos como nos flexíveis, e podem causar mudanças químicas irreversíveis ou degradação do polímero.

A **resistência à temperatura** é, portanto, a temperatura à qual ocorre o amolecimento do produto adesivo. [2] [8]

## 2.9. TEMPERATURA OPERACIONAL

A **temperatura operacional** é a temperatura à qual é recomendado efectuar a adesão dos substratos. É a temperatura ideal para obter a adesão e depende da constituição do adesivo. [7]

### **3. CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS**

---

---

À medida que os anos passam, verifica-se que o mercado é cada vez mais exigente.

É tendo em conta as características das matérias-primas que é efectuada a respectiva selecção para desenvolvimento de um determinado adesivo, de forma a satisfazer essas mesmas exigências e necessidades de mercado.

Há que ter presente, que cada tipo de matéria-prima tem características que são mais relevantes que outras. Dentro destas são de destacar:

- Ponto de amolecimento,
- Índice de Acidez,
- Peso molecular,
- Velocidade de Cristalização,
- Elasticidade,
- Viscosidade.

As características a analisar nas matérias-primas não são comuns a todos os tipos, ou seja, para as borrachas, os parâmetros mais importantes a considerar são a viscosidade, a velocidade de cristalização, o peso molecular e a elasticidade. Se falarmos das borrachas de SBS, esta é caracterizada pela percentagem de estireno, que vai influenciar na sua elasticidade.

Já para as resinas as características mais importantes são o ponto de amolecimento e o índice de acidez.

### **3.1. PONTO DE AMOLECIMENTO**

**Ponto de amolecimento** é a temperatura à qual as ligações se tornam fluidas.

Resinas com alto ponto de amolecimento conferem ao adesivo uma alta resistência à temperatura. [9]

### 3.2. ÍNDICE DE ACIDEZ

**Índice de acidez** é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos gordos livres de um grama de gordura, é, portanto, expresso em mgKOH/g.

Este parâmetro é importante quando necessitamos de conferir ao adesivo uma actuação mais forte perante o substrato, de forma a atacar o material que se pretende unir. [9]

### 3.3. PESO MOLECULAR

Os hidrocarbonetos lineares de **peso molecular** mais baixo são gases à temperatura ambiente. Aumentando o peso molecular os materiais tornam-se líquidos e quanto maior o peso molecular mais viscoso é o líquido. [10]

### 3.4. VELOCIDADE DE CRISTALIZAÇÃO

As borrachas podem ser classificadas quanto à sua **velocidade de cristalização** que, dependendo da sua aplicabilidade, vai ter uma influência significativa no desempenho do adesivo.

Uma borracha com alta cristalização confere ao adesivo um baixo tempo aberto, aumenta força de coesão e aumenta a pegajosidade.

Uma borracha com média cristalização confere ao adesivo um alto tempo aberto, uma baixa força de coesão e uma elevada pegajosidade e elasticidade.

E uma borracha com baixa cristalização confere ao adesivo ligações muito flexíveis, elevado tempo aberto e baixa força de coesão e pegajosidade.

A velocidade de cristalização do polímero afecta o desempenho do produto adesivo. Na tabela 1, podemos observar, de uma forma esquematizada, o efeito provocado pela velocidade de cristalização. [6]

TABELA 1 – EFEITO DA VELOCIDADE DE CRISTALIZAÇÃO NO PCP

VELOCIDADE DE CRISTALIZAÇÃO	TEMPO ABERTO	PEGAJOSIDADE	FORÇA DE COESÃO	ELASTICIDADE
Alta	↓	↑	↑	↓
Média	↑	↑	↓	↑
Baixa	↑	↓	↓	↑

### 3.5. ELASTICIDADE

**Elasticidade** é o comportamento dos materiais que se deformam ao serem submetidos a forças externas, voltando à sua forma original quando a acção externa é removida.

Até um certo limite, dependente do material e temperatura, as tensões aplicadas são aproximadamente proporcionais às deformações. Quanto maior a constante de proporcionalidade entre elas, maior a tensão necessária para o mesmo grau de deformação. [10]

O estireno, ou monómero de estireno, é um hidrocarboneto aromático não saturado, de fórmula química  $C_6H_5CHCH_2$ .

Um monómero de estireno é um material rígido. Sendo assim, o **teor de estireno**, ou seja a percentagem deste monómero nos polímeros Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) e Estireno-Isopreno-Estireno (SIS), vai influenciar as suas características, no que diz respeito à elasticidade do produto final.

Deste modo, à medida que o teor de estireno aumenta, diminuindo a elasticidade da borracha.

### 3.6. VISCOSIDADE

Para além do que anteriormente se abordou no ponto 2.1., a **viscosidade** é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a velocidade com que o fluido se movimentará. [1]

A viscosidade do produto é essencialmente conferida pela borracha e é importante para os adesivos na medida em que, para determinadas aplicações, é necessário que o adesivo apresente uma viscosidade elevada, para aumentar a sua rentabilidade, evitando assim o escorrimento. No entanto, se considerarmos uma aplicação do adesivo à pistola, é necessária uma viscosidade baixa.

## **4. COMPOSIÇÃO DE UM PRODUTO ADESIVO**

---

---

Os produtos adesivos têm como objectivo permitir a união de vários tipos de substratos.

A parte líquida dos adesivos estudada neste trabalho é composta por solventes orgânicos. Os solventes mais utilizados são os hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos clorados, cetonas, esteres e álcoois. Contudo, os hidrocarbonetos clorados, tendo em conta o suporte legal em Portugal, têm tendência a desaparecer na totalidade da composição dos produtos adesivos.

Outros constituintes das colas são as borrachas, as resinas e os aditivos.

Genericamente, as borrachas, para além de conferirem elasticidade e viscosidade ao adesivo, servem de veículo para as resinas e aditivos. [11]

As resinas são utilizadas nos adesivos quando se pretende influenciar a pegajosidade, o tempo aberto, e a resistência à temperatura.

Os aditivos, vão atribuir características específicas, tais como, estabilidade à luz UV, evitar a oxidação, permitir maior aderência na medida em que podem atacar o substrato em causa, aumentar a viscosidade, aumentar o teor de sólidos, entre outras.

Vejamos agora quais os principais tipos e qual a utilidade/importância de cada um dos grupos de constituintes que vão ser analisados neste estudo. [6]

#### **4.1. BORRACHAS**

A **Borracha** é o produto primário do cozimento do látex da seringueira. Hoje, a borracha sintética, concorrente do elastómero natural em algumas aplicações e complementar em outras, é produzida a partir de derivados de petróleo. [12]

As borrachas podem ser classificadas quanto à sua velocidade de cristalização que, dependendo da sua aplicabilidade, vai ter uma influência grande no adesivo. [6]

As principais classes de borrachas utilizadas actualmente em adesivos são:

#### 4.1.1. POLICLOROPRENO (PCP): $-[2\text{-Cloro-1,3-Butadieno}]_n-$

O **PCP** é um elastômero muito versátil na medida em que apresenta uma combinação de propriedades que o tornam adequado para muitas aplicações.

Na figura 1, mostra-se a estrutura química da borracha de policloropreno.

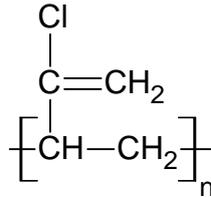


FIGURA 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DO MONÓMERO DO PCP

As características mais importantes do PCP são a sua alta resistência mecânica, ampla faixa térmica (de  $-40$  até  $+120^\circ\text{C}$ ), boa resistência química, boa resistência a ácidos, muito boa adesão a tecidos e metais, e a possibilidade de ser curado sem enxofre através de peróxidos orgânicos. [13]

Ao processar um adesivo com PCP, deve-se levar em conta a ordem de adição dos constituintes, uma vez que a adição do polímero gera muito calor durante a mistura, podendo este problema fazer com que o polímero fique aderido ao cilindro, dificultando sua remoção e processamento. Deste modo, devemos plastificar muito bem a borracha, assim como proceder à adição dos aditivos.

Para se conseguir maior resistência à chama, devemos evitar a utilização de combustíveis e de negro de fumo, e utilizar produtos halogenados, entre eles plastificantes e parafinas cloradas, assim como aumentar a quantidade de cargas minerais como carbonato de cálcio e sílica.

Os adesivos fabricados com PCP são facilmente cristalizáveis, proporcionam uniões adesivas de grande resistência inicial e rápida reticulação.

Aumentando a cadeia do policloropreno, o peso molecular da sua estrutura aumenta. Este aumento do peso molecular do polímero aumenta a viscosidade da solução, a força adesiva e a resistência ao calor. [10]

Quando não se pretende uma grande resistência inicial das uniões adesivas, pode empregar-se PCP com uma tendência média para a cristalização, fazendo com que o tempo aberto do adesivo seja prolongado, facilitando a preparação das uniões adesivas.

Para elaborar um adesivo de base policloropreno com solventes, pode-se ter em conta uma formulação tipo que se apresenta na tabela 2, formulação esta que sofre ajustes consoante as necessidades da aplicação. [6]

TABELA 2: FORMULAÇÃO TÍPICA DE UM ADESIVO DE PCP [14] [15] [16]

Matérias-Primas	Quantidades
Policloropreno	100
Antioxidante	2
Óxido de Magnésio	4 – 8
Óxido de Zinco	5
Resina	40 – 60
Cargas minerais	0 – 10
Dissolventes	40
Água	1
Solventes	300 – 1500

Os adesivos de policloropreno têm como propriedades:

- Aderência sobre uma enorme variedade de substratos;
- Pega imediata;
- Desenvolvimento de boa coesão;
- Resistência ao envelhecimento e a agentes de degradação química.

O PCP adere a uma enorme variedade de substratos devido à presença de um átomo de cloro em cada monómero do polímero, o que lhe confere uma polaridade bastante acentuada a qual permite o desenvolvimento de interações físicas.

A pega imediata está ligada à capacidade do policloropreno se soldar sobre ele mesmo independentemente da sua cristalização, mediante uma pequena pressão. [17]

Os adesivos de PCP desenvolvem uma boa coesão devido à tendência de cristalização do cloropreno, estando esta directamente ligada à regularidade da estrutura macromolecular do polímero. A coesão vai aumentando progressivamente à temperatura ambiente, graças à cristalização, que favorece a rigidez do filme.

Para promover a resistência ao envelhecimento e a agentes de degradação química, a partir de uma formulação convencional, podem adicionar-se óxidos metálicos, para prevenir a formação de ácido clorídrico, e um agente protector (antioxidante) para retardar o envelhecimento do adesivo. Os filmes deste adesivo possuem uma excelente resistência a factores de degradação, tais como: oxigénio, ozono, calor, etc .[18]

### **- Desfasamento dos adesivos de PCP**

Desfasamento é um termo aplicado para descrever a separação ou formação de fases distintas no adesivo. O desfasamento deve-se à floculação ou formação de grupos de alguns componentes, como por exemplo de óxidos metálicos.

A tendência para o desfasamento depende da estabilidade da dispersão de cada partícula. Se não há estabilidade suficiente, as partículas tendem a combinar-se entre si para formar agrupamentos (flóculos). As partículas agrupadas podem redispersar-se facilmente com a agitação.

Um dos principais factores que causam o desfasamento dos adesivos de PCP é a presença de grupos polares de baixo peso molecular provenientes da resina, solventes e/ou aditivos.

Factores que contribuem para o desfasamento:

- Tipo de polímero;
- Tipo de resina;
- Solventes;
- Água e contaminantes orgânicos;
- Viscosidade;
- Temperatura.

A resistência ao desfasamento aumenta com o aumento do peso molecular da resina. Deste modo, os adesivos preparados com uma resina modificada de peso molecular mais alto apresentam uma maior resistência ao desfasamento.

Para além disso, o desfasamento é menos provável quando o PCP contém solventes de alto poder dissolvente, tais como os solventes aromáticos, como por exemplo o xileno e o tolueno.

[6]

### **4.1.2. POLIURETANO (PU)**

O **PU** é um polímero que surge a partir de monómeros de uretano. Como podemos ver na figura 2, o uretano é produzido através de uma reacção entre um diol e um isocianato. [11]

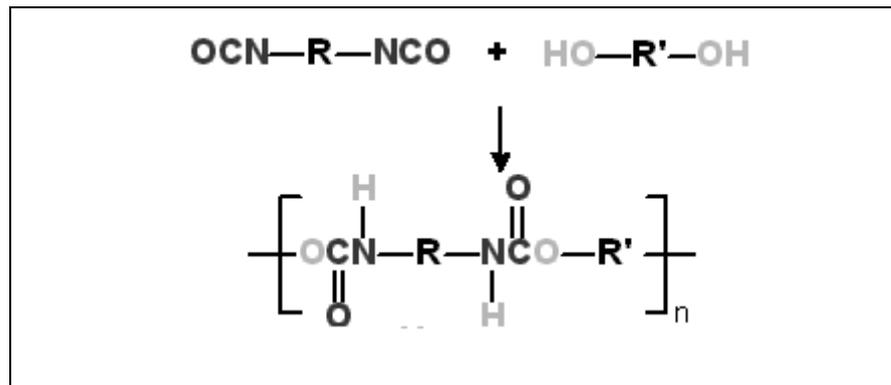


FIGURA 2 – SÍNTESE DA ESTRUTURA DO QUÍMICA DO PU [19]

Trata-se de um elastómero que apresenta alta resistência à ruptura, grande elasticidade, ótima resistência à vibração, à abrasão e à extrusão, moderada resistência aos solventes, tem baixo coeficiente de atrito (o que evita um desgaste prematuro das áreas de contacto) e a faixa de temperatura de trabalho é de -50 a 110°C. Produz juntas de alta resistência, permitindo a união de componentes sem necessidade de perfurá-los e sem a distorção térmica resultante dos processos de união a temperaturas elevadas. No processo de adesão devemos secar a superfície antes de aplicar o adesivo. Desta forma consegue-se um adesivo resistente que une as superfícies aderentes, e que permanece estável nas condições de uso do produto. [10]

A principal razão da alta resistência à humidade da ligação uretânica com superfícies metálicas é atribuída à capacidade dos isocianatos reagirem com uma monocamada de água, presente na superfície dos metais. Desta forma, metais como o alumínio e aço devem ser inicialmente limpos por lavagem.

O uso de solventes destina-se a diminuir a viscosidade dos componentes e a facilitar o processamento. Os solventes utilizados normalmente são: acetato de etilo, acetona, metilacetona (MEK) e tolueno. Quando se pretende conferir características de anti-inflamabilidade é utilizado o cloreto de metileno ou tricloroetano. [20]

Para produzir os adesivos à base de PU, dissolve-se a borracha no solvente desejado e a seguir adicionam-se resinas e outros aditivos, aditivos esses que podem ou não ser utilizados consoante a aplicação.

Para os adesivos de PU a velocidade de cristalização contribui para um ganho de forças coesivas e de estruturas flexíveis segmentadas cristalizáveis. [21]

Após a evaporação do solvente, o adesivo cristaliza formando um filme não pegajoso, que é reactivado por aquecimento com uma lâmpada de infravermelho. Para a indústria de calçado, esta característica do filme não pegajoso é importante, pois o substrato com o adesivo pode esperar por um longo período de tempo, antes da operação de colagem ser iniciada.

### 4.1.3. BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)

As borrachas estirénicas são os elastômeros termoplásticos mais baratos do mercado. São copolímeros em bloco, produzidos por segmentos rígidos de estireno ligados por segmentos macios de butadienos, que conferem ao adesivo uma maior resistência à abrasão. [3]

São resistentes à água, ácidos e soluções alcalinas. São solúveis ou incham em ácidos fortes, solventes clorados, ésteres e cetonas. Os adesivos desta família são utilizados em várias aplicações onde temos a necessidade de um baixo tempo aberto. [22]

Os vulcanizados obtidos a partir da **borracha de estireno-butadieno** apresentam uma melhor resistência à abrasão do que a borracha natural (NR), assim como uma melhor resistência a altas temperaturas (100°C) e ao envelhecimento, mas uma menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas. No caso das temperaturas elevadas, os vulcanizados de SBR apresentam um endurecimento e não um amolecimento como acontece com os vulcanizados de borracha natural. A permeabilidade ao gás é elevada, mas menor do que a dos vulcanizados de borracha natural, enquanto que a resistência química é semelhante. [12]

Na figura 3 apresenta-se a estrutura química da borracha SBR:

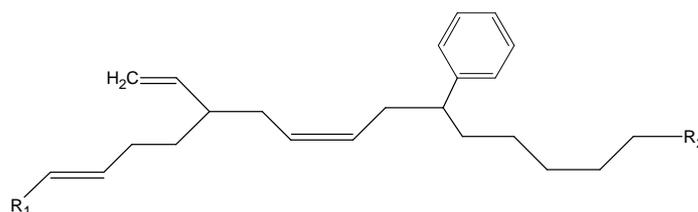


FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DA BORRACHA SBR

### 4.1.4. ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SBS)

Na figura 4 apresenta-se a estrutura química do copolímero tribloco **estireno-butadieno-estireno**.

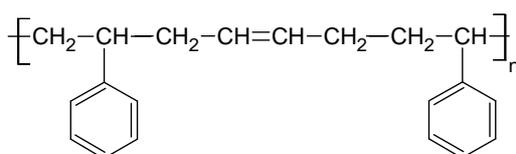


FIGURA 4 – ESTRUTURA QUÍMICA DO COPOLÍMERO DO SBS

Este elastómero é um copolímero constituído por blocos terminais de estireno, unidos por segmentos de cadeias flexíveis, de butadieno.

O SBS propicia melhor resistência de rompimento por esforço do que o poliestireno. Eleva ainda a resistência ao impacto, ao rasgo, à flexibilidade e ainda minimiza o efeito de variação de propriedades mecânicas (inerentes ao processo de extrusão) tanto na direcção transversal como vertical do filme.

O SBS é um elastómero termoplástico, pertencendo a uma classe de materiais intermédios, que associam a elasticidade do elastómero e a reversibilidade térmica. Pode ser utilizado em aplicações onde haja a necessidade de flexibilidade e elasticidade em condições moderadas de deformação e temperatura.

Os elastómeros termoplásticos estirénicos apresentam um nível satisfatório de propriedades mecânicas, tais como boa resistência à água e aos ácidos e bases diluídos, conservação de propriedades a temperaturas muito baixas (-60°C), muito fáceis de colorir e de processar.

O SBS é empregado quando se pretendem adesivos de baixo custo ou o melhoramento da estabilidade térmica. [12]

As propriedades relativas ao desempenho dos copolímeros de SBS são a elevada flexibilidade, força de tensão, adesão, pegajosidade e propriedades eléctricas.

Comparado com o SBR, o SBS apresenta resistência a uma força de tensão menor e um alongamento maior. [10]

#### 4.1.5. ESTIRENO-ISOPRENO-ESTIRENO (SIS)

Na figura 5 apresenta-se a estrutura do copolímero tribloco **estireno-isopreno-estireno**.

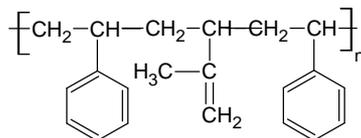


FIGURA 5– ESTRUTURA QUÍMICA DO COPOLÍMERO DO SIS

O SIS é um elastómero termoplástico, pertence a uma classe de materiais que associam a elasticidade do elastómero e a reversibilidade térmica. Pode ser utilizado em aplicações onde

haja a necessidade de flexibilidade e elasticidade em condições moderadas de deformação e temperatura.

Este elastômero é um copolímero constituído por blocos terminais de estireno, unido por segmentos de cadeias flexíveis, de isopreno.

Os polímeros do tipo SIS são mais adequados do que o SBS para a fabricação de adesivos, onde se pretenda uma pegajosidade elevada e longa. [12]

Os elastômeros termoplásticos estirénicos apresentam um nível satisfatório de propriedades mecânicas, tais como boa resistência à água e aos ácidos e bases diluídos, conservação de propriedades a temperaturas muito baixas (-60°C), muito fáceis de colorir e de processar, tal como acontece na borracha SBS. [23]

#### 4.1.6. BORRACHA NATURAL (NR)

Apresenta pouca resistência à luz e ao calor, a sua estrutura aumenta de volume em líquidos e é muito sensível a temperaturas elevadas. As suas composições endurecem ao frio e ficam moles e pegajosas quando sujeitas a aquecimento.

A borracha natural, assim como a SBR, apresentam uma resistência à força de tensão maior e um alongamento menor que as borrachas de SBS e de SIS [6].

Como podemos ver na figura 6, a borracha natural, apresenta a estrutura química do cis-1,4-poliisopreno.

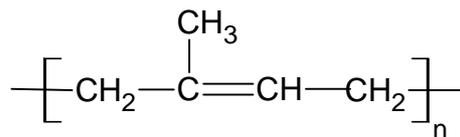


FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DO MONÓMERO DO NR, CIS-1,4-POLIISOPRENO

#### 4.1.7. RESUMO DAS PROPRIEDADES DAS BORRACHAS

A tabela 3 resume as principais propriedades das borrachas usadas na elaboração deste trabalho.

TABELA 3 – PROPRIEDADES GERAIS DAS BORRACHAS

BORRACHA	RESISTÊNCIA MECÂNICA	RESISTÊNCIA QUÍMICA	TEMPERATURA TRABALHO	RESISTÊNCIA A ÁCIDOS	RESISTÊNCIA À RUPTURA	FORÇA DE COESÃO	ADESÃO	TEMPO ABERTO	ELASTICIDADE	VELOCIDADE DE CRISTALIZAÇÃO	RESISTÊNCIA A VIBRAÇÕES
<b>SBS</b>	Muito Alta	--	--	Boa	Média	--	Boa	Médio	Alta	--	Boa
<b>SIS</b>	Muito Alta	Boa	--	Boa	Média	--	Muito Boa	Alto	Alta	--	Boa
<b>SBR</b>	Média	Média	--	Boa	Alta	Média	Boa	Baixo	Médio	--	--
<b>PCP</b>	Alta	Boa	-40 a 150°C	Boa	--	Muito Boa	Boa	Alta	--	--	--
<b>PU</b>	Excelente	Média	-50 a 110°C	--	Muito Alta	Muito Boa	Muito Boa	--	Médio	--	Muito Boa
<b>NR</b>	Muito Alta	Média	--	--	Alta	Boa	Boa	Muito Alta	Médio	Média	--

## 4.2. RESINAS

Uma resina é um corpo não cristalino, insolúvel na água, na sua maioria solúvel em óleos essenciais, éter e óleos gordos quentes. A resina amacia e derrete sob a influência do calor, não sublima e queima com uma chama.

**Resinas Sintéticas** são polímeros preparados via processos de polimerização por adição ou por condensação. São amplamente utilizadas, na forma de soluções ou dispersões, para a produção de adesivos.

As resinas têm como principal característica aumentar a pegajosidade do adesivo melhorando algumas das suas propriedades como a adesão entre diferentes substratos, a absorção de cargas, variação da viscosidade e do tempo aberto do produto adesivo. Para além disso, influenciam a força de coesão, a resistência à temperatura, a elasticidade e o tempo de vida do produto final. [24]

Quanto à sua composição, podem distinguir-se as seguintes:

### 4.2.1. RESINAS DE HIDROCARBONETO

As **resinas de hidrocarboneto** são resinas termoplásticas. Apresentam na sua composição química um elevado teor de estireno e um baixo ponto de amolecimento. Destinam-se basicamente ao segmento de adesivos por propiciarem elevada característica de pegajosidade aos mesmos.

Estas resinas têm uma excelente solubilidade em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, bem como na maioria dos solventes utilizados na indústria, com excepção da água e dos álcoois. [25]

As resinas hidrocarbónicas conferem ao adesivo uma pegajosidade elevada, aumentam o tempo aberto e o brilho do produto final. Para além disso, aumentam a resistência à fadiga, rasgão e abrasão, actuam como auxiliares de processo, na medida em que facilitam a dispersão, aumentam a flexibilidade, melhoram a incorporação de cargas, aumentam a adesão entre substratos da borracha como o plástico, o metal e a fibra de vidro.

Apresentam uma boa compatibilidade com resinas fenólicas e borracha clorada. São também compatíveis com plastificantes do tipo ftalatos (ftalato de dibutilo- DBP, ftalato de dioctilo- DOP,

ftalato de diisobutilo – DIBP, ...), com parafina clorada e com elastómeros, tais como, NR, SBR e PCP.

As resinas de hidrocarboneto têm um baixíssimo índice de acidez, podendo ser combinadas com grande número de pigmentos sem risco de deterioração ou gelificação dos mesmos. A sua neutralidade confere às películas resistência à água, bases e ácidos diluídos.

Estas resinas, quando associadas a resinas alquílicas, reduzem a viscosidade do adesivo, aumentando o extracto seco, favorecendo a dureza do filme, apresentando melhorias no brilho e na secagem da película. [10]

Podemos ver na figura 7 a estrutura química da resina de hidrocarboneto.

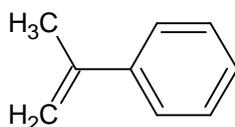


FIGURA 7 – ESTRUTURA QUÍMICA DE UMA RESINA DE HIDROCARBONETO

#### 4.2.2. RESINAS FENÓLICAS

As **resinas fenólicas** são solúveis em solventes orgânicos, nomeadamente em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, em álcoois, em cetonas e em ésteres.

São de rápida secagem, ótima resistência a agentes químicos e à humidade, mas tornam o adesivo muito amarelo, sendo por isso evitadas quando se pretendem adesivos de cores claras.

Possuem excelente resistência à água, ao calor e à abrasão e muito boa solubilidade em solventes fortes. Para além disso, trata-se de uma resina dura. [25]

Na figura 8 apresentam-se estruturas dos fenóis mais utilizados:

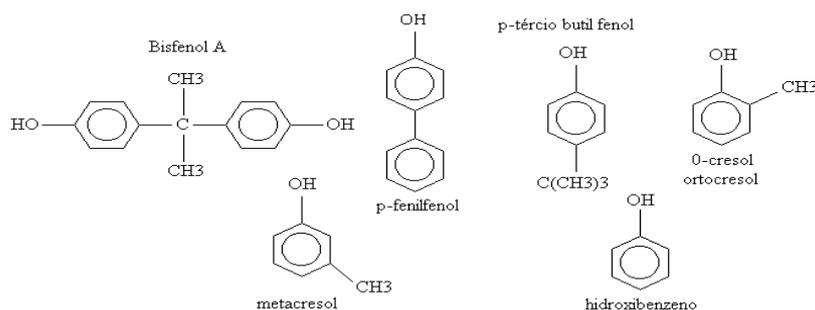


FIGURA 8 – TIPOS DE RESINAS FENÓLICAS [26]

Existem duas variantes das resinas fenólicas que vamos estudar neste trabalho, nomeadamente:

- Resinas Terpeno-Fenólicas
- Resinas Alquil-Fenólicas [10]

#### 4.2.2.1. RESINAS TERPENO-FENÓLICAS

As **resinas terpeno-fenólicas** conferem ao adesivo um aumento do seu tempo aberto. Podemos ver na figura 9 a estrutura química da resina terpeno-fenólica. [27]

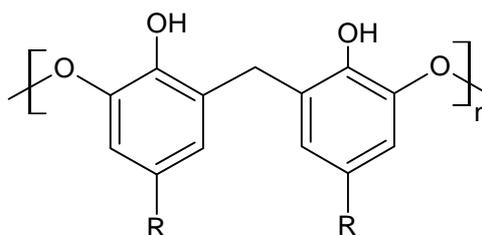


FIGURA 9 – ESTRUTURA QUÍMICA DE UMA RESINA TERPENO-FENÓLICA [26]

#### 4.2.2.2. RESINAS ALQUIL-FENÓLICAS

As **resinas alquil-fenólicas** conferem ao adesivo uma boa força de coesão e boa resistência. Promovem também uma muito boa estabilidade da viscosidade do produto final. Podemos ver na figura 10 a estrutura química da resina alquil-fenólica. [27]

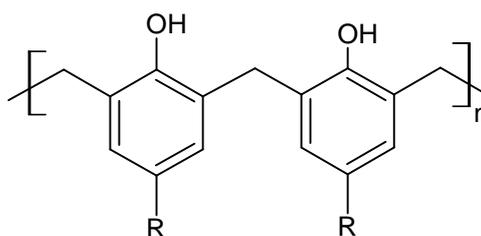


FIGURA 10 – ESTRUTURA QUÍMICA DE UMA RESINA ALQUIL-FENÓLICA

#### 4.2.3. RESINAS DE COLOFÓNIA

As **resinas de colofónia** conferem ao adesivo pegajosidade e uma baixa força de coesão, sendo resinas muito sensíveis à oxidação. [10]

Podemos ver na figura 11 a estrutura química da composição da resina colofónia. Onde temos ácido abiético (15-20 %), ácido neoabiético (15-20 %), ácido levopimárico (30-35 %) e ácido pimárico (16 %)

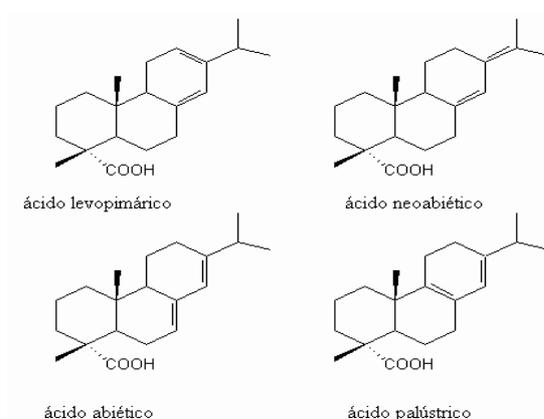


FIGURA 11 – ESTRUTURA QUÍMICA DA RESINA DE COLOFÓNIA

#### 4.2.4. RESINAS DE CUMARONA-INDENO

As **resinas de cumarona-indeno** conferem ao adesivo um aumento da pegajosidade e um aumento na força de coesão e maior elasticidade.

Na figura 12 podemos ver a estrutura química da resina cumarona-indeno. [13]

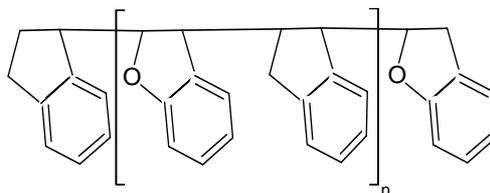


FIGURA 12 – ESTRUTURA QUÍMICA DA RESINA DE CUMARONA-INDENO [28]

#### 4.2.5. RESUMO DAS PROPRIEDADES DAS RESINAS

Na tabela 4 podemos ver um resumo das propriedades gerais das resinas. Estas são as principais características a ter em consideração para o desenvolvimento de novos produtos, de forma a ir ao encontro do que se pretende em termos de comportamento do produto final.

TABELA 4 – PROPRIEDADES GERAIS DAS RESINAS

TIPO	ÍNDICE DE ACIDEZ	FORÇA DE COESÃO	PEGAJ.	TEMPO ABERTO	RESIST. À TEMPERATURA	ELASTIC.	TEMPO DE VIDA
Hidrocarboneto	< 0,1	↓	↓	↑	↑	↓	Longo
Terpeno-Fenólicas	60 – 70	↓	↑	↑	↓	Médio	Curto
Alquil-Fenólicas	--	↑	↓	↓	↑	↓	Curto
Cumarona Indeno	< 0,5	↑	↑	--	↓	↑	Curto
Colofónia	155 – 175	↓	↑	↑	↓	↓	Longo

Cada resina tem um tempo de vida. Tempo esse que, no caso das resinas de hidrocarboneto e de colofónia, é longo, ou seja, ao fim de algum tempo, a sua pegajosidade pode ser reactivada por aquecimento. O mesmo já não acontece com as resinas de tipo fenólica e de cumarona-indeno, visto apresentarem um tempo de vida curto.

Por esta razão, mediante as características pretendidas no produto adesivo, é feita uma combinação de resinas de forma a se poder obter a desempenho desejado.

### 4.3. ADITIVOS

O uso de **aditivos** é necessário para conferir um determinado comportamento do produto ao longo do processo produtivo, por exemplo, para melhorar as propriedades mecânicas, para influenciar a viscosidade e para baixar o preço do produto adesivo.

Vamos analisar os seguintes aditivos:

- Óxido de Zinco,
- Óxido de Magnésio,
- Antioxidante,
- Nitrocelulose,
- Sílica,
- Estabilizadores,
- Ácidos Carboxílicos,
- Plastificantes.

#### 4.3.1. ÓXIDO DE ZINCO

O **óxido de zinco** (ZnO) é um ativador na borracha natural e no SBR, e funciona como agente de cura para a vulcanização do PCP.

Trata-se de um produto que entra numa proporção muito reduzida nas colas, estamos a falar numa percentagem de aproximadamente 5% relativamente ao peso de borracha. [6]

#### 4.3.2. ÓXIDO DE MAGNÉSIO

O **óxido de magnésio** (MgO) é utilizado em adesivos que contenham na sua composição átomos de cloro e comporta-se como um aceitador de cloro, com o intuito de evitar a formação de ácido clorídrico. Deste modo, evita o envelhecimento e a oxidação do adesivo, e consequentemente, evita a degradação das propriedades do adesivo. [6]

### 4.3.3. ANTIOXIDANTE

Os **antioxidantes** são utilizados para evitar ou retardar o envelhecimento dos adesivos. Esse envelhecimento manifesta-se ou pelas variações na dureza, ou pela mudança de coloração, ou pela degradação das propriedades físicas, ou até mesmo pelo aparecimento de fendas após aplicação do adesivo sobre o substrato. [6]

O envelhecimento ocorre em consequência das sucessivas reacções de oxidação na cadeia polimérica. Sendo assim, o oxigénio absorvido ao longo do tempo pode ser responsável pela degradação das macromoléculas manifestada pelo amolecimento em presença de calor ou pelo endurecimento e fragilidade ao frio.

Quando se dá a degradação do polímero, devido ao ataque do oxigénio produzido pela mistura da borracha com as resinas, verifica-se uma diminuição da força de atracção. Tal ataque é reduzido com a adição de um antioxidante. [29]

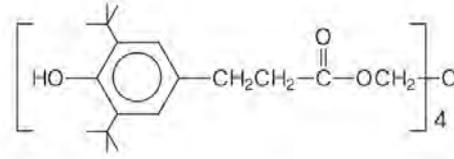
Deste modo, quando num adesivo ocorre a perda da pegajosidade, devem ser considerados os seguintes aspectos:

- O ataque por parte do oxigénio;
- A humidade ambiental.

Os compostos utilizados no sentido de actuarem como antioxidantes são os seguintes:

- Aminas secundárias, diaminas e seus derivados;
- Compostos de quinolina;
- Ditiocarbamatos;
- Alquil-fenóis;
- Ésteres de ácido fosfórico;
- Fenólicos. [10]

Podemos ver na figura 13 a estrutura química do antioxidante, o mais utilizado na indústria de adesivos: antioxidante fenólico.



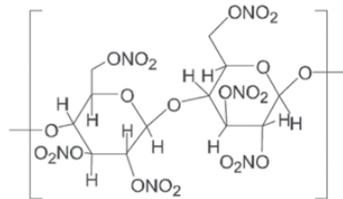
**FIGURA 13** – ESTRUTURA QUÍMICA DO ANTIOXIDANTE: *METANO DE TETRAQUISMETILENO(3,5-DI-T-BUTIL-4-HIDROXIHIDROCINAMATO)* [29]

Deste modo, podemos dizer que os antioxidantes vão inibir ou efectuar uma catálise negativa de auto-oxidação.

#### 4.3.4. NITROCELULOSE

A **nitrocelulose** é uma matéria-prima que permite a aderência em determinadas superfícies, aumentando muito o poder de penetração e diminuindo o tempo de secagem.

Podemos ver na figura 14 a estrutura química do monómero da nitrocelulose.



**FIGURA 14** – ESTRUTURA QUÍMICA DO MONÓMERO DA NITROCELULOSE

Forma filmes de excelente adesão a substratos metálicos e não-metálicos.

Trata-se de uma estrutura linear e fibrosa que é impermeável à água. [30]

#### 4.3.5. SÍLICA

A **sílica** ( $\text{SiO}_2$ ) é resistente a muitos dos reagentes comuns. Além disso, ela pode suportar uma ampla variedade de transformações sob condições severas como por exemplo, temperaturas altas. [31]

A solubilidade, a morfologia e as propriedades de superfície da sílica podem influenciar a sua actividade e desempenho. [32]

As sílicas são materiais que apresentam uma certa dificuldade para serem incorporadas pelos elastômeros devido às suas características ácidas que têm efeito retardante sobre o sistema de cura, motivo pelo qual se costuma paralelamente usar uma base orgânica (glicóis), para eliminar todo o resíduo ácido. [10]

Também se obtêm bons resultados quando, para além da sílica, se usa *carbonato de cálcio* ou *óxido de magnésio*. Usa-se carbonato de cálcio num teor de 5 a 10 partes por cada 100 partes de borracha, ficando o efeito retardante da sílica completamente eliminado.

Quando se deseja obter um produto com elevada deformação, devemos restringir o uso de sílica precipitada, uma vez que ela limita a ocorrência de grandes deformações.

#### 4.3.6. ESTABILIZADORES

Por forma a minimizar as variações das propriedades dos adesivos com o tempo introduzem-se no produtos adesivos **estabilizadores** à luz de UV. [33]

Estas matérias-primas evitam a absorção do adesivo quando o aderente é poroso, e evitam alguma reacção química que induza a degradação do adesivo.

Na figura 15 podemos ver a estrutura química do estabilizador, muito utilizado na indústria de produtos adesivos.

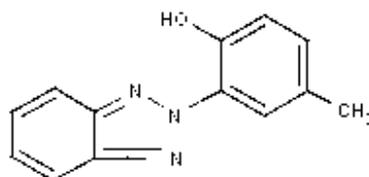


FIGURA 15 – ESTRUTURA QUÍMICA DE UM ESTABILIZADOR: 2-HIDROXI-4-N-OCTILOXIBENZOFENONA [34]

Deste modo, tendo em conta que os elastómeros com ligações insaturadas, tais como NR, SBR, SIS e SBS, sofrem com facilidade degradação por ataque químico das ligações duplas C=C, é introduzido um estabilizador no produto adesivo. [10]

#### 4.3.7. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Alguns adesivos não aderem a superfícies de borracha. Tal adesão torna-se possível quando é adicionado ao adesivo um **ácido carboxílico**. Recorre-se a este aditivo para adesivos de borrachas sintéticas, mas também de borrachas de copolímeros de SBR e de PCP. [10]

Na figura 16 podemos ver a estrutura química do ácido carboxílico mais utilizados na indústria dos adesivos: o ácido fumárico.

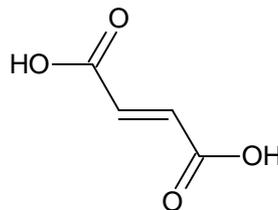


FIGURA 16 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO FUMÁRICO

#### 4.3.8. PLASTIFICANTE

O **plastificante** é um dissolvente orgânico de alto ponto de ebulição que se incorpora num adesivo para aumentar a sua flexibilidade e a facilidade de se adaptar a superfícies com diversas formas geométricas.

A adição de um plastificante pode diminuir consideravelmente a temperatura à qual os polímeros, principalmente os de estrutura linear, apresentam propriedades elásticas.

Se se considerar que o polímero é constituído por agrupamentos moleculares de cadeias lineares de grande longitude unidas por forças dipolares e van der Waals, a adição de um plastificante vai fazer com que as suas moléculas se intercalem com as do polímero aumentando a distância entre as cadeias do polímero, diminuindo deste modo as forças de atracção.

Por outro lado, os plastificantes podem ser considerados como agentes lubrificantes intermoleculares que permitem o deslizamento das moléculas do polímero entre si. [10]

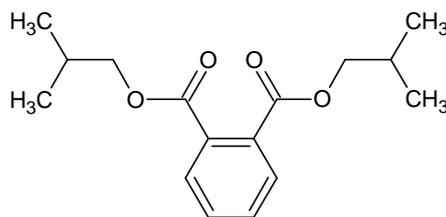
Um plastificante seria perfeito se:

- Se misturasse com todos os polímeros;
- Não fosse inflamável;
- Fosse incolor, inodoro, insensível à água, à luz e aos agentes atmosféricos;
- Fosse quimicamente neutro e não volátil;
- Dissolvesse bem os pigmentos.

Mas, não existe nenhum plastificante que reúna todas estas características, existem sim, alguns que se aproximam do ideal, nomeadamente:

- Ésteres ftálicos e fosfóricos;
- Cetonas;
- Ésteres acéticos e ácidos;
- Ésteres de ácidos polibásicos;
- Acetanilidas;
- Derivados de ureia.

Na figura 17, podemos ver o plastificante actualmente mais utilizado, nomeadamente a estrutura química do ftalato de diisobutilo (DIBP).



**FIGURA 17** – ESTRUTURA QUÍMICA DO PASTIFICANTE: FTALATO DE DIISOBUTILO (DIBP)

O DIBP é um plastificante compatível com a maior parte dos polímeros utilizados na indústria dos adesivos, não é inflamável, é incolor e não é volátil. [13]

Os plastificantes permitem um maior deslizamento, ou por lubrificação superficial, ou por abrandamento das atracções inter-moleculares. Para além disso melhoram a pegajosidade, a força de coesão e baixam a dureza do composto. [8]

O excesso de plastificante no adesivo provoca o afloramento (eflorescência), ou seja, a migração de plastificante para a superfície, formando uma película oleosa.

#### 4.4. SOLVENTES

Os solventes são um dos componentes mais importantes entre os utilizados na produção de adesivos.

A sua adição permite modificar diversas propriedades dos adesivos, tais como:

- Tempo de secagem,
- Preço,
- Características de adesão,
- Viscosidade,
- Teor de sólidos,
- Espalhamento.

Dentro dos solventes para produtos adesivos, é efectuada uma distinção entre dois grupos:

- Dissolventes,
- Diluentes.

**Diluentes**, são líquidos que se adicionam para diminuir o teor de sólidos, diminuindo também a viscosidade e consequentemente influenciam nos tempos de secagem do adesivo, mas que não servem para dissolver os polímeros.

Deste modo, antes de se escolher um diluente, deve-se ter em conta a característica que pretendemos conferir ao adesivo em termos de tempo de secagem, assim como no modo de aplicação. [35]

Alguns diluentes mais utilizados:

- Éter butil glicidilílico;
- Éter alil glicidilílico;
- Éter cresil glicidílico;
- Éter glicidil fenílico;
- Óxido de estireno;
- Nonil fenol;
- Ftalato de dibutilo;
- Ftalato de dioctilo.

**Dissolventes**, são todos os solventes capazes de dissolver os polímeros.

A borracha natural e os elastómeros, assim como as resinas sintéticas, podem dissolver-se em dissolventes orgânicos. Os mais utilizados na indústria dos adesivos são:

- Hidrocarbonetos aromáticos:
  - Tolueno;
  - Xileno.
- Hidrocarbonetos alifáticos:
  - Hexano;
  - Isohexano;
  - Heptano.
- Hidrocarbonetos clorados:
  - Tricloroetileno;
  - Diclorometano.
- Álcoois:
  - Álcool etílico;
  - Álcool isopropílico.
- Cetonas:

- Acetona;
- Metil etil cetona (MEK).
- Ésteres:
  - Acetato de etilo;
  - Acetato de metilo;
  - Acetato de butilo.

Alguns destes solventes, como:

- Cetonas;
- Ésteres;
- Ésteres glicólicos;
- Tolueno;
- Álcool butílico.

Funcionam como diluentes dependendo do tipo de base com que se está a trabalhar. [6]

Por exemplo, considerando o PCP, a acetona funciona como um diluente. No entanto, para o PU, a acetona é um dissolvente. [8]

## **5. METODOLOGIA: ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (I.V.)**

---

---

## 5.1. O INFRAVERMELHO COMO TÉCNICA ANALÍTICA NO CONTROLO DE QUALIDADE

A aplicação da espectroscopia de absorção no infravermelho (I.V.) tem como principal objectivo a identificação de compostos orgânicos.

O I.V. é uma das técnicas mais utilizadas na determinação da composição dos produtos adesivos.

A **espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)** pode ser utilizada para a identificação inequívoca da maioria dos elastómeros e suas misturas através da análise dos espectros obtidos. Algumas composições elastoméricas apresentam características muito similares, sendo os respectivos espectros de FTIR, uma importante ferramenta para a diferenciação e caracterização destes tipos de borracha de entre outros polímeros.

Apesar de existirem outras técnicas instrumentais de análise, tais como espectroscopia de massa e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), a técnica de I.V. tem algumas vantagens por se tratar de um método simples e rápido para a caracterização de diferentes tipos de elastómeros.

A **espectroscopia de infravermelho** é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro electromagnético (entre  $4.000$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ ). [36]

Podemos ver na figura 18 o espectro electromagnético, onde se verifica a identificação das diferentes zonas de radiações electromagnéticas, caracterizadas pelos domínios de comprimento de onda (c.d.o.).

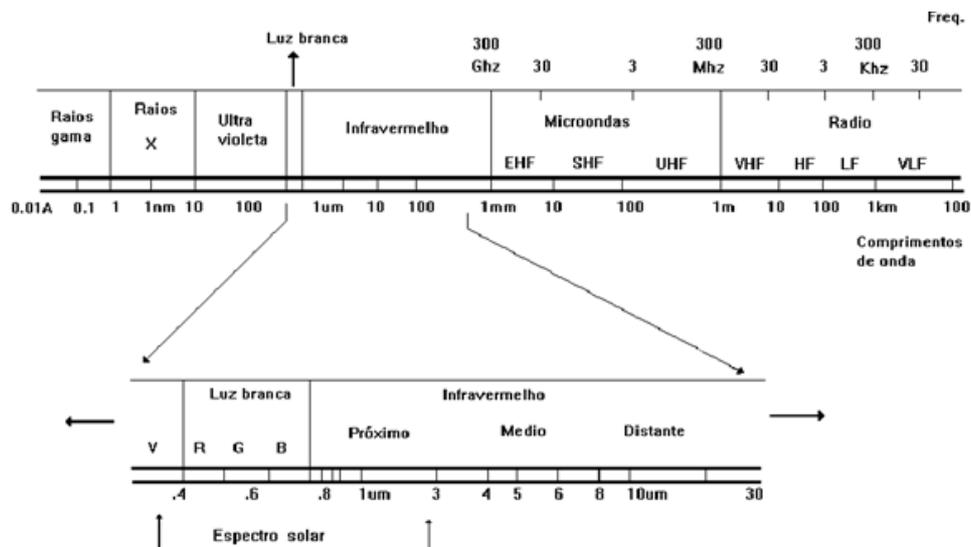


FIGURA 18 – ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO [37]

Na região do I.V. a radiação é absorvida pela molécula orgânica e convertida em vibração molecular, que ao variar no momento dipolar, torna possível a sua visualização no espectro I.V..

Mesmo uma molécula muito simples pode dar um espectro muito complexo. Uma correlação pico a pico é uma excelente evidência para a identidade das amostras.

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. E é precisamente a presença destas bandas características de grupos que permitem ao analista a obtenção da identificação da estrutura.

Pode-se estimar a frequência aproximada da banda pela aplicação da lei de Hooke. Neste caso, os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmónico composto por duas massas ligadas por uma mola. A equação 2, derivada da lei de Hooke, estabelece a relação entre a frequência de oscilação, as massas atómicas e a constante de força de ligação.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{f}{\frac{M_x \cdot M_y}{M_x + M_y}} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$\bar{\nu}$  = número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ );

c = velocidade da luz (cm/s);

f = constante de força da ligação (dins/cm).

$M_x$  e  $M_y$  = massa (g) do átomo x e do átomo y, respectivamente.

O valor de f é de aproximadamente  $5 \times 10^5$  dins/cm, para ligações simples, e de aproximadamente duas e três vezes este valor para ligações duplas e triplas, respectivamente.

A aplicação da fórmula acima referida para o caso da ligação C – H considerando as massas do carbono e do hidrogénio, resulta numa banda de absorção a  $3.019,06 \text{ cm}^{-1}$ . No entanto, as vibrações de deformação axial associadas com os grupos metilo e metileno são geralmente observadas na região  $2.960 - 2.850 \text{ cm}^{-1}$ . Verificamos, deste modo, que o cálculo não é preciso devido a fenómenos que não são considerados na dedução da fórmula, como por

exemplo, a equação 2 não considera as interações entre as vibrações dos átomos em questão e o resto da molécula.

A configuração visual dos espectros de I.V. resulta num gráfico de intensidade em Transmitância (ou absorvência), versus c.d.o (ou frequência). Na verdade, as posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas geralmente em números de onda ( $\bar{\nu}$ ). Estando este relacionado com o c.d.o. ( $\lambda$ ) pela equação:

$$\lambda = 1/\bar{\nu}$$

Equação 3

A espectroscopia no I.V. é uma técnica não destrutiva, precisa e rápida. É muito utilizada na identificação e investigação das mudanças nas propriedades químicas dos materiais orgânicos e análises de misturas complexas. Daí ser uma técnica que se adequa para o controlo de qualidade de um produto adesivo ou da matéria-prima. [38] [39]

## 5.2. INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A **Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)** é uma técnica de análise para colher o espectro I.V. mais rapidamente. Em vez dos dados serem recolhidos variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz I.V. (com todos os c.d.o. da faixa usada) é guiada através de um interferómetro.

Depois de passar pela amostra o sinal medido é no interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier inversa no sinal obtém-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional.

Os espectrofotómetros FTIR são mais baratos do que os convencionais porque é mais simples construir um interferómetro do que um monocromador. Tem ainda como vantagem adicional a medida de um único espectro, sendo bem mais rápida nessa técnica porque as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se faça múltiplas leituras de uma mesma amostra e se tire a média delas, aumentando assim a fiabilidade da análise. Devido às suas várias vantagens, virtualmente todos os espectrofotómetros de infravermelho modernos são de FTIR. [40]

### **5.3. INSTRUMENTAÇÃO**

Todos os espectrofotômetros contêm como componentes a fonte de radiação (fonte I.V.), um sistema de espelhos, um interferómetro, um detector e um sistema de amplificação e de leitura ou registo.

### **5.4. TÉCNICA ESPECTROSCÓPICA POR TRANSMISSÃO**

Para a elaboração deste trabalho foi utilizada a técnica espectroscópica por transmissão.

Basicamente consiste na passagem do feixe de I.V. através da amostra.

Para além da identificação dos grupos funcionais esta técnica permite quantificar a composição da amostra. Esta última vantagem não é útil para a elaboração deste trabalho, mas poderá ser considerado em trabalhos futuros, num análise quantitativa dos constituintes presentes nos produtos adesivos.

Na espectroscopia por transmissão consegue-se uma melhor identificação quando são manuseadas amostras de baixa viscosidade, sendo desejável trabalhar com filmes de amostras finos, melhorando a eficácia da passagem do feixe I.V. através da amostra, obtendo-se uma melhor resolução do espectro.

Uma desvantagem na aplicabilidade desta técnica a ter em conta é quando o filme da amostra que pretendemos analisar é opaco. Neste caso, não será possível a utilização desta técnica. [38] [39]

## **5.5. ANÁLISE FUNCIONAL POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO**

Não existem regras rígidas para a interpretação de um espectro de I.V..

Todavia, deve-se ter em conta certos requisitos:

- O espectro deve ser obtido com uma boa resolução de modo a que as bandas de absorção apresentem intensidades razoáveis;

- O espectrofotómetro deve ser calibrado com padrões, de forma que as bandas observadas estejam colocadas em suas frequências ou c.d.o. próprios. As calibrações são consideradas razoáveis quando são feitas com padrões como o poliestireno.

Em espectrometria do I.V., quando numa molécula um átomo entra em vibração, todos os outros átomos vibram com a mesma frequência mas com amplitudes diferentes, dependendo da sua massa e modo de vibração.

É precisamente com base nas frequências de grupo que se faz a análise funcional no I.V.. [38] [40] [42]

De um modo muito genérico, quando começamos uma análise de um espectro, começamos por ter em conta a gama espectral dos principais grupos referidos na figura 19. [42]

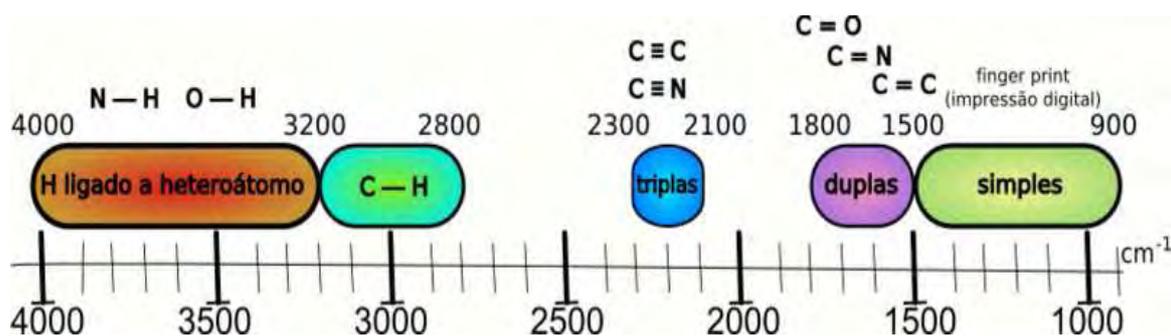


FIGURA 19 – GAMA ESPECTRAL DE ALGUNS GRUPOS FUNCIONAIS NO IV [43] [44]]

Após estas considerações gerais, importa discutir as principais bandas características dos compostos que estão a ser tratados neste trabalho.

Podemos ver na seguinte tabela (tabela 5), números de onda para as bandas de absorção que podemos tomar como referência. Vejamos então as principais faixas de absorção já encontradas em trabalhos anteriores, dos possíveis constituintes que vão ser analisados para o desenvolvimento deste trabalho.

TABELA 5 – VALORES DE ABSORÇÃO DE REFERÊNCIA DE ALGUNS COMPOSTOS

COMPOSTO	TIPO DE LIGAÇÃO	NÚMERO DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )
NR	v (C-H)	1376 , 1449
	C=CH <sub>2</sub>	885
SIS	CH <sub>3</sub>	1.365
PU	NCO	2.270
	CONH	1.540 – 1.550
	CH <sub>3</sub>	2.950 1.370
	C-N	1.310
	v (N-H)	3.150 – 3.600

COMPOSTO	TIPO DE LIGAÇÃO	NÚMERO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )
PU	C=O (Aminas I)	1.600 – 1.760
	v(C-O) uretano	1.081
	δ(N-H) + v(C-N)	1.227
	v (C-H)	2.800 – 3.000
	δ(N-H) + v(C-N) + v(C-C)	1.540
	δ(N-H)	1.522
	v (C-O)	1.250 – 1.298
	v(C-N)	1.292 – 1.226
Resina Fenólica Modificada	O-H	3.000 – 3.600
	C=O	1.680 – 1710
	v (C-O)	1.110 – 1.236
	v (C-H)	2.857 – 2.923
	Anel aromático	1.626
Sílica	Si-C	1.230
	Si – O – Si	794 – 1.104
	Si – OH	1.119 , 1.066 , 963 , 948
	OH	3.000 – 3.800
	Etanol	2.900 – 2.929
SBR	Fenil	699 – 1.450

COMPOSTO	TIPO DE LIGAÇÃO	NÚMERO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )	
SBR	C=C (polibutadieno)	910 968 730	
	v (C-H)	2.855 , 2.936	
	Vinil	968 , 992 , 1.630	
	1,4 – trans butadieno	960	
	1,2 – butadieno	911	
	1,4 – cis butadieno	760	
	Estireno	700	
Resina Hidrocarboneto	v (C-H)	2.950 2.930 2.870	
	C-C	1.605	
	δ(C-H)	1.455 1.085 1.030 730 695	
	δ(C-O) + δ(C-H)	1.370	
	C=C	970	
	Resina colofónia	v (C-H)	2.930 2.870
		C=O	1.735 1.240
C=C		3.030 1.600	
δ(C-H)		1.460 1.385	
δ(C=C)		730	

COMPOSTO	TIPO DE LIGAÇÃO	NÚMERO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )
PCP	C=C	3.025
		1.665
	ν (C-H)	2.914
		2.859
	δ(C-H)	1.440
δ(C=C)	769	
	677	
C-Cl	825	

Estes valores foram retirados de estudos publicados nos artigos [31] e [45 - 73].

Para além dos valores de referência conhecidos e dos valores já encontrados em estudos anteriormente realizados, podemos ainda estimar valores das frequências aproximadas das deformações axiais pela aplicação da lei de Hooke (equação 2).

Tendo em conta algumas ligações entre átomos que vamos encontrar no decorrer deste trabalho, aplicando a expressão da derivada da lei de Hooke, obtemos os números de onda referidos na tabela 6.

TABELA 6 – VALORES DE ABSORÇÃO ESTIMADOS PARA ALGUMAS LIGAÇÕES

TIPO DE LIGAÇÃO	NÚMERO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )
Zn – O	812,03
Si – O	911,89
Mg – O	937,27
C – Cl	971,99
N – N	1100,11
C – O	1111,51
N – C	1144,91
C – C	1188,01
Si = O	1289,61
C = O	1571,91
N = N	1619,14
C = C	1680,10
O – H	2989,78
N – H	3002,36
C – H	3019,06

Contudo, há que ter em conta que existem interações entre as vibrações, fazendo com que na prática o número de onda das absorções não atinjam os valores calculados. Podendo, portanto, apenas funcionar como uma orientação na interpretação de espectros.

## **6. MATERIAIS E MÉTODOS**

---

---

## **6.1. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES**

### **6.1.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS**

Para a preparação das amostras, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Misturador de Reactores da Tecmec – Sírio Polares, como pode ver-se na figura 20.

Reactores de capacidade 1Lt, de motor IP 54, operando com uma voltagem de 220/240V, à frequência de 50/60Hz e 0,75kW.



**FIGURA 20 – REACTOR Sírio Polaris**

Com o auxílio de:

- Hélices da Tecmec – Stirring Lid, como pode ver-se na figura 21.



**FIGURA 21 – HÉLICE STIRRING LID**

- Espátulas,
- Balança Chyo Balance Corp, de capacidade 3.100 g, com 0,001g legível,
- Frascos de amostras.

Para a leitura da viscosidade, tempo aberto, teor de sólidos e densidade dos produtos adesivos, foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- Cápsulas de metal, como pode ver-se na figura 22



**FIGURA 22 – CÁPSULA DE METAL.**

- Viscosímetro Brookfield RVDV II+ (com 6 agulhas), como pode ver-se na figura 23 de unidade centipoise (cPs) ou miliPascal segundo (mPa.s)

$$1 \text{ cPs} = 1 \text{ mPa.s}$$



**FIGURA 23 – VISCOSÍMETRO DA BROOKFIELD, RVDV II+ COM 6 AGULHAS**

- Picnómetro de metal, como pode ver-se na figura 24



**FIGURA 24** – PICNÓMETRO DE METAL

- Estufa,
- Termómetro,
- Folhas de kraft,
- Placas revestidas com teflon,
- Filmógrafo, como pode ver-se na figura 25



**FIGURA 25** – FILMÓGRAFO DE BANDA LARGA

- Banho termostático.

Para a obtenção dos espectros, foi utilizado o seguinte equipamento:

- Espectrofotómetro de Infravermelho – Perkin-Elmer, Spectrum 1000 FTIR spectrometer, como pode ver-se na figura 26



FIGURA 26 – ESPECTROFOTOMETRO I.V. – FTIR

Spectrum 1000 tem na sua constituição:

- Fonte de radiação MIR,
- Feixe duplo,
- Interferómetro Bi-direccional,
- Detector LiTaO<sub>3</sub>.

### 6.1.2. MATÉRIAS-PRIMAS

Cada matéria-prima, como podemos ver na tabela 7, possui uma designação *Chemical Abstracts Service* (CAS), sendo referenciado o nome químico, o nome comercial e o respectivo fornecedor. Possui também uma especificação técnica, onde consta a composição química e os valores das propriedades consideradas relevantes para a selecção dessa matéria-prima. Podemos ver um resumo da especificação técnica e da classificação de segurança das matérias-primas no anexo II.

TABELA 7– MATÉRIAS-PRIMAS

NOME QUÍMICO	CAS	NOME COMERCIAL	FORNECEDOR
Poli (2-cloro-1,3-butadieno)	9010-98-4	Neoprene AD-10	DuPont Performance Elastomers, S.A.
Poli (2-cloro-1,3-butadieno)	9010-98-4	Neoprene AD-30	DuPont Performance Elastomers, S.A.
Poli (2-cloro-1,3-butadieno)	9010-98-4	Neoprene WHVA	DuPont Performance Elastomers, S.A.
Poliuretano Termoplástico	9009-54-5	Pearlstick 45-50/18	Merquinsa Químicos, S.L.
Poliuretano Termoplástico	9009-54-5	Pearlstick 45-80/16	Merquinsa Químicos, S.L.
Poliuretano Termoplástico	9009-54-5	Pearlstick 46-10/06	Merquinsa Químicos, S.L.
Poliuretano Termoplástico	9009-54-5	Pearlstick 46-73/15	Merquinsa Químicos, S.L.
Estireno-Butadieno		SBR 1502	SBR
Estireno-Isopreno-Estireno	25038-32-8	Kraton D 1161 NS	Kraton Polymers, US, LLC
Estireno-Butadieno-Estireno	9003-55-8	Kraton D 1102 NS	Kraton Polymers, US, LLC
Cis-1,4-poliisopreno	9003-31-0	Air Dried	Silva & Salgado
Resina hidrocarboneto	71302-83-5	Norsolene 9090	Cray Valley
Resina terpeno-fenólica	68648-57-7	Durez 12603	Durez Corporation
Resina colofónia	8050-09-7	Colofónia WW	Resimonte
Coumarona indeno	63393-69-5	Novares C-100	Rutgers Chemicals, AG
Resina alquil fenólica		Polytone AP 110	Polyols & Polymers
Metano de Tetrakismetileno (3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamate)	6683-19-8	Anox 20	Great Lakes Chemical Corporation
Óxido de zinco	1314-13-2	Óxido de Zinco Activo	Quimidroga
Óxido de magnésio	1309-48-4	Maglite DE	Quiminova
Dióxido de Silício amorfo	112945-52-5	Wacker HDK N 20	Wacker-Chemie, GmbH
Nitrocelulose	9004-70-0	Nitrocelulose H 34	Focor
2-Hidroxi-4 n-octiloxibenzofenona	2440-22-4	Tinuvin B 75	Safic
Ácido fumárico	110-17-8	Ácido Fumárico	Quimidroga
Ftalato de diisobutilo	84-69-5	DIBP	SPD
Acetona	67-64-1	Acetona	Cepsa Química, S.A.
Tolueno	108-88-3	Tolueno	Cepsa
Hexano	64742-49-0	Hexano	Cepsa

## 6.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras:

A. Para a análise da variação do tempo aberto em função da concentração de resina, foi diluída a borracha de PCP em 50% de tolueno. Diluiu-se também separadamente cada tipo de resina em 50% em tolueno.

Adicionou-se resina à solução de borracha nas proporções de 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de. De seguida foram medidos os respectivos tempos abertos.

B. Para a análise das características que as matérias-primas conferem ao produto adesivo, foram elaboradas amostras com a composição constante nas tabelas 8, 9, 10 e 11. Estas amostras foram seguidamente analisadas por infravermelho, tendo-se determinado a sua viscosidade, densidade, teor de sólidos e tempo aberto.

TABELA 8 – AMOSTRAS DE BORRACHA DISSOLVIDAS

MATÉRIA-PRIMA	MASSA (EM GRAMAS)						
	1	2	3	4	5	6	7
Neoprene AD-10	60						
Neoprene AD-30		60					
Neoprene WHVA			60				
Pearlstick 45-50/18				60			
Pearlstick 45-80/16					60		
Pearlstick 46-10/06						60	
Pearlstick 46-73/15							60
Tolueno	240	240	240				
Acetona				240	240	240	240
<b>TOTAL</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>

TABELA 9 – AMOSTRAS DE BORRACHA DISSOLVIDAS COM E SEM RESINA

MATÉRIA-PRIMA	MASSA (EM GRAMAS)						
	8	9	10	11	12	13	14
Neoprene WHVA					45	45	45
SBR 1502	60						
Kraton D 1161 NS		60					
Kraton D 1102 CS			60				
Air Dried				60			
Norsolene 9090					15		
Durez 12603						15	
Colofónia WW							15
Tolueno					240	240	240
Hexano	240	240	240	240			
<b>TOTAL</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>

TABELA 10 – AMOSTRAS DE BORRACHA DISSOLVIDA COM RESINA E/OU ADITIVOS

MATÉRIA-PRIMA	MASSA (EM GRAMAS)						
	15	16	17	18	19	20	21
Neoprene WHVA	45	45	59,7	57	57,6	45	42,9
Norsolene 9090						13,2	
Durez 12603							13,2
Novares C-100	15						
Polytone AP 110		15					
Anox 20			0,3				
Óxido de Zinco				3			2,1
Maglite DE					2,4	1,8	1,8
Tolueno	240	240	240	240	240	240	240
<b>TOTAL</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>

TABELA 11 – AMOSTRAS DE BORRACHA DISSOLVIDA COM ADITIVOS

MATÉRIA-PRIMA	MASSA (EM GRAMAS)				
	22	23	24	25	26
Pearlstick 45-50/18	54	54	57	57	54
Wacker HDK N20	6				
Nitrocelulose H 34		6			
Tinuvin B 75			3		
Ácido Fumárico				3	
DIBP					6
Acetona	240	240	240	240	240
<b>TOTAL</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>

Pesaram-se as matérias-primas (em gramas, g) e, com o auxílio de reactores e respectivas hélices, dissolveram-se os compostos, obtendo-se as amostras que pretendemos analisar.

As misturas foram preparadas à temperatura ambiente.

Depois das amostras terem sido preparadas, foram retiradas dos reactores e identificadas numericamente.

Sobre uma placa revestida com teflon, aplicou-se para cada amostra um filme utilizando um filmógrafo de banda estreita, como podemos ver na figura 27, e deixou-se secar no laboratório climatizado. Após 24 horas, foi destacado o filme e traçaram-se os respectivos espectros com o auxílio do espectrofotómetro de I.V..

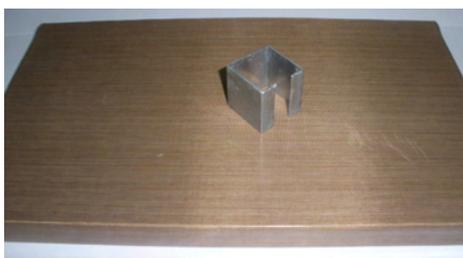


FIGURA 27 – FILMÓGRAFO DE BANDA ESTREITA

### **6.3. MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ADESIVO**

#### **6.3.1. VISCOSIDADE**

Inicialmente as amostras tiveram de ser estabilizadas num banho termostático a 20°C. De seguida, seleccionaram-se as agulhas e no viscosímetro a velocidade de 20rpm. Para cada amostra, introduziu-se a respectiva agulha num copo com a amostra (com alguma inclinação, de modo a evitar a formação de bolhas de ar por baixo da agulha) e mergulhou-se até à ranhura de referência presente na agulha, tendo-se seguido a leitura da viscosidade. [2]

#### **6.3.2. TEOR DE SÓLIDOS**

O teor de sólidos foi determinado tendo-se pesado 1,0 a 2,0 g de produto adesivo em cápsulas de metal previamente secas. De seguida, as cápsulas contendo as amostras foram colocadas na estufa a 105°C durante uma hora. Após a secagem da amostra, foi esperado o tempo suficiente para que as cápsulas atingissem a temperatura ambiente. Por fim, as cápsulas contendo as amostras foram pesadas. O teor de sólidos foi determinado pela *Equação 1*. [3]

$$TS(\%) = \frac{B - A}{C} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

A – peso, em gramas, da cápsula de metal vazia

B – peso, em gramas, da cápsula de metal com a amostra seca

C – peso, em gramas, da amostra

TS (%) – Teor de sólidos, em percentagem.

### **6.3.3. MASSA VOLÚMICA**

A densidade do produto adesivo foi determinada enchendo-se o picnómetro até sair amostra pelo orifício superior da tampa, onde posteriormente foi limpo o excesso.

Procede-se então à pesagem da amostra.

O valor obtido, expresso em gramas, dá-nos a densidade, visto que a capacidade do picnómetro é de 1 cm<sup>3</sup>. [4]

### **6.3.4. TEMPO ABERTO**

Em condições padrão (T = 23°C, %Hr = 50%), aplicou-se um filme de adesivo, com o auxílio de um filmógrafo de banda larga (figura 26), numa folha de kraft de espessura de 100 µm aproximadamente, fazendo este deslizar sobre a folha para se obter um filme homogéneo e uniforme.

Assim que o filme foi aplicado iniciou-se a contagem do tempo. Anota-se de imediato a hora num canto da folha. Ao fim de 5 minutos dobrou-se a folha de kraft e pressionou-se com um rolo de forma a aumentar a adesão, depois tenta-se separar o papel. Se o papel rasgar, repete-se o procedimento em intervalos de 5 minutos até fazer um total de 30 minutos. A partir dos 30 minutos repete-se o procedimento em intervalos de 30 minutos. Tal procedimento deve ter tido em conta até o adesivo perder a pegajosidade, visto ser indicativo de que o adesivo estava seco.

Anotar no extremo inferior da tira a hora de colagem de cada tira. Quando a tira de papel não colar, atinge-se o limite de tempo aberto da cola. O valor de tempo aberto a registar é o valor imediatamente anterior, quando ainda se verificava aderência do filme da cola. [74]

## **6.4. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS I.V.**

Para identificar as vibrações atómicas e moleculares dos grupos funcionais, foi utilizada a espectroscopia de I.V. com transformada de Fourier.

A técnica utilizada teve como objectivo permitir a determinação de alguns grupos funcionais característicos dos constituintes de uma cola à base de solventes.

Para a obtenção dos espectros, foram efectuados filmes da solução das amostras.

Esses filmes são colocados na janela do espectrofotómetro (figura 28) como está ilustrado na figura 29.

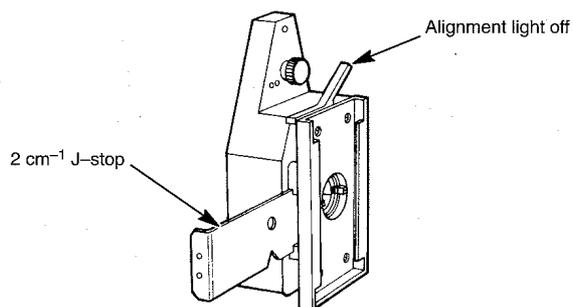


FIGURA 28 – JANELA DO ESPECTROFOTOMETRO I.V. – FTIR [45]



FIGURA 29 – JANELA DO ESPECTROFOTOMETRO I.V. – FTIR COM A AMOSTRA

Cada amostra foi sujeita a 6 varrimentos, a uma velocidade de 0,3 cm/s e com uma resolução de  $4 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

## **7. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

---

Vejamos agora as características que as matérias-primas conferem ao produto final.

Na tabela 12, podemos ver os resultados obtidos nos ensaios das amostras B (tabela 8 à 11) quanto à viscosidade, teor de sólidos, densidade e tempo aberto para cada amostra.

**TABELA 12 – RESULTADOS DA VISCOSIDADE, TEOR DE SÓLIDOS, DENSIDADE E TEMPO ABERTO DOS ENSAIOS.**

AMOSTRAS	COMPOSIÇÃO	VISCOSIDADE (cP) A 20°C	TEOR DE SÓLIDOS (%)	DENSIDADE	TEMPO ABERTO (h)
1	PCP	11.100	20,1	0,926	2,00
2	PCP	43.750	20,9	0,928	2,00
3	PCP	34.950	19,3	0,914	4,00
4	PU	240	8,4	0,812	0,12
5	PU	6.250	20,8	0,848	0,67
6	PU	1.950	20,9	0,845	0,17
7	PU	370	13,1	0,824	0,17
8	SBR	4.960	21,4	0,706	0,33
9	SIS	9.610	10,1	0,676	0,33
10	SBS	150	14,2	0,742	0,17
11	NR	4.880	10,7	0,680	24,00
12	PCP + resina de Hidrocarboneto	10.040	20,4	0,916	24,00
13	PCP + resina Terpeno Fenolica	9.910	20,5	0,914	24,00
14	PCP + resina Colofónia	9.560	20,7	0,916	24,00
15	PCP + resina Cumarona-Indeno	700	12,1	0,892	3,40
16	PCP + resina Alquil-Fenolica	750	12,9	0,892	1,00
17	PCP + Antioxidante	3.600	13,1	0,896	4,00
18	PCP + ZnO	1.850	12,9	0,895	1,00
19	PCP + MgO	3.280	13	0,898	1,00
20	PCP+resina de Hidrocarboneto + MgO	850	14,5	0,900	4,00
21	PCP+resina de Hidrocarboneto +ZnO+MgO	920	14,4	0,900	1,00
22	PU + Sílica	520	11,2	0,824	0,17
23	PU + Nitrocelulose	280	10,3	0,820	0,17
24	PU + Estabilizante	730	12,9	0,830	0,17
25	PU + Acido Fumárico	810	13,6	0,834	0,17
26	PU + Plastificante	2.350	17,7	0,840	0,17

Analisando as borrachas, os adesivos de borracha natural são, de todos os estudados, os que apresentam maior tempo aberto, seguindo-se-lhes os de PCP, e com tempos abertos mais baixos os de SBR, SIS, SBS e PU.

De entre os adesivos do mesmo tipo de borracha, notam-se alguma variação do tempo aberto, tal deve-se à variação da velocidade de cristalização (ver variação das velocidades de cristalização no Anexo I).

Comparando os três PCP's utilizados neste trabalho, verificamos que o Neoprene WHVA é o que confere um tempo aberto mais alto, pois é o PCP que apresenta uma velocidade de cristalização média.

Para o PU, o Pearlstick 45-50/18, que tem uma velocidade de cristalização extremamente rápida, é aquele que confere ao adesivo um tempo aberto mais baixo, verificando-se então um aumento do tempo aberto com a diminuição da velocidade de cristalização como se observou na borracha de PCP.

A tabela 12 mostra ainda o efeito que provoca no tempo aberto a adição de 5% de algumas resinas na borracha de PCP.

A adição de resinas de hidrocarboneto, terpeno fenólica e colofónia provocou um aumento no tempo aberto, muito significativo (passou as 4h da borracha de PCP para 24h), mas já a adição de alquil-fenólica fez diminuir o tempo aberto de 4 para 1h e a resina de cumarona-indeno fez diminuir o tempo aberto de 4 para 3h25.

Importa verificar o efeito da quantidade adicionada de resina na variação do tempo aberto.

Na tabela 13, apresenta-se o tempo aberto para as amostras A: borrachas de PCP com diversas proporções de algumas resinas.

**TABELA 13 – VARIAÇÃO DO TEMPO ABERTO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DAS RESINAS**

Concentração Amostras	TEMPO ABERTO (em horas)					
	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %
Hidrocarboneto	24	24	24	24	24	24
Terpeno-Fenólica	24	24	24	24	0,33	0,33
Alquil-Fenólica	1,5	1,5	1	1	1	1
Colofónia	24	24	24	24	24	24
Cumarona-Indeno	3,4	1	1	1	1	1

Verifica-se que, dependendo do tipo de resina e da quantidade adicionada ao PCP, pode-se ver ou não a influência no tempo aberto do produto final.

Podemos ver no gráfico 1 a variação do tempo aberto em função da concentração da resina de hidrocarboneto. E no gráfico 2 a variação do tempo aberto em função da concentração da resina de colofónia.

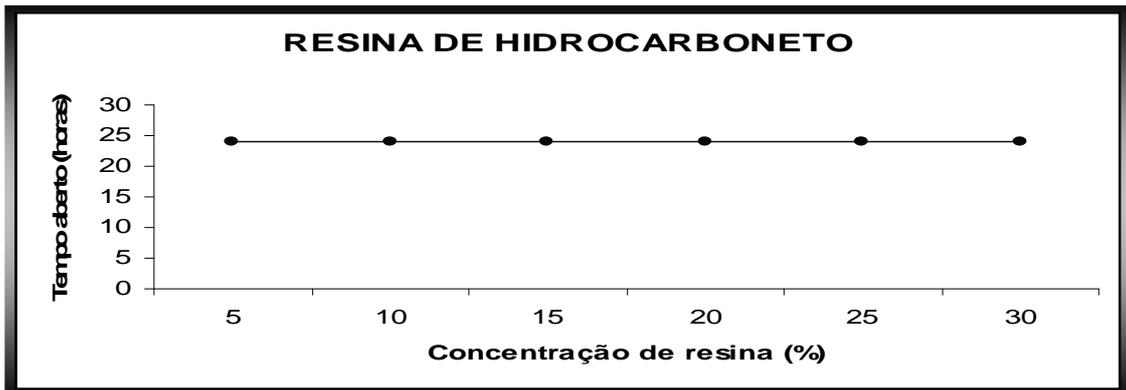


GRÁFICO 1 – VARIAÇÃO DO TEMPO ABERTO DE UM ADESIVO DE PCP EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA RESINA DE HIDROCARBONETO.

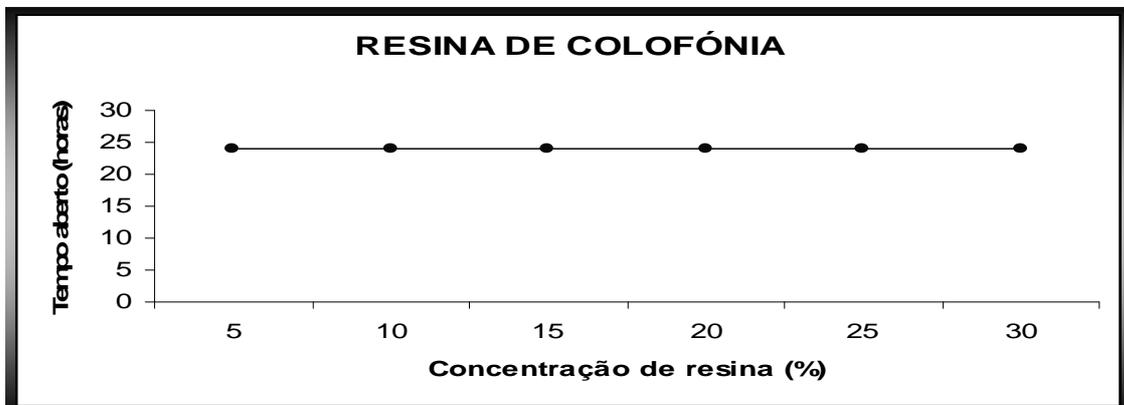


GRÁFICO 2 – VARIAÇÃO DO TEMPO ABERTO DE UM ADESIVO DE PCP EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA RESINA DE COLOFÓNIA.

Verificamos, portanto, que no que se refere às resinas de colofónia e de hidrocarboneto, estas conferem aos adesivos um tempo aberto constante independentemente da concentração que é adicionada.

Contudo, como se pode inferir da tabela 13, as resinas fenólicas e de cumarona-indeno determinam diferentes tempos abertos ao adesivo consoante a sua concentração aplicada.

No gráfico 3 podemos ver a variação do tempo aberto em função da concentração da resina terpeno-fenólica.

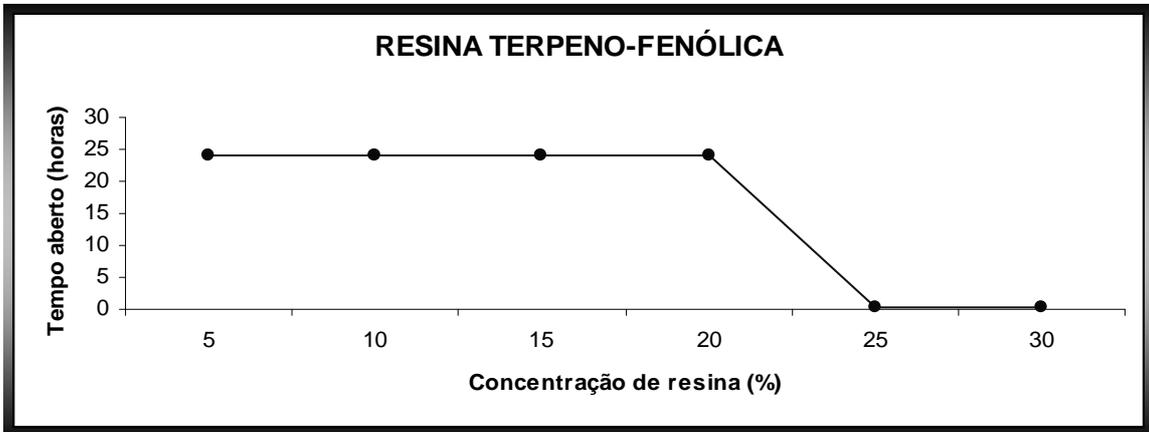


GRÁFICO 3 – VARIAÇÃO DO TEMPO ABERTO DE UM ADESIVO DE PCP EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA RESINA TERPENO-FENÓLICA.

Pode concluir-se que podemos utilizar numa formulação de base PCP com adição de resina terpeno fenólica até 20% para obtermos o máximo de tempo aberto que esta promove ao adesivo, isto é, 24 horas. Com concentrações de resina superiores a 20% o tempo aberto passa para 30 minutos.

Podemos ver no gráfico 4 a variação do tempo aberto em função da concentração da resina alquil-fenólica.

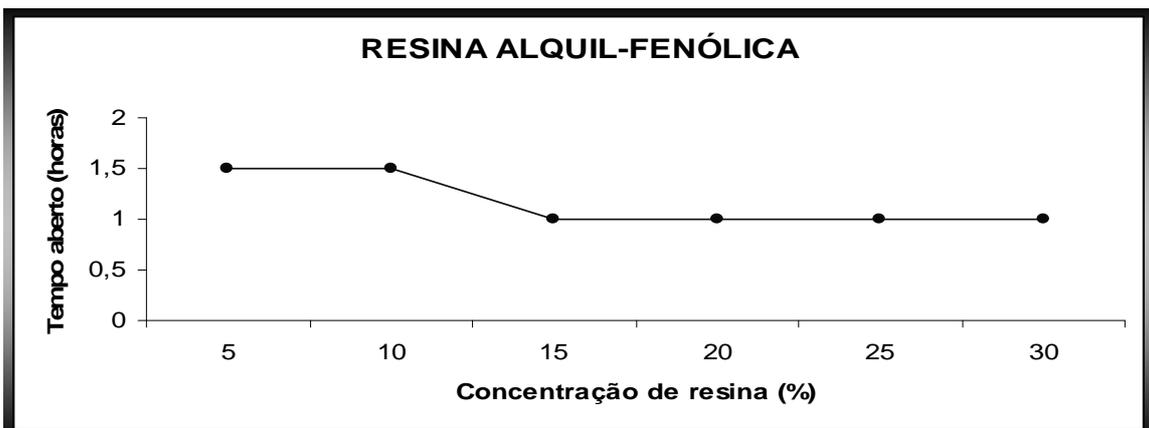
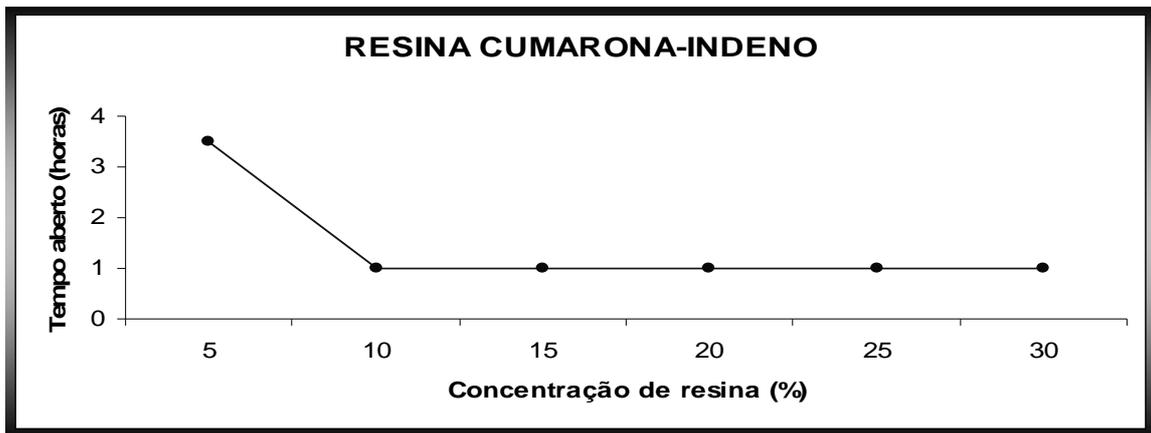


GRÁFICO 4 – VARIAÇÃO DO TEMPO ABERTO DE UM ADESIVO DE PCP EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA RESINA ALQUIL-FENÓLICA.

A resina alquil-fenólica, apresenta para concentrações entre 5 a 10% um tempo aberto de 1h30, que decresce a partir dos 15% para 1h.

No gráfico 5 podemos ver-se a variação do tempo aberto em função da concentração da resina de cumarona-indeno.



**GRÁFICO 5** – VARIAÇÃO DO TEMPO ABERTO DE UM ADESIVO DE PCP EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA RESINA DE CUMARONA-INDENO.

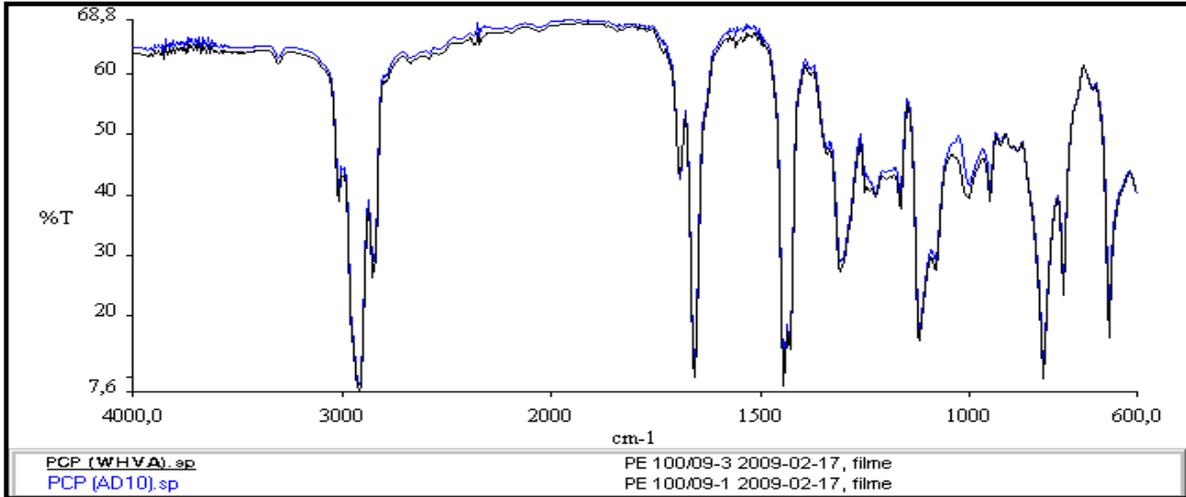
Adicionando até 5% de resina cumarona-indeno conseguimos obter o tempo aberto máximo. Todavia, a partir de um concentração superior a 10% desta resina o tempo aberto diminui significativamente, passando de 3h30 para 1 hora.

Da análise da tabela 12 pode ainda concluir-se que a adição de antioxidantes, nitrocelulose, estabilizantes, ácido fumárico e plastificantes não influenciam no tempo aberto do adesivo. Já os óxidos de zinco e de magnésio fizeram diminuir o tempo aberto. Esta é uma das razões por que estes aditivos se utilizam em pequenas quantidades, apenas o necessário para estabilizar o PCP, até porque em excesso provocam o aparecimento de depósito no produto final.

Uma vez que a composição do adesivo tem grande importância no seu desempenho, importa identificar sem margem para dúvidas qualquer composto a usar na sua composição, com a finalidade de controlar as matérias-primas que vão ser utilizadas, mas também conseguir identificar os componentes de um adesivo, com vista a responder a não conformidades internas ou a possíveis reclamações por parte dos clientes.

Os espectros de I.V. das amostras encontram-se no anexo II. Apresentar-se-ão neste capítulo apenas alguns espectros, na medida em que serão importantes para a discussão e identificação das bandas mais importantes para o controlo das matérias-primas.

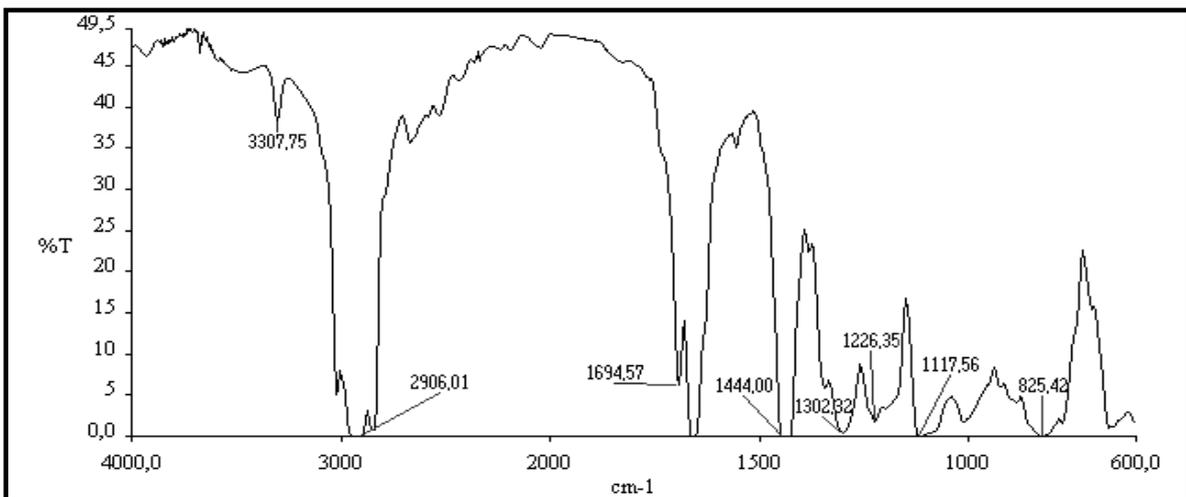
Na figura 30 pode ver-se a sobreposição das bandas do PCP com velocidades de cristalização alta e média.



**FIGURA 30** – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) [ESPECTRO 3] COM O DO POLICLOROPRENO (AD-10) [ESPECTRO 1].

Verifica-se que a diferença na velocidade de cristalização não produz variações nos espectros, pois as bandas de absorção são comuns.

Na figura 31 podemos ver o espectro da borracha de PCP (AD-30) de alta viscosidade. Verificamos que a variação da viscosidade influencia a resolução das bandas de absorção. Ou seja, quanto menor a viscosidade, melhor é a resolução das bandas.



**FIGURA 31** – ESPECTRO DO POLICLOROPRENO (AD-30)

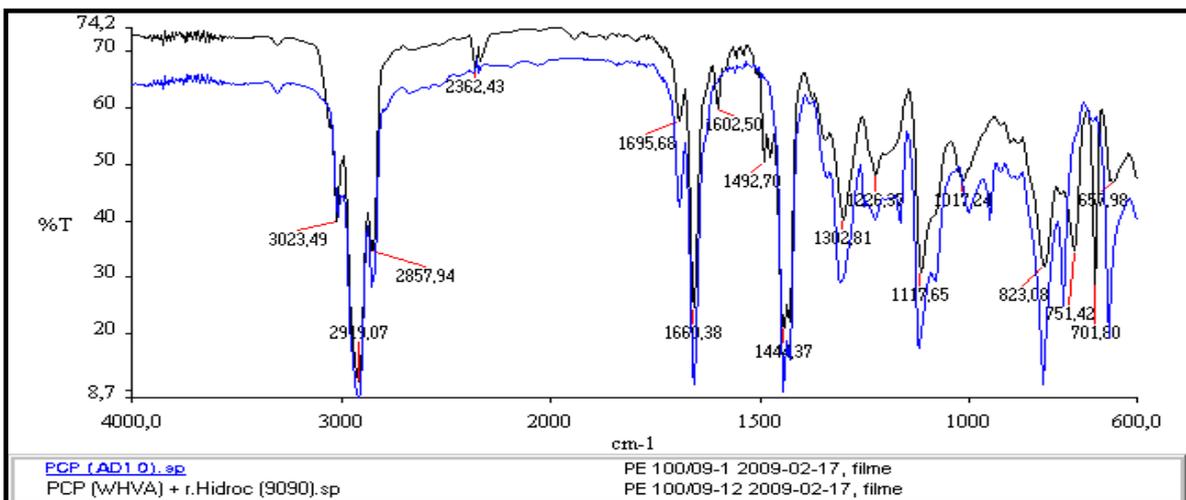
Pode concluir-se que independentemente da sua velocidade de cristalização e viscosidade, a borracha de PCP é identificada pela presença de 1 659,77, 1 446,93 e 825,99  $\text{cm}^{-1}$ .

Observando os espectros de PU, NR, SBS, SBR e SIS, no anexo II, podemos dizer que o PU é caracterizado pelas bandas a 3 436,12, 3 346,45 e 1 731,92  $\text{cm}^{-1}$ , a borracha NR pelas bandas a 3 080,00 e 1 376,06  $\text{cm}^{-1}$ , a borracha SIS pela banda a 1 450,00  $\text{cm}^{-1}$  e o SBS por apresentar bandas a 3 062,54, 1 703,00, 1 639,55, 1 493,98, 1 450,00 e a 911,50  $\text{cm}^{-1}$ .

Já a borracha SBR apresenta para além das mesmas bandas de absorção que a borracha SBS uma banda adicional a 1 703  $\text{cm}^{-1}$ .

Passando agora à análise dos espectros dos filmes contendo a borracha e as resinas.

Nas figuras 32 à 36 apresentam-se os espectros sobrepostos da borracha PCP e do adesivo composto por PCP e cada uma das resinas estudadas.



**FIGURA 32** – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) [ESPECTRO 3] COM O DA BORRACHA POLICLOROPRENO E RESINA HIDROCARBÓNICA (9090) [ESPECTRO 12].

As bandas de absorção que evidenciam a presença de uma resina de hidrocarboneto aparecem a 1 602,50 e a 1 492,50  $\text{cm}^{-1}$ .

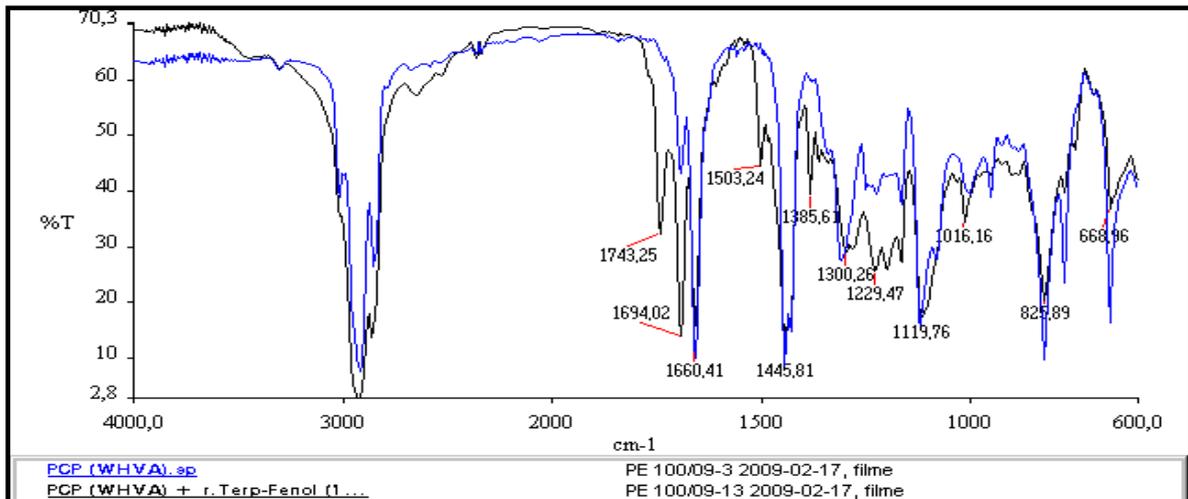


FIGURA 33 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) [ESPECTRO 3] COM O DA BORRACHA POLICLOROPRENO E RESINA TERPENO-FENÓLICA (DUREZ 12603) [ESPECTRO 13].

As bandas de absorção que evidenciam a presença de uma resina terpeno-fenólica aparecem a 1 743,25, 1 503,24 e a 1 385,24  $\text{cm}^{-1}$ .

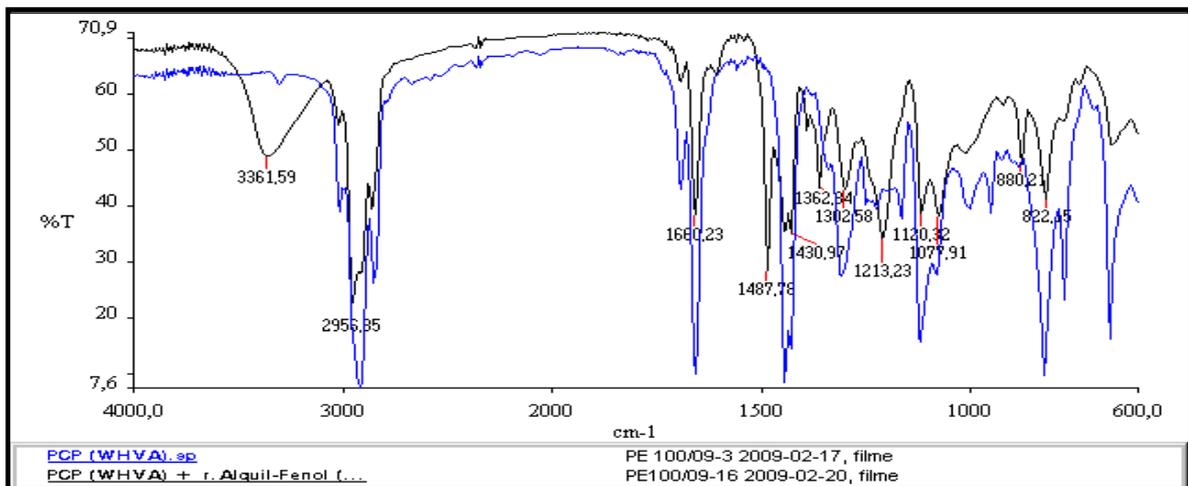
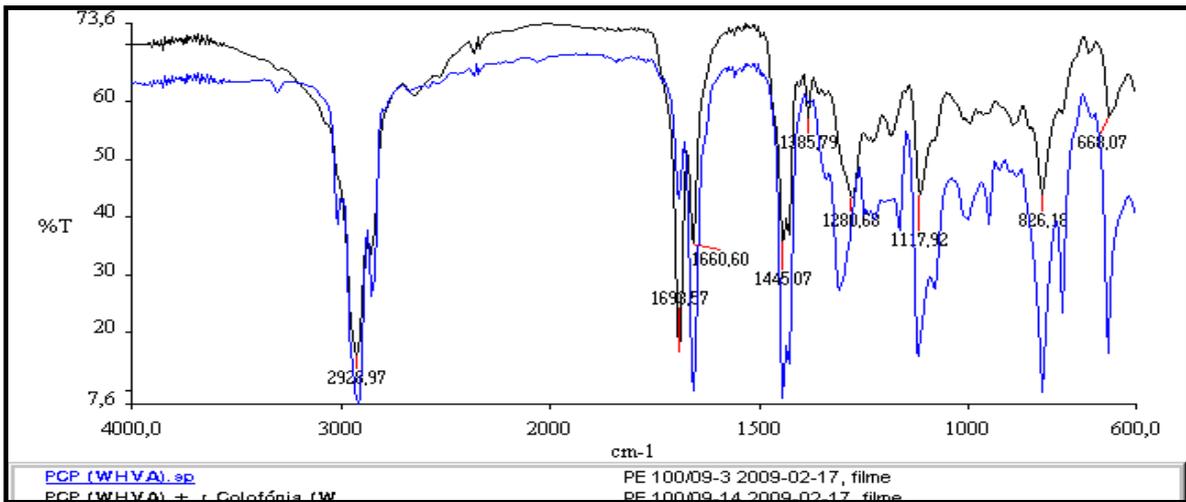


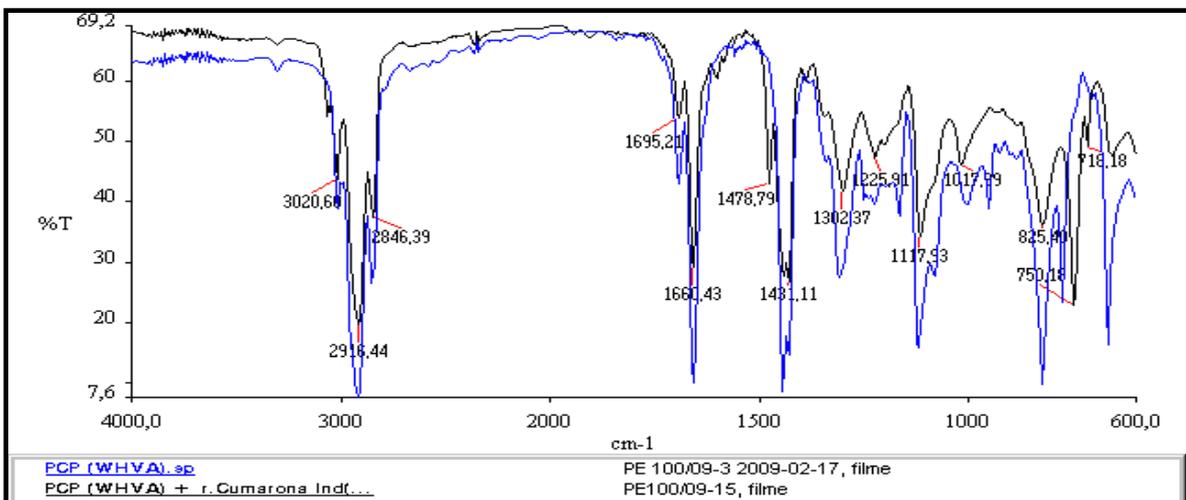
FIGURA 34 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) [ESPECTRO 3] COM O DA BORRACHA POLICLOROPRENO E RESINA ALQUIL-FENÓLICA (AP110) [ESPECTRO 16].

As bandas de absorção que evidenciam a presença de uma resina alquil-fenólica aparecem a 3 361,59, 1 487,78, 1 362,84 e 1 213,23  $\text{cm}^{-1}$ .



**FIGURA 35** – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) [ESPECTRO 3] COM O DA BORRACHA POLICLOROPRENO E RESINA COLOFÔNIA (WW) [ESPECTRO 14].

As bandas de absorção que evidenciam a presença de uma resina de colofônia aparecem a 2 651,98 e a 2 519,82  $\text{cm}^{-1}$ . Para além disso, a banda a 1 693,57  $\text{cm}^{-1}$  torna-se mais intensa com a presença da resina.



**FIGURA 36** – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) [ESPECTRO 3] COM O DA BORRACHA POLICLOROPRENO E RESINA CUMARONA-INDENO (C-100) [ESPECTRO 15].

As bandas de absorção que evidenciam a presença de uma resina de cumarona-indeno aparecem a 3 066,07, 1 478,79 e a 718,18  $\text{cm}^{-1}$ .

Nas figuras 37 à 44 podem ver-se as sobreposições dos espectros de PCP ou PU com os espectros dos adesivos compostos pela respectiva borracha e aditivos (antioxidante, óxido de zinco, óxido de magnésio, sílica, nitrocelulose, estabilizador, ácido carboxílico, plastificante).

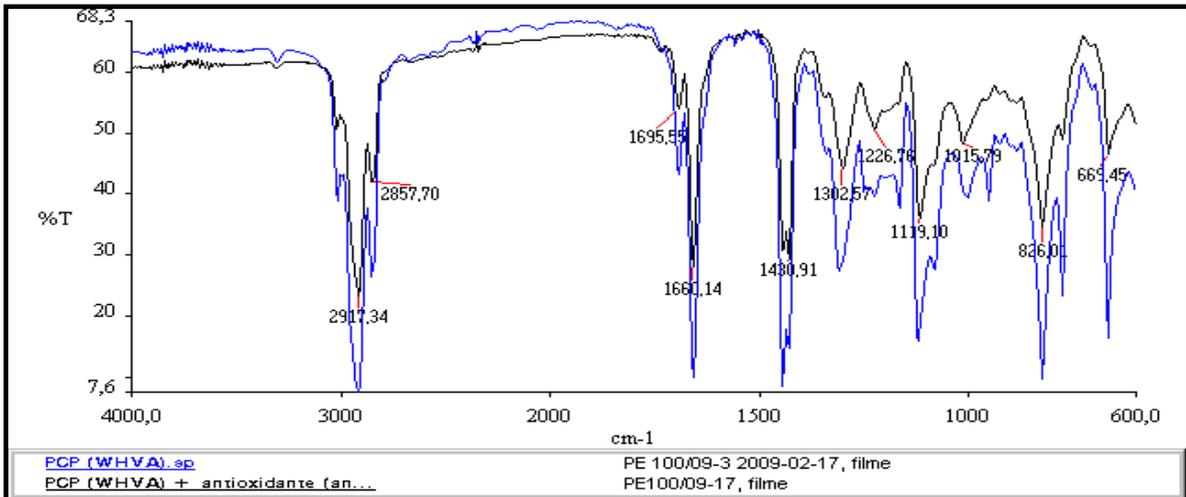


FIGURA 37 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) [ESPECTRO 3] COM O DA BORRACHA POLICLOROPRENO E O ANTIOXIDANTE (ANOX 20) [ESPECTRO 17].

A presença do antioxidante é evidenciada pelo aparecimento das bandas a 1 785,84 e a 1 119,10  $\text{cm}^{-1}$ .

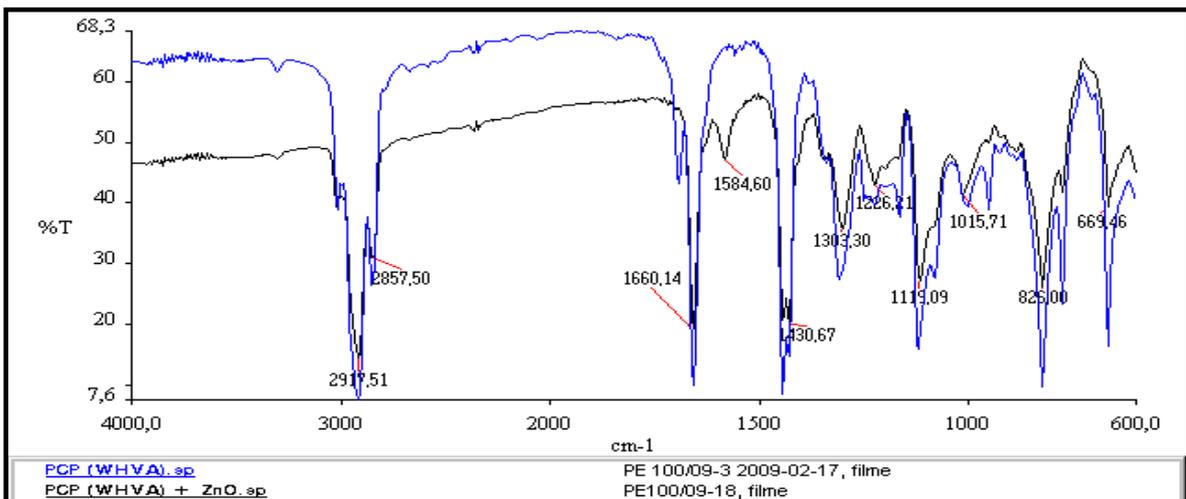


FIGURA 38 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) [ESPECTRO 3] COM O DA BORRACHA POLICLOROPRENO E ÓXIDO DE ZINCO (ZNO) [ESPECTRO 18].

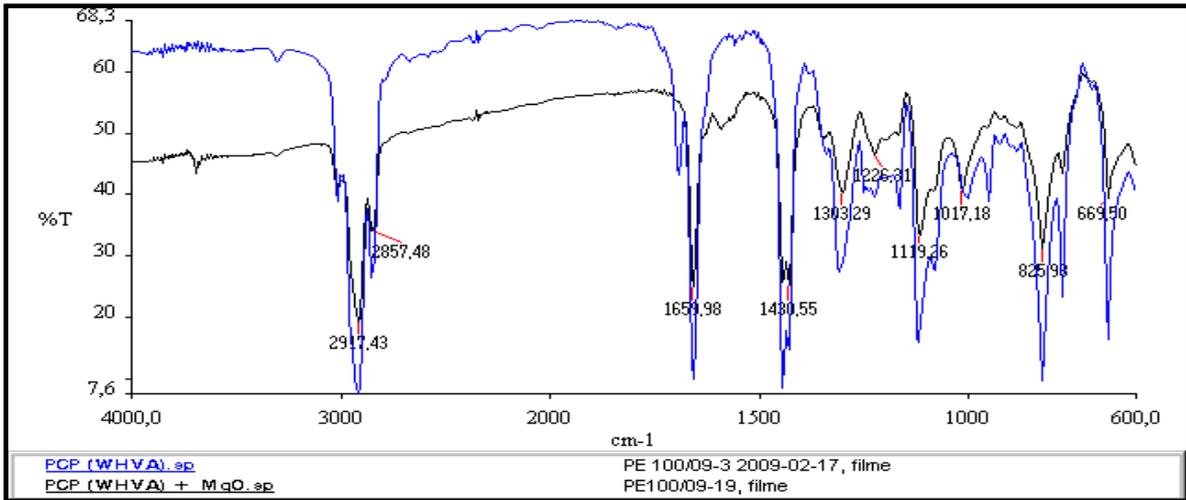


FIGURA 39 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) [ESPECTRO 3] COM O DA BORRACHA POLICLOROPRENO E ÓXIDO MAGNÉSIO (MGO) [ESPECTRO 19].

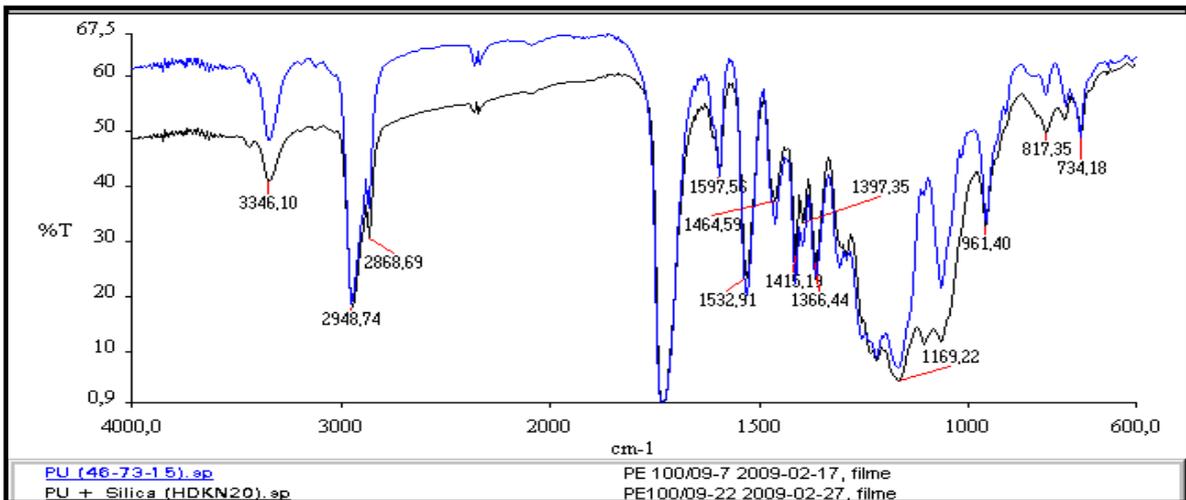


FIGURA 40 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLIURETANO (45-50/18) [ESPECTRO 4] COM O DA BORRACHA POLIURETANO E SÍLICA (HDK N20) [ESPECTRO 22].

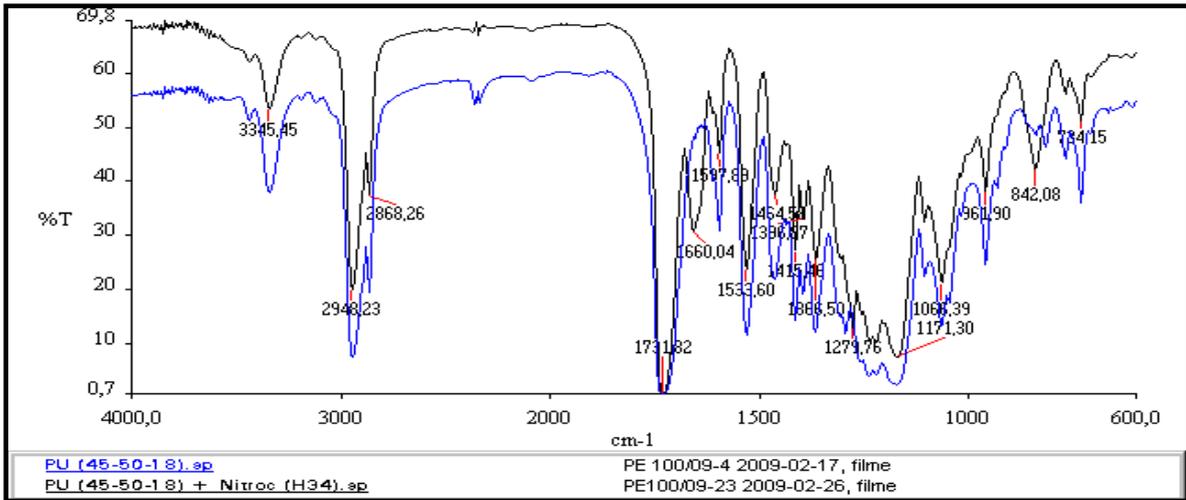


FIGURA 41 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLIURETANO (45-50/18) [ESPECTRO 4] COM O DA BORRACHA POLIURETANO E NITROCELULOSE (H 34) [ESPECTRO 23].

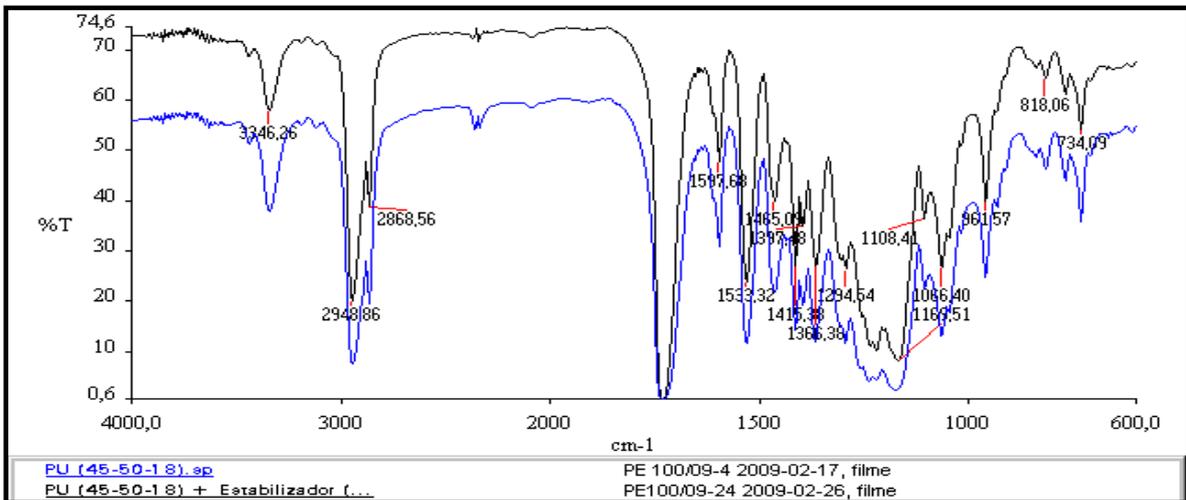


FIGURA 42 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLIURETANO (45-50/18) [ESPECTRO 4] COM O DA BORRACHA POLIURETANO E ESTABILIZANTE (TINUVIN B 75) [ESPECTRO 24].

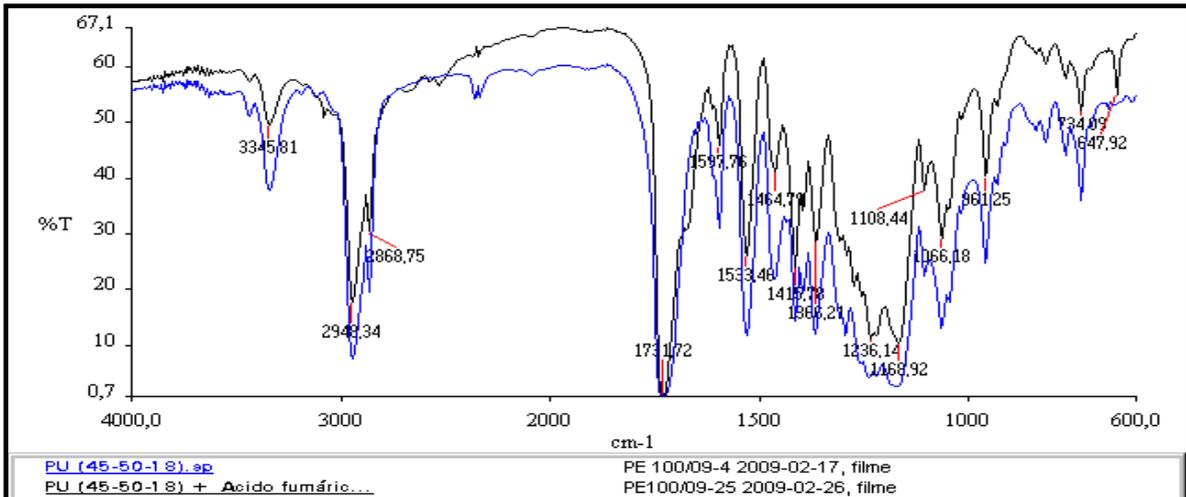


FIGURA 43 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLIURETANO (45-50/18) [ESPECTRO 4] COM O DA BORRACHA POLIURETANO E ÁCIDO CARBOXÍLICO (ÁCIDO FUMÁRICO) [ESPECTRO 25].

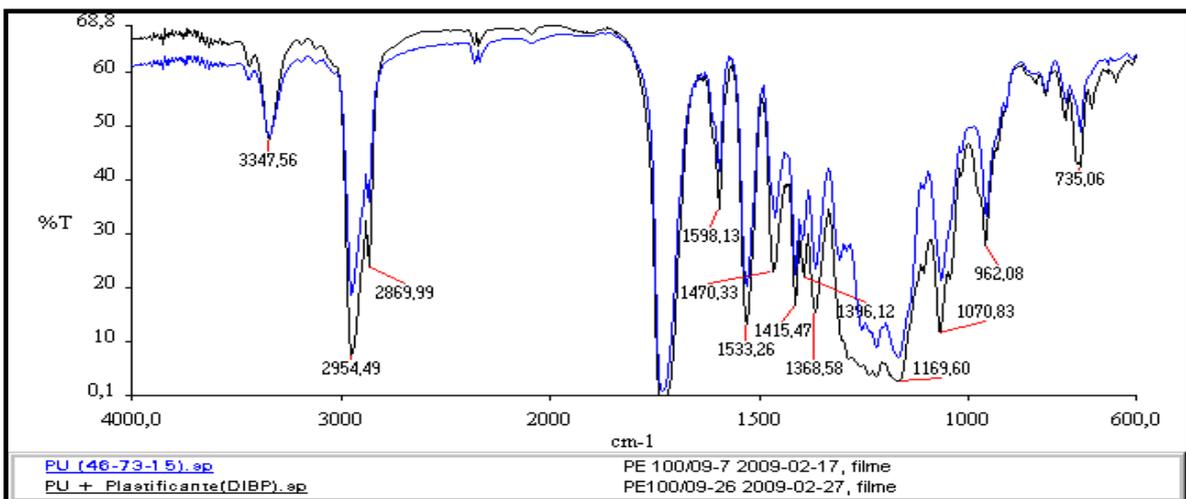


FIGURA 44 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DA BORRACHA POLIURETANO (45-50/18) [ESPECTRO 4] COM O DA BORRACHA POLIURETANO E PLASTIFICANTE (DIBP) [ESPECTRO 26].

Fazendo então a análise dos espectros dos aditivos, verificamos que a presença do óxido de zinco originou a banda de absorção a  $1\ 584,60\ \text{cm}^{-1}$ , tendo eliminado as bandas  $1\ 694,84$  e  $952,92\ \text{cm}^{-1}$  da borracha PCP. O óxido de magnésio assinala a sua presença a  $3\ 691,62$  e a  $1\ 590,56\ \text{cm}^{-1}$ . A sílica a  $1\ 108,47\ \text{cm}^{-1}$ . A nitrocelulose a  $1\ 660,04\ \text{cm}^{-1}$ . O ácido carboxílico a  $2\ 687,22$  e a  $2\ 572,68\ \text{cm}^{-1}$ . E o plastificante a  $705,66\ \text{cm}^{-1}$ .

No caso do aditivo estabilizante, o espectro obtido pelo FTIR, não identifica a sua presença, visto que não provoca o aparecimento de qualquer banda de absorção.

Na tabela 14 apresenta-se um resumo das bandas características que permitem identificar a borracha presente no adesivo, bem como confirmar a presença das resinas e aditivos.

TABELA 14 – VALORES DE ABSORÇÃO OBTIDOS

COMPOSTO	REFERÊNCIA	TIPO DE LIGAÇÃO	NÚMERO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )
PCP	[45], [46], [71]	C=C	1 694,81
	[45], [46], [71]	C=C	1 659,88
	[45], [46], [71]	C-H	1 446,83
	[45], [46], [71]	C-Cl	1 226,35
	[45], [46], [71]	C-Cl	825,99
PU	[50], [57], [70]	N-H	3 436,12
	[50], [57], [70]	N-H	3 346,45
	[70]	C=O	1 731,92
	[60], [63], [68], [72]	-CONH	1 597,86
	[73]	N-H ; C-N ; C-C	1 533,59
	[72]	C-H	1 464,93
NR	[60]	CH <sub>3</sub>	2 726,47
	[60]	C-H	1 449,49
	[60]	C-H	1 376,06
	[69]	C=CH (trisubstituído)	836,80
SBR	[59]	C=C	1 703,06
	[59]	-CH <sub>2</sub> -	1 450,74
	[57], [59], [73]	C=C (1,4-trans utadieno)	966,77
	[57], [59], [73]	C=CH <sub>2</sub> (1,2-butadieno)	911,50
	[59], [73]	C=C (1,4-cis butadieno)	759,37
	[59], [73]	C=C (estireno)	700,05
SBS	[49], [55], [59], [61]	C-H (aromático)	3 080,79
	[49], [55], [59], [61]	C=C	1 601,68
	[49], [55], [59], [61]	C=C	1 493,33
	[49], [55], [59], [61]	C-H ; COO <sup>-</sup>	1 451,56
	[57], [59], [73]	C=C (1,4-trans utadieno)	966,06
	[57], [59], [73]	C=CH <sub>2</sub> (1,2-butadieno)	911,54
	[59], [73]	C=C (1,4-cis butadieno)	747,83
	[59], [73]	C=C (estireno)	699,04

COMPOSTO	REFERÊNCIA	TIPO DE LIGAÇÃO	NÚMERO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )
SIS	[59]	-CH <sub>2</sub>	1 450,87
	[59]	-CH <sub>3</sub>	1 375,95
	[59], [73]	C=C (estireno)	699,10
Resina Hidrocarbônica		C=C (anel)	1 660,38
		C-C	1 602,50
		C-H	1 492,50
Resina Terpeno- Fenólica	[48], [53], [65], [66], [67]	-OH	3 453,78
	[48], [53], [62]	C-O	1 743,25
	[53], [65], [67], [68]	C-C (anel)	1 694,02
		C=C (anel)	1 503,24
	[53]	-OH	1 385,24
Resina Alquil- Fenólica	[48], [53], [62]	-OH	3 361,59
	[48], [53], [62]	C=C (anel)	1 608,17
	[48], [53], [62]	C-H	1 487,78
	[47], [53]	-OH	1 392,45
	[53]	C-O ; C-H	1 362,84
	[48]	C-O	1 213,23
Resina Colofónia		C-H	2 854,62
		C-H	1 693,57
		C-H	1 385,79
Resina Cumarona- Indeno		Anel 1,2 – Dissubstituído	3 066,07
		C - H	1 478,79
		Anel orto-substituído	718,18
ZnO		C-H	Eliminou 1 694,81 do PCP
		Zn-Cl	1 584,60
		C-H	Eliminou 952,92 do PCP
MgO		Mg-Cl	3 691,62
		C-H	Eliminou 1 694,81 do PCP
		Mg-Cl	1 590,56
		C-H	Eliminou 952,92 do PCP
Antioxidante Fenólico	[48], [53], [62], [68]	C=O	1 735,84
	[48], [53], [62], [68]	-CH <sub>3</sub>	1 167,88 (foi minimizado)
	[48], [53], [62], [68]	CO-O	1 119,10
	[48], [53], [62], [68]	C=C	952,92 (foi minimizado)

COMPOSTO	REFERÊNCIA	TIPO DE LIGAÇÃO	NÚMERO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )
Sílica	[48]	Si-O-Si	1 108,47
Nitrocelulose		C=O	1 660,04
		C-H	842,08
Ácido Fumárico		- OH (ácido carboxílico)	2 687,22
		- OH (ácido carboxílico)	2 572,68
		- OH (ácido carboxílico)	2 528,63
Plastificante		C = O	705,66

## **8. CONCLUSÕES**

---

---

Com este trabalho conclui-se que a escolha do tipo de borracha, a adição de resina e a sua quantidade e a adição de aditivos ditam as características do adesivo.

Uma vez que é vasto o campo de aplicação dos adesivos, não há uma composição óptima capaz de satisfazer todas as necessidades de mercado. Assim sendo, as matérias-primas devem ser criteriosamente escolhidas face às propriedades do produto que se deseja.

Este trabalho permite ainda apontar em que direcção se deve ir na variação da composição por forma a alterar as propriedades do adesivo num determinado sentido, como por exemplo o que fazer quando se pretende aumentar ou diminuir o tempo aberto.

Conclui-se ainda que a espectroscopia no I.V. pode ser utilizada para a identificação nos produtos adesivos do tipo de borracha (PCP, SBR, SBS, SIS ou PU), detectar a presença de determinadas resinas e de aditivos. Trata-se, portanto, de uma técnica com utilidade para o controlo de qualidade das matérias-primas e dos produtos adesivos.

Verificamos pela análise dos espectros que, independentemente da velocidade de cristalização e das viscosidades conferidas pelos vários tipos de borracha de policloropreno, se observam as mesmas bandas, pelo que essas diferenças não são identificadas pela análise por I.V. mas apenas pelas características do produto acabado, nomeadamente pelo tempo aberto.

O tempo aberto não influencia no aparecimento de bandas, apenas influencia o comportamento final do produto adesivo, sendo uma das características mais importantes a considerar no desenvolvimento de novos produtos.

## **9. BIBLIOGRAFIA**

---

---

- [1] NP 3672:1990 – *Terminologia: Definições* – Instituto Português da Qualidade.
- [2] EN 12092:2001 – *Adhesives – Determination of viscosity* – European Committee for Standardization (CEN).
- [3] EN 827:1994 – *Adhesives – Determination of conventional solids content and constant mass solids content* – European Committee for Standardization (CEN).
- [4] NP 3671:1990 – *Determinação da massa volúmica (com picnometro de metal)* – Instituto Português da Qualidade.
- [5] Snogren, R.C. – **Handbook of surface preparation** – Palmerton, Nova York, 1974.
- [6] Skeist, I. – **Manual de adesivos** – Companhia Editorial Continental, México, 1966.
- [7] Hoechst, F. – *Hoechst Solvents* – 4<sup>th</sup> edition, Alemanha, 1969.
- [8] NP 172:1986 – *Sistema Internacional de Unidades* – Instituto Português da Qualidade.
- [9] Wake, W.C. – **Adhesion and the formulation of adhesives** – Applied Science Publishers Limited, Londres, 1976.
- [10] Martínéz, J.M.M. – **Adhesión de polímeros y elastómeros mediante adhesivos de contacto** – Universidade de Alicante, Alicante, 1995.
- [11] Challa, G. – **Polymer Chemistry- An Introduction** – Ellis Horwood, London, 1993.
- [12] Barbalata, A.; Feldman, D. – **Synthetic Polymers – Technology, properties, applications** – Chapman & Hall, London, 1996.
- [13] Siri – **Hand Book of adhesives** – 12<sup>a</sup> publicação, Small Industry research institute, Delhi, 1984.
- [14] Dulac, R. – **Fabricación de Colas en frio Industrials** – 1<sup>a</sup> edição, José Montesó, Barcelona, 1937.
- [15] Houwink, R; Salomon, G. – **Adhesion and adhesives** – Volume 1, Elsevier Publishing Company, Nova York, 1965.
- [16] Houwink, R; Salomon, G. – **Adhesion and adhesives** – Volume 2, Elsevier Publishing Company, Nova York, 1967.
- [17] Ministry of Thecnology – **Adhesion fundamentals and practice** – Elsevier Publishing Co. Ltd, Nova York, 1970.
- [18] <http://212.37.213.67/tc/pcc>
- [19] <http://212.37.213.67/tc/tpu>
- [20] Wilks, E.S. – **Industrial Polymers Handbook** – Volume 1, Wiley-VCH, Alemanha, 2001.
- [21] <http://www.plastico.com.br/revista/pm330/noticias1.htm>
- [22] <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-butadieno-estireno.php>

- [23] Mays, G.C.; Hutchinson, A.R. – **Adhesives in civil engineering** – Cambridge, Australia, 1992.
- [24] <http://212.37.213.67/tc/tackifiers>
- [25] Wilks, E.S. – **Industrial Polymers Handbook** – Volume 2, Wiley-VCH, Alemanha, 2001.
- [26] <http://br.geocities.com/tintasevernizes/fenolicas.htm>
- [27] Polysar – **Handbook** – Volume 2, Polymer Corporation Limited, Canadá, 1960.
- [28] [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40421999000200014&lng=in&nrm=iso&tlng=in](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000200014&lng=in&nrm=iso&tlng=in).
- [29] <http://212.37.213.67/tc/antioxidants>
- [30] Skeist, I. – **Handbook of adhesives** – 2ª edição, Van Nostrand Reinhold Company (VNR), Nova York, 1977.
- [31] Wang H.H., Tzun I.S. – **Modified polyurethane with a covalent bond of dye molecule**. *Journal of Applied Polymer Science*. Volume 73, Issue 2, Date: 11 July 1999, Pages: 245-253.
- [32] Wilks, E.S. – **Industrial Polymers Handbook** – Volume 3, Wiley-VCH, Alemanha, 2001.
- [33] <http://212.37.213.67/tc/uv-light-stabilizers>
- [34] <http://212.37.213.67/tc/resources>
- [35] Sadek, M.M. – **Industrial Applications of adhesives bonding** – Elsevier Applied Science, Nova York, 1987.
- [36] Mohan, J. – **Organic Spectroscopy – Principles and Applications** – Narosa, Indi.
- [37] <http://www.agr.feis.unesp.br/hrsilva/SERECAP1131.htm>
- [38] Skoog, D.A.; Laery, J.J. – **Principles of Instrumental Analysis** – 4ª edição, Saunders College Publishing, USA, 1992.
- [39] Koenig, J.L. – **Spectroscopy of Polymers** – ACS Professional Reference Book, Washington, 1992.
- [40] Kendall, D.N. – **Applied Infrared Spectroscopy** – Reinhold Publishing corporation, Londres, 1966
- [41] FT-IR Spectroscopy – **Spectrum 1000, Setup and Maintenance** – PERKIN ELMER. Inglaterra, 1997
- [42] Morison, R.; Boyd, R. – **Química Orgânica** – 13ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- [43] Sanches, N.B.; Dinis, M.F.; Reis, T.B. e tal – **Avaliação do uso de técnicas PIT-G/FT-IR para caracterização de elastômeros**. *Polímeros*, 2006, vol.16, no.3, p.211-216. ISSN 0104-1428.

- [44] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_de\\_infravermelho](http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_infravermelho)
- [45] Banon, M.V.N.; Blas, M.M.P.; Martínéz, J.M.M. – **Interactions at the interface between thermoplastic rubber and polychloroprene adhesive.** *Surface and Interface Analysis*. Volume 40, Issue 2, Date: February 2008, Pages: 107-120.
- [46] Desai, H.; Hendrikse, K.G.; Woolard, C.D. – **Vulcanization of polychloroprene rubber. I. A revised cationic mechanism for ZnO crosslinking.** *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 105, Issue 2, Pages: 865-876.
- [47] Faré, S.; Petrini, P.; Motta, A.; Cigada, A.; Tanzi, M.C. – **Synergistic effects of oxidative environments and mechanical stress on in vitro stability of polyetherurethanes and polycarbonateurethanes.** *Journal of Biomedical Materials Research*. Volume 45, Issue 1, Date: April 1999, Pages: 62-74
- [48] Gao, J.; Jiang, C.; Ma, M. – **Organic-inorganic hybrid boron-containing phenol-formaldehyde resin/SiO<sub>2</sub> nanocomposites.** *Polymer Composites*. Volume 29, Issue 3, Date: March 2008, Pages: 274-279
- [49] Huy, T.A.; Adhikari, R.; Lupke, T.; Michler, G.H.; Knoll, K. – **Investigation of morphology formation in SBS block copolymer/homopolystyrene blends.** *Polymer Engineering and Science*. Volume 44, Issue 8, Date: August 2004, Pages: 1534-1542
- [50] Jaisankar, S.N.; Lakshminarayana, Y.; Radhakrishnan, G. – **Compatibility of Poly(vinyl chloride-vinyl acetate)/Polyester-based Polyurethane Blends.** *Polymer International*. Volume 43, Issue 4, Date: August 1997, Pages: 368-372
- [51] Junko, A.; Ayako, S.; Naruhito, H.; Akio, T.; Hirokuni, O. – **Crosslinked acrylic pressure-sensitive adhesives. II. Effect of humidity on the crosslinking reaction.** *Journal of Applied Polymer Science* Volume 89, Issue 11, Date: 12 September 2003, Pages: 3039-3045.
- [52] Mathew, G.; Huh, M.Y.; Rhee, J.M.; Lee, M.H.; Nah, C. – **Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber composites through plasma surface modification of silica.** *Polymers for Advanced Technologies*. Volume 15, Issue 7, Date: July 2004, Pages: 400-408
- [53] Mirski, R.; Dziurka, D.; Lecka, J. – **Properties of phenol-formaldehyde resin modified with organic acid esters.** *Journal of Applied Polymer Science*. Volume 107, Issue 5, Pages: 3358-3366
- [54] Tanzi, M.C.; Mantovani, D.; Petrini, P.; Guidoin, R.; Laroche, G. – **Chemical stability of polyether urethanes versus polycarbonate urethanes.** *Journal of Biomedical Materials Research*. Volume 36, Issue 4, Date: 15 September 1997, Pages: 550-559.
- [55] Wilhelm, H.M.; Felisberti, M.F. – **Bulk modification of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with maleic anhydride.** *Journal of Applied Polymer Science*. Volume 83, Issue 13, Date: 28 March 2002, Pages: 2953-2960
- [56] Wolfhang, B.F.; Petra, P.; Giesela, P.; Klaus, J.E.; Heinz, W.S. – **Rheo-optical fourier transform infrared spectroscopy of polyurethanes and their blends with polyolefins.** *Macromolecular Chemistry and Physics*, Volume 198, Issue 7, Date: July 1997, Pages: 2057-2072.
- [57] Xie, H.Q.; Chen, Y.; Yang, W.; Xie, D. – **Synthesis of sulfonated rubber ionomers by the ring-opening reaction of epoxidized styrene-butadiene rubber, their**

- characterization, and their properties.** *Journal of Applied Polymer Science*. Volume 101, Issue 5, Date: 5 September 2006, Pages: 3090-3096
- [58] Romanova, V.; Begishev, V.; Karmanoy, V.; Kondyurin, A.; Maitz, M.F. – **Fourier transform Raman and Fourier transform infrared spectra of cross-linked polyurethaneurea films synthesized from solutions.** *Journal of Raman Spectroscopy*. Volume 33, Issue 10, Date: October 2002, Pages: 769-777
- [59] Delahaye, N.; Marais, S.; Saiter, J.M.; Metayer, M. – **Characterization of unsaturated polyester resin cured with styrene.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 67, 1998, 695 – 703.
- [60] Guhathakurla, S.; Anandhan, S.; Singha, N.K.; Chattopadhyay, R.N.; Bhowmick, A.K. – **Waste natural gum as a multifunctional additive in rubber.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 2006, 4897 – 4907.
- [61] Chung, K.H. – **Effect of silica reinforcement on natural rubber and butadiene rubber vulcanizates by a sol-gel reaction with tetraethoxysilane.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, 2008, 3952 – 3959.
- [62] Wu, C.; Wei, C.; Guo, W. – **Dynamic mechanical properties of acrylic rubber blended with phenolic resin.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 109, 2008, 2065 – 2070.
- [63] Kandelbauer, A.; Despress, A.; Pizzi, A.; Taudes, I. – **Testing by Fourier Transform Infrared species variation during melamine urea-formaldehyde resin preparation.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 2007, 2192 – 2197.
- [64] Solis, A.S.; Estrada, M.R.; Cruz, M.J.; Manero, O. – **On the production of compatibilized polyethylene terephthalate.** *Advances in Polymer Technology*, Vol. 1, 2000, 34 – 40.
- [65] So, C.L.; Eberhardt, T.L.; Hsu, E.; Via, B.K.; Hse, C.Y. – **Infrared spectroscopic monitoring of urea addition to oriented strandboard.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, 2007, 733 – 738.
- [66] Wu, L.; Yu, H.; Yan, J.; You, B. – **Structure and composition of the surface on urethane/acrylic composite latex films.** *Polym Int* 50, 2001, 1288 – 1293.
- [67] Wu, L.; You, B.; Li, D. – **Synthesis and characterization of urethane/acrylate composite latex.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, 2002, 1620 – 1628.
- [68] Schubert, M.A.; Wiggins, M.J.; Defife, K.M.; Hiltner, A.; Anderson, J.M. – **Vitamin E as an antioxidant for poly(etherurethane urea): In vivo studies.** *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 32, 1996, 493 – 504.
- [69] Chen, M.; Ao, N.J.; Liao, Y.Y.; Chen, Y.; Zhou, H.L. – **Thermooxidative degradation of natural rubber/clay composite.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 2006, 3809 – 3815.
- [70] Romanova, V.; Begishev, V.; Karmanoy, V.; Kondyurin, A.; Maitz, M.F. – **Fourier Transform Raman and Fourier Transform Infrared spectra of cross-linked polyurethane urea films synthesized from solutions.** *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 33, Issue 10, October 2002, 769 – 777.
- [71] Desai, H.; Hendrikse, K.G.; Woolard, C.D. – **Vulcanization of polychloroprene rubber. I. A revised cationic, mechanism for ZnO crosslinking.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, Issue 2, 865 – 876.

- [72] Lemor, R.; Kruger, M.B.; Wieliczka, D.M.; Spencer, P.; MAY, T. – **Dentin etch chemistry investigated by Raman and Infrared Spectroscopy**. *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 31, Issue 3, March 2000, 171 – 176.
- [73] Ayres, E.; Oréfice, R.L. – **Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretanos e argila: influência da argila na morfologia e propriedades mecânicas**. *Polimeros*, Vol. 17, n.º 4, Dezembro 2007, 339 – 345.
- [74] EN 542:1994 – *Adhesives, liquids, solids, physical tests, determination density (mass volume)* – European Committee for Standardization (CEN).

# **ANEXO I**

## **RESUMO DA ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA E DA CLASSIFICAÇÃO DE SEGURANÇA DAS MATÉRIAS-PRIMAS**

## RESUMO DA ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA E DA CLASSIFICAÇÃO DE SEGURANÇA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

1. Borrachas

NOME COMERCIAL	VISCOSIDADE	VELOCIDADE CRISTALIZAÇÃO	DENS.	TEMPERATURA MÍNIMA DE ACTIVAÇÃO (°C)	% ESTIRENO	PERIGOS.
Neoprene AD-10	25 – 34 <sup>(1)</sup>	Rápida	1,230	Ambiente	-	-
Neoprene AD-30	54 – 75 <sup>(1)</sup>	Rápida	1,230	Ambiente	-	-
Neoprene WHVA	52 – 85 <sup>(1)</sup>	moderadamente rápida	1,230	Ambiente	-	-
Pearlstick 45-50/18	1.600-2.000 <sup>(2)</sup>	extremamente rápida	1,190	55	-	-
Pearlstick 45-80/16	1.400-1.800 <sup>(2)</sup>	Baixa	1,190	Ambiente	-	-
Pearlstick 46-10/06	450 – 750 <sup>(2)</sup>	muito rápida	1,190	50	-	-
Pearlstick 46-73/15	1.300-1.700 <sup>(2)</sup>	muito rápida	1,190	60	-	-
SBR 1502	50 <sup>(3)</sup>		0,940		23,5	-
Kraton D 1161 NS	1.200 <sup>(4)</sup>	-	0,920	-	14 – 17	-
Kraton D 1102 NS	-	-	-	-	29 – 31	-
Air Dried			0,920		-	-

(1) Viscosidade da solução em cPs – Viscosímetro Brookfield, modelo LVT, com adaptador UL, velocidade de 6 rpm ou 3 rpm dependendo da viscosidade, 5% do peso do polímero em toluene, medido a 25°C.

(2) Viscosidade da solução em cPs – Viscosímetro Brookfield, modelo RVFT, velocidade de 20 rpm, com a agulha 2, 15% do peso do polímero em MEK (Metil Etil Cetona), medido a 20°C.

(3) Viscosidade da solução em cPs – Viscosímetro Mooney, ML 1+4, medido a 100°C.

(4) Viscosidade da solução em cPs – Viscosímetro Brookfield, modelo RVFT, velocidade de 20 rpm, com a agulha 2, 15% do peso do polímero em MEK (Metil Etil Cetona), medido a 20°C.

2. Resinas

NOME COMERCIAL	PONTE DE AMOLECIMENTO (°C)	ÍNDICE DE ACIDEZ mgKOH/g	PERIGOSIDADE
Norsolene 9090	98 – 110	< 0,1	-
Durez 12603	152	65	-
Colofónia	76 – 85	167,7	 (Xi) R: 43 S: 24
Novares C-100	95 – 105	< 0,5	-
Polytone AP 110	110 – 120	-	-

**3. Aditivos**

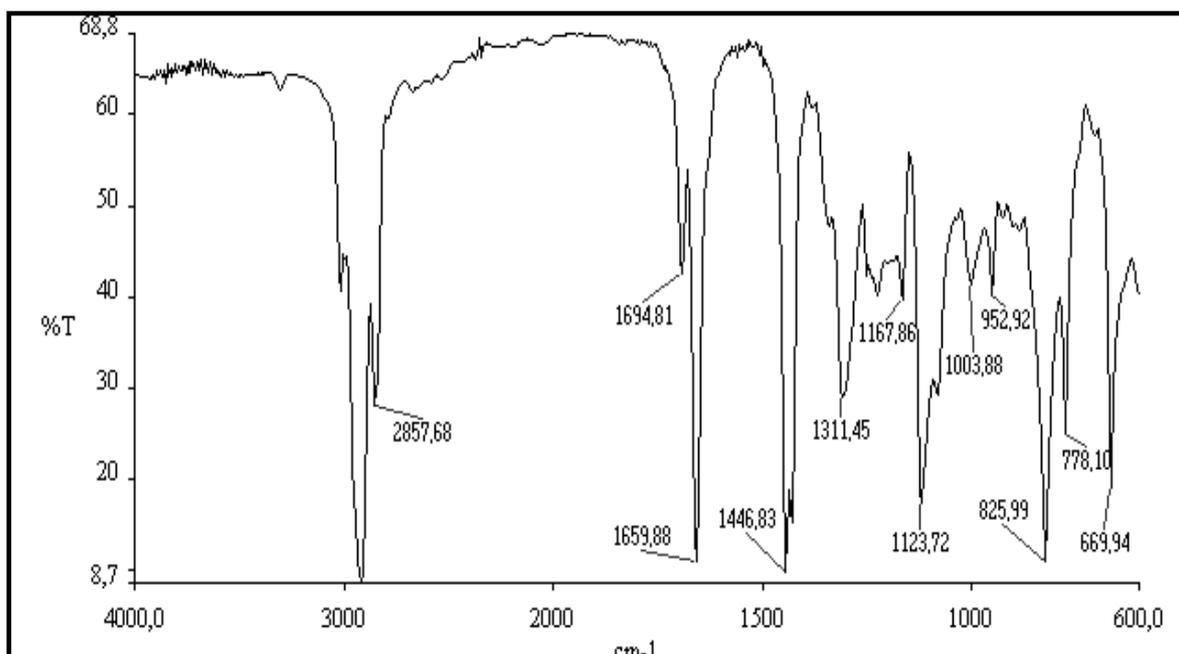
NOME COMERCIAL	DENSIDADE	PESO MOLECULAR	
Anox 20	1,045	1.178	 (N) R: 53 S: 61
Óxido de Zinco Activo	5,570		-
Maglite DE	3,580		-
Wacker HDK N 20	2,200	-	-
Nitrocelulose H 34			 (F) R:11 S: (2),16, 33, 37/39
Lowilite 55	1,038	225	-
Ácido Fumárico	1,635		 (Xi) R: 36 S: 26
DIBP			S: 2

**4. Solventes**

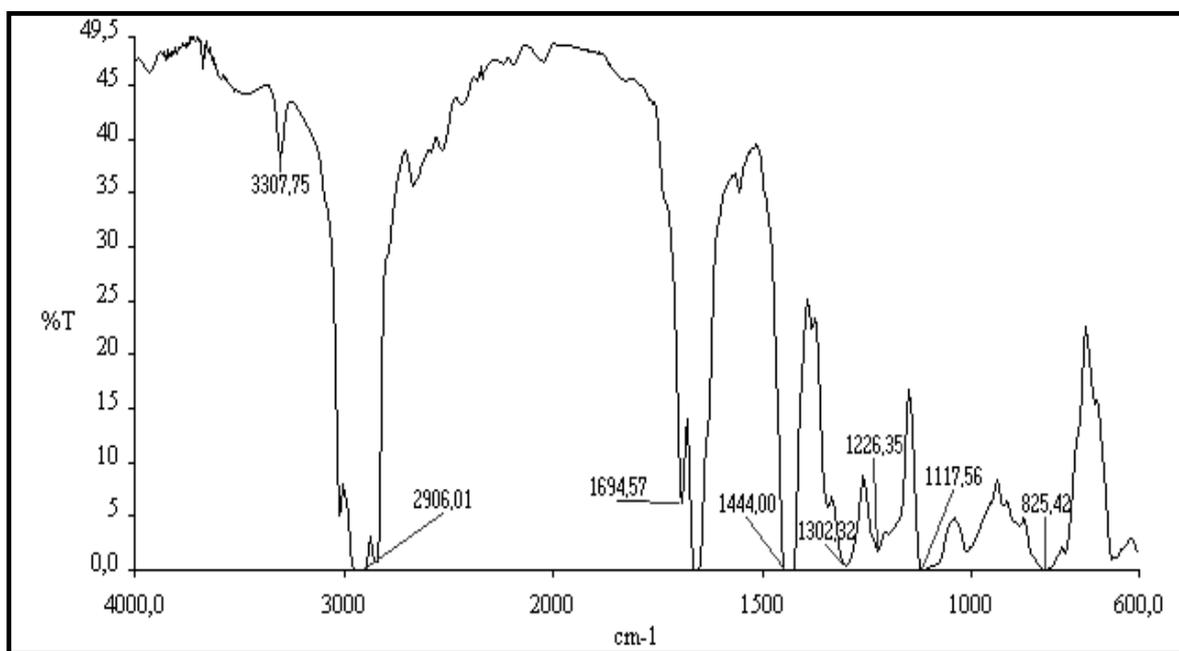
NOME COMERCIAL	DENSIDADE	TEMPERATURA DE EBULIÇÃO (°C)	PESO MOLECULAR (g/mol)	PERIGOSIDADE
Acetona	0,791	56,12	58,09	 (F) (Xi) R:11, 36, 66, 67 S: 9, 16, 26
Tolueno	0,867	110,50	92,14	 (F) (Xn) R:11, 36, 66, 67 S: 9, 16, 26
n-Hexano	0,660	69,00	86,18	 (F) (Xn) (N) R:11, 36, 66, 67 S: 9, 16, 26

# **ANEXO II**

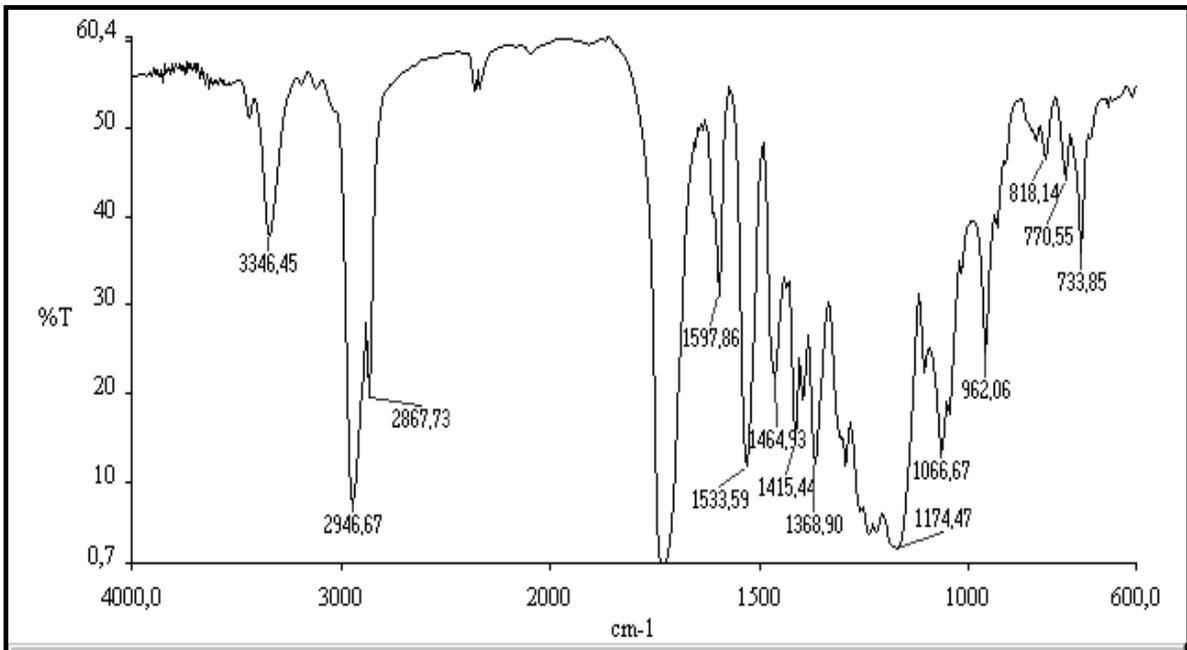
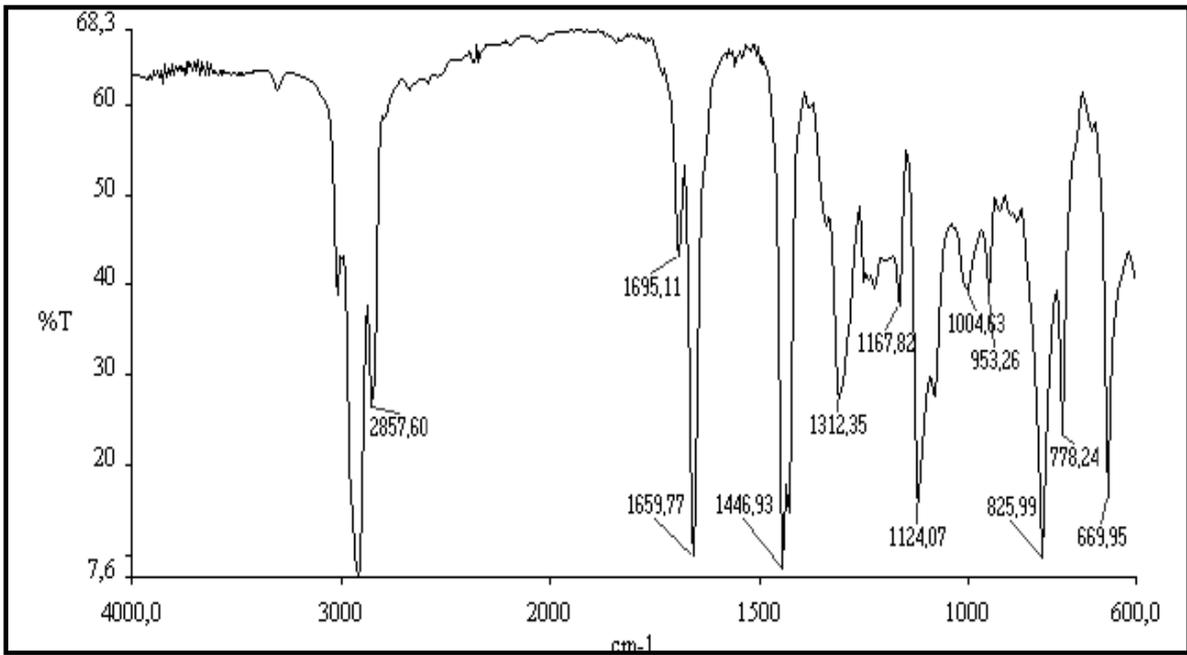
## **ESPECTROS DAS AMOSTRAS**

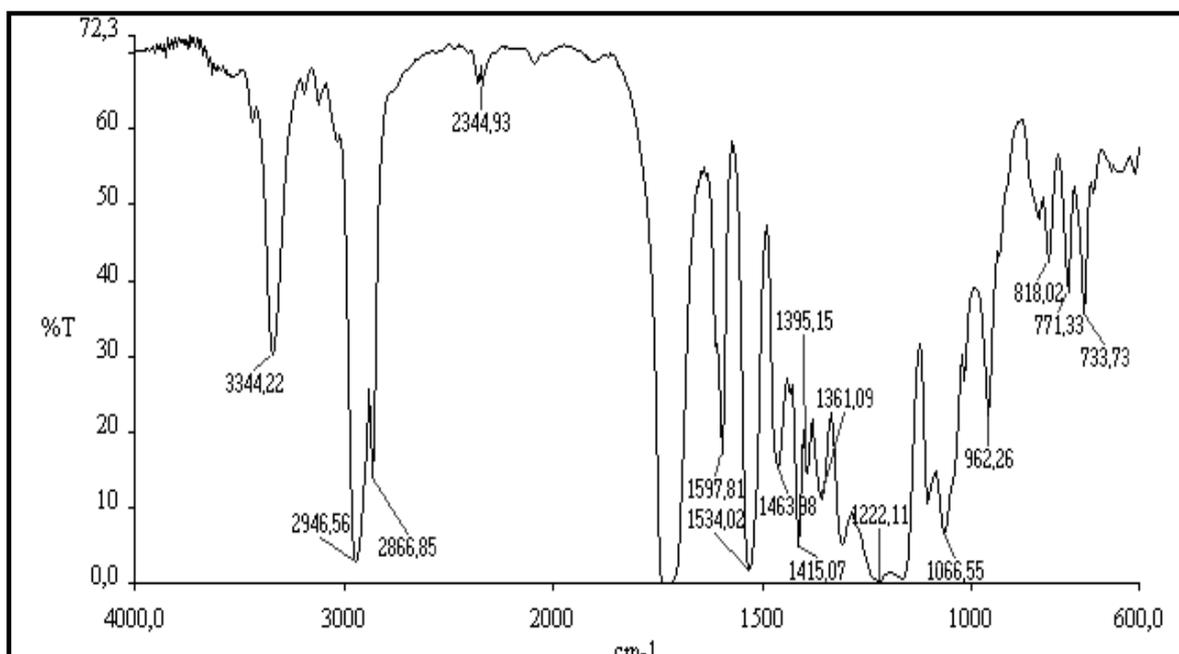


**ESPECTRO 1 – ESPECTRO DO POLICLOROPRENO (AD-10)**

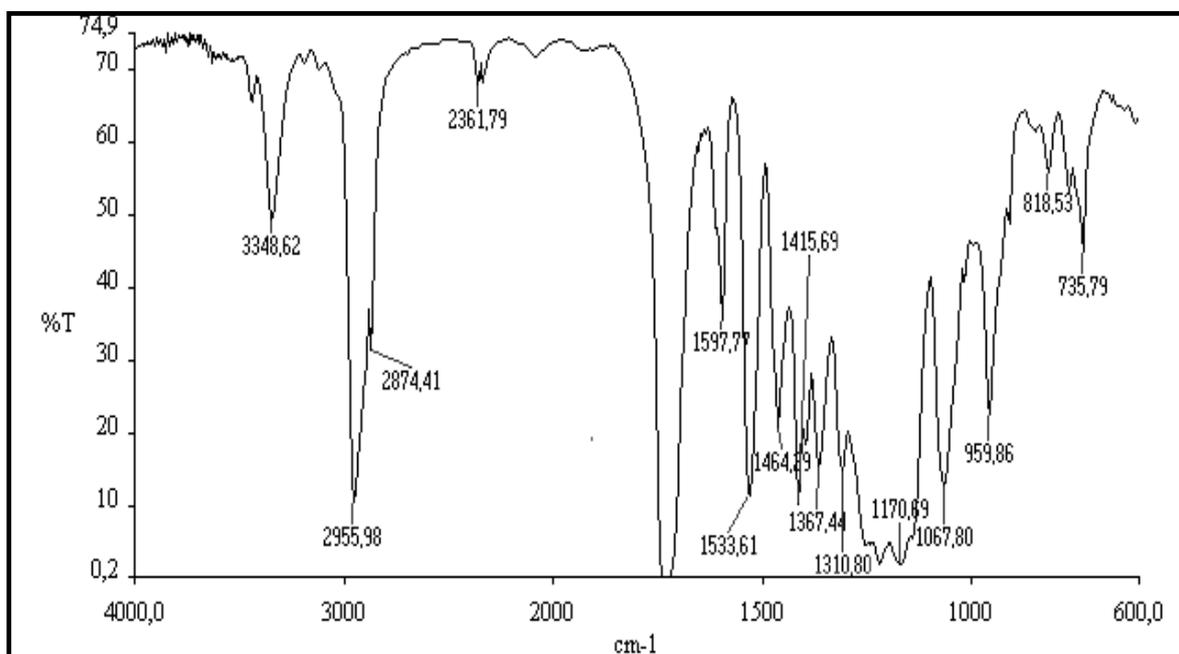


**ESPECTRO 2 – ESPECTRO DO POLICLOROPRENO (AD-30)**

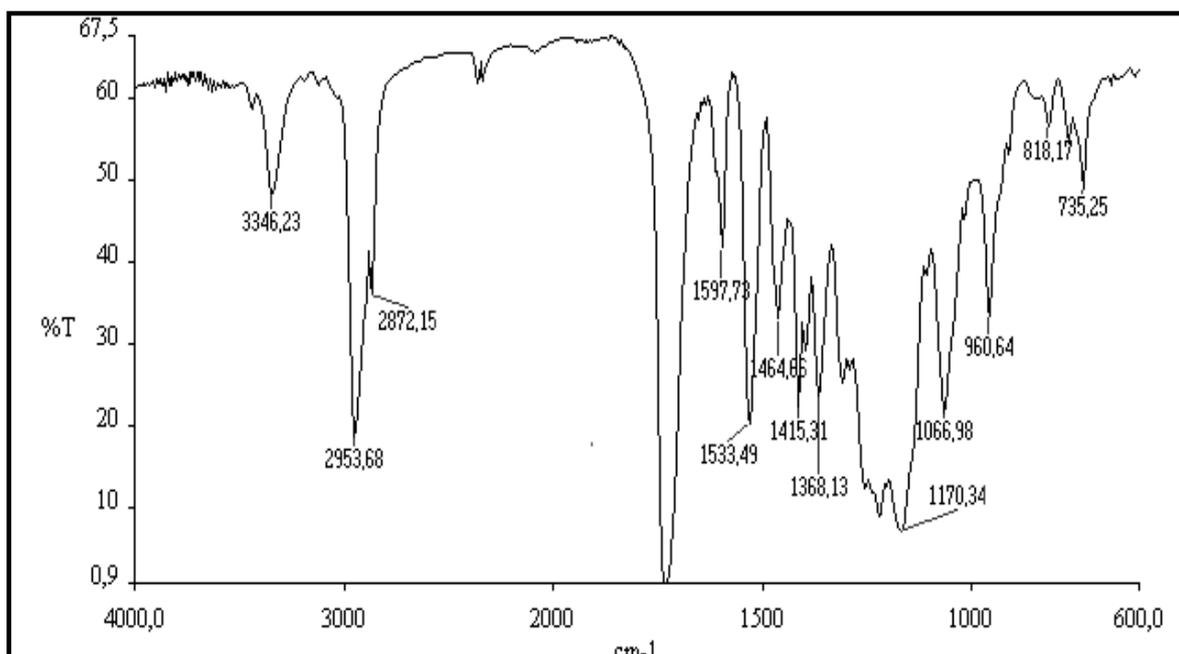




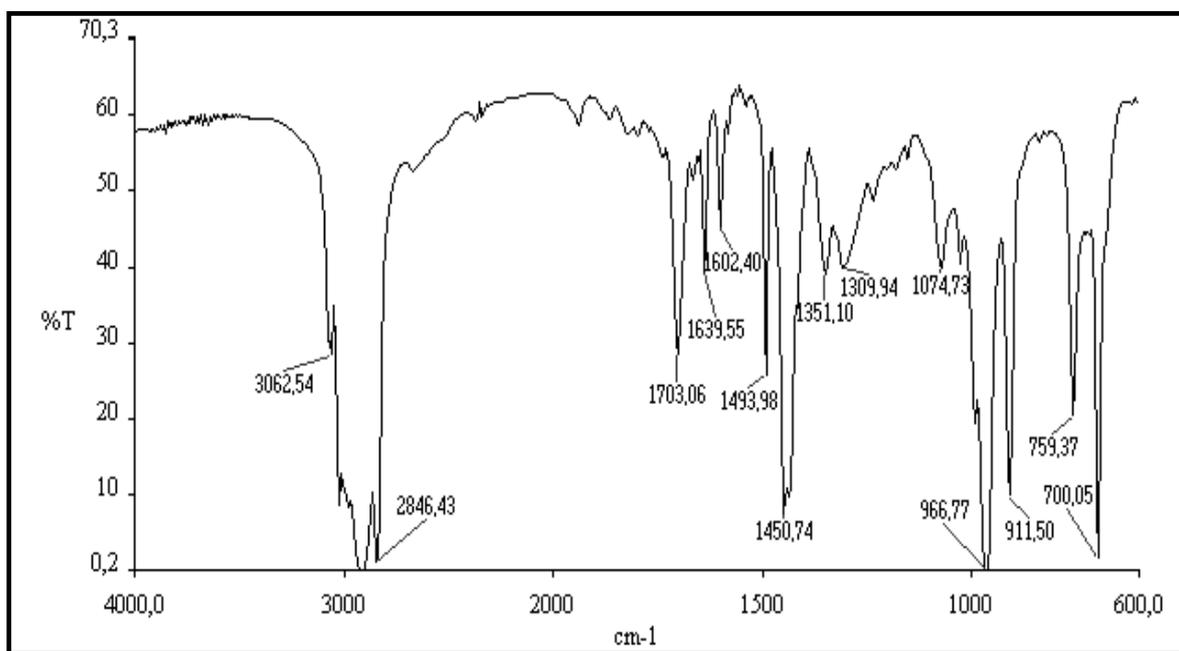
**ESPECTRO 5 – ESPECTRO DO POLIURETANO (45-80/16)**



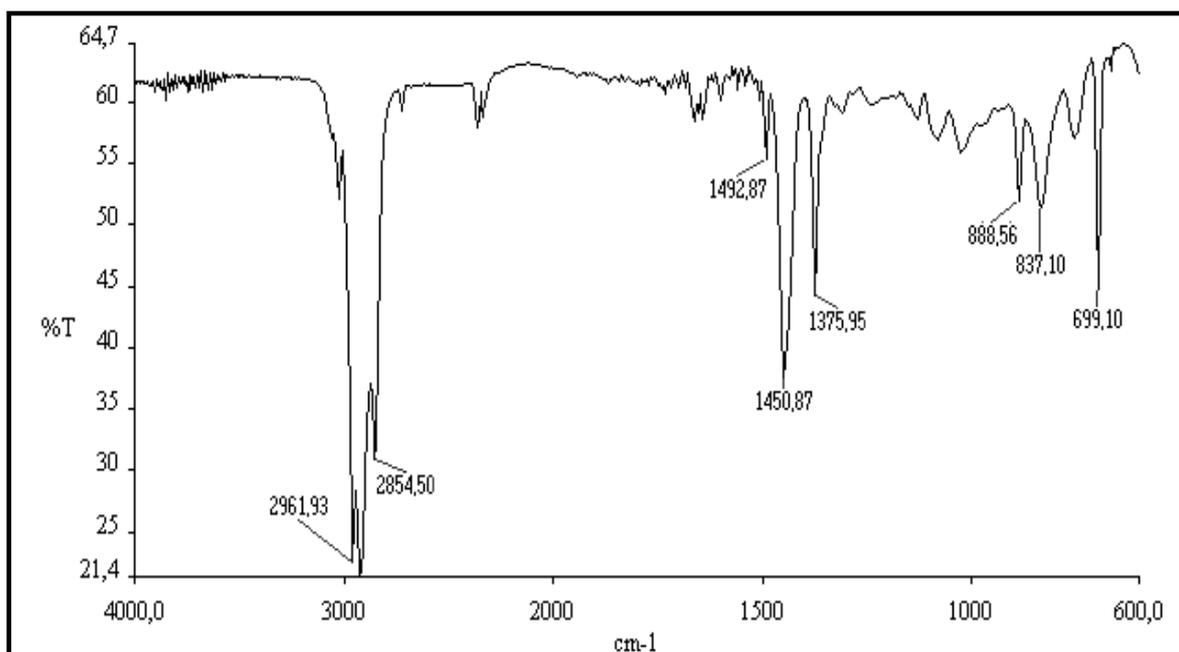
**ESPECTRO 6 – ESPECTRO DO POLIURETANO (46-10/06)**



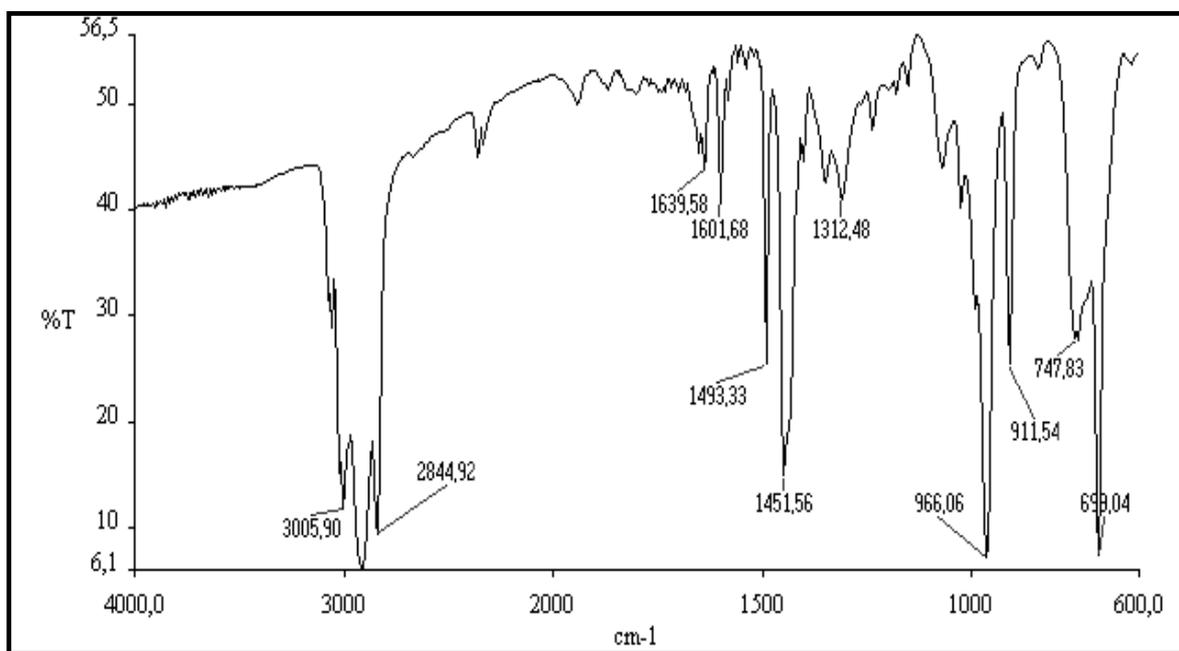
ESPECTRO 7 – ESPECTRO DO POLIURETANO (46-73/15)



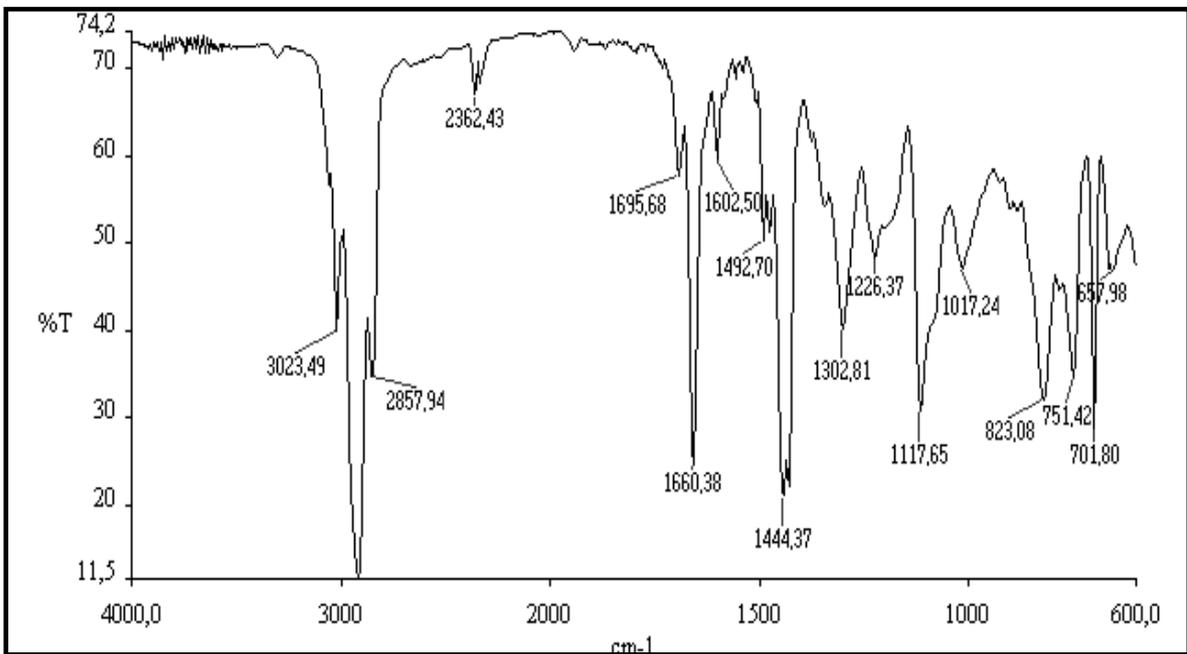
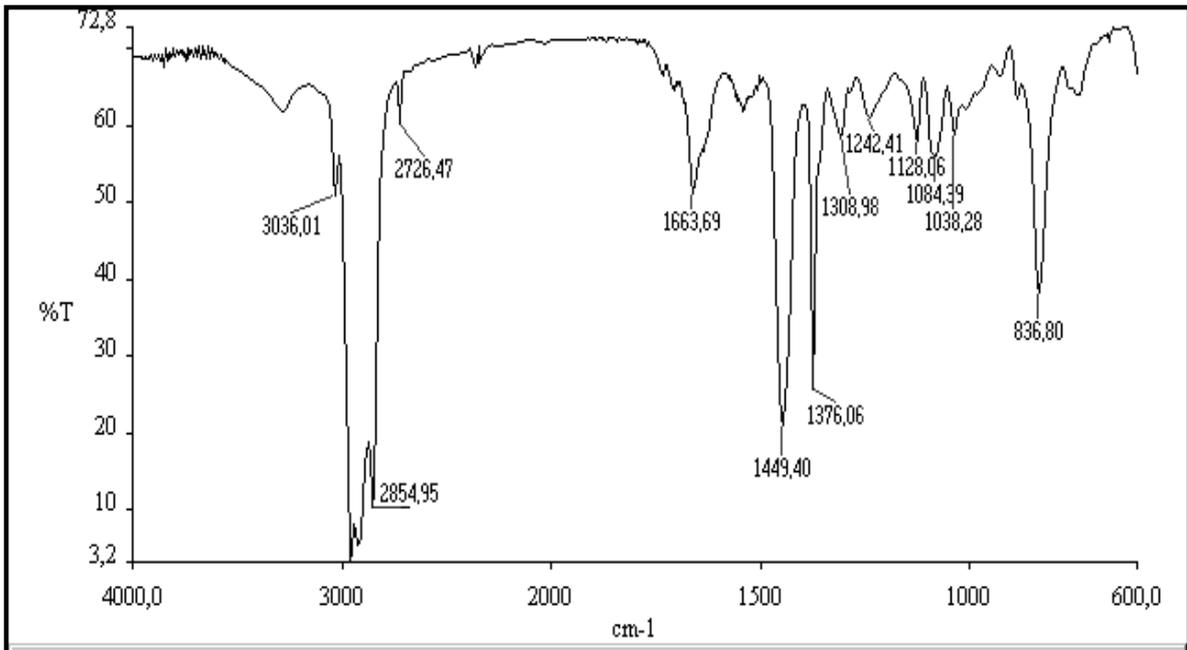
ESPECTRO 8 – ESPECTRO DA BORRACHA SBR

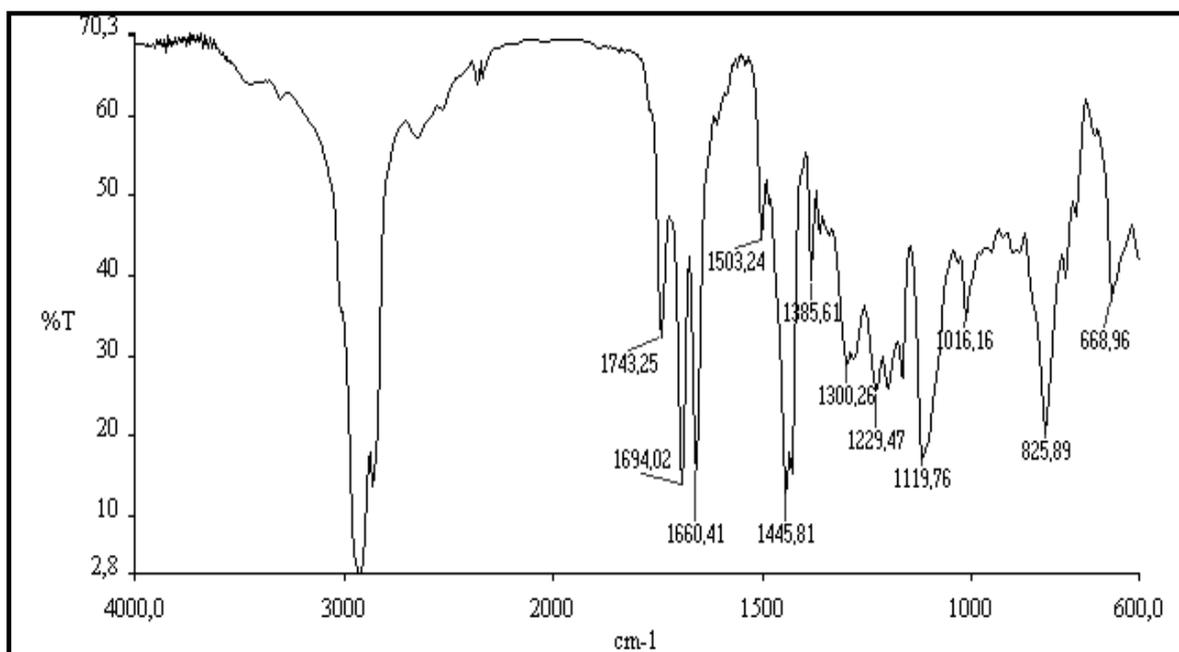


**ESPECTRO 9 – ESPECTRO DA BORRACHA SIS (1161)**

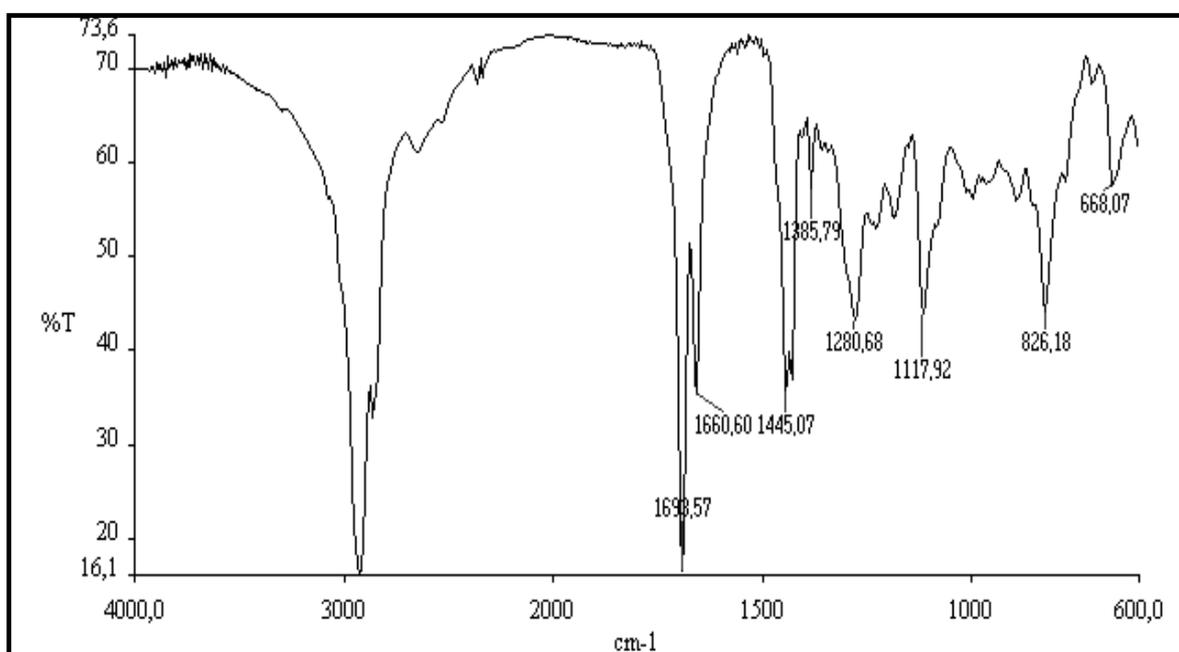


**ESPECTRO 10 – ESPECTRO DA BORRACHA SBS (1102)**

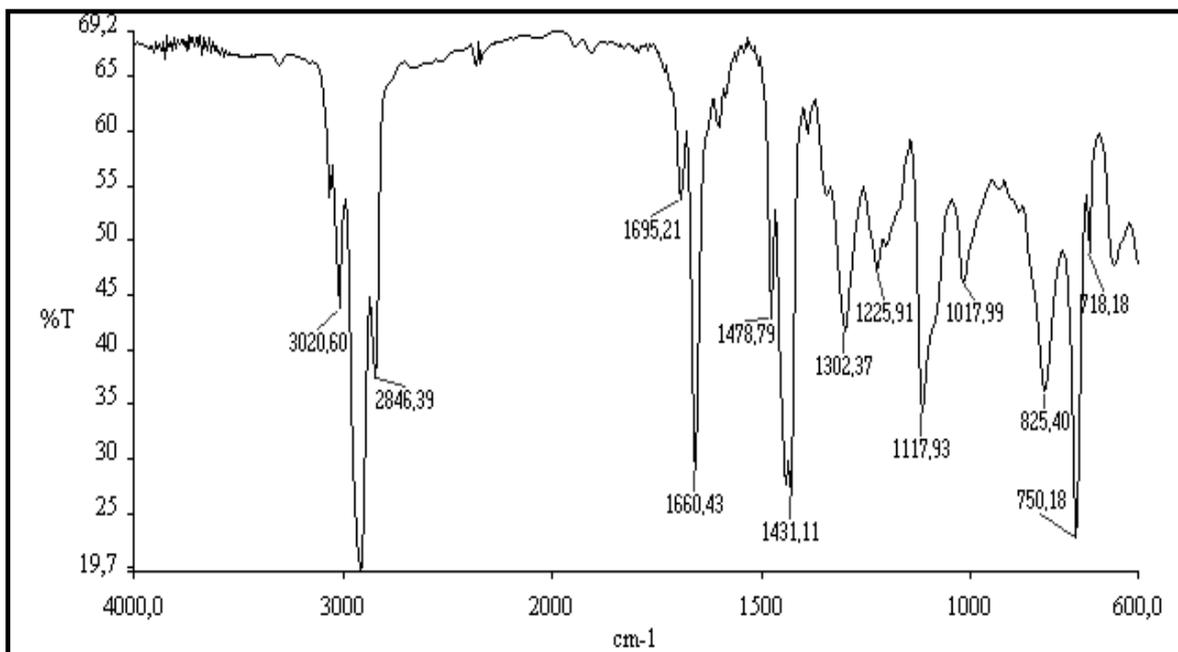




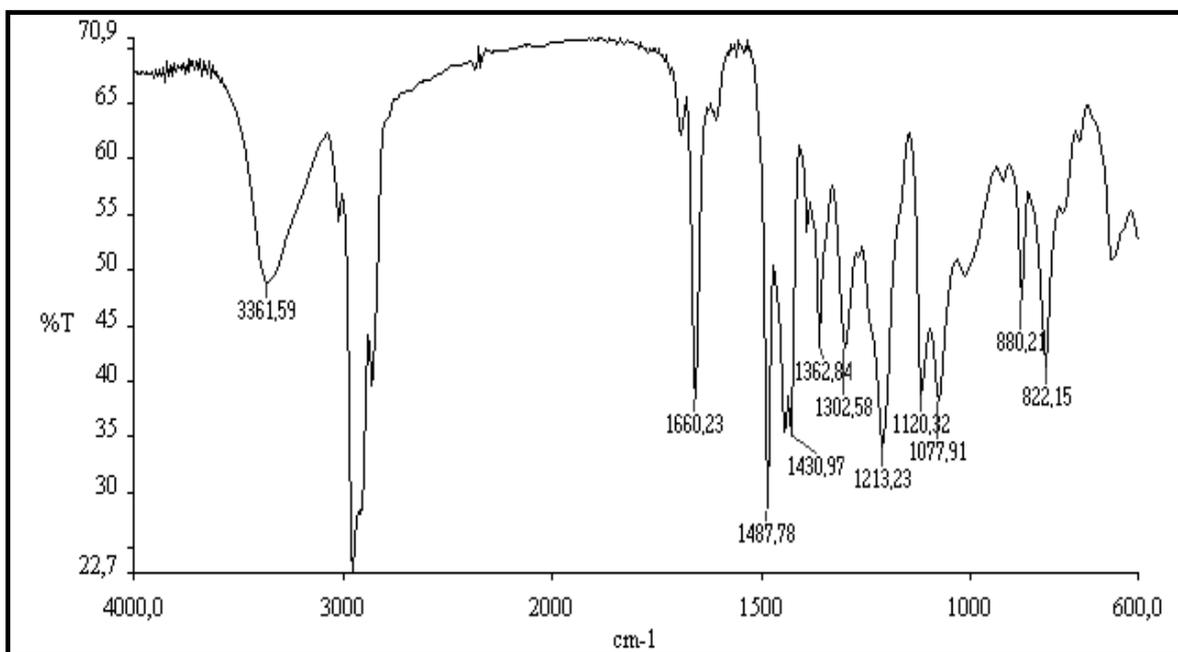
**ESPECTRO 13** – ESPECTRO DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) COM RESINA TERPENO-FENÓLICA (DUREZ 12603)



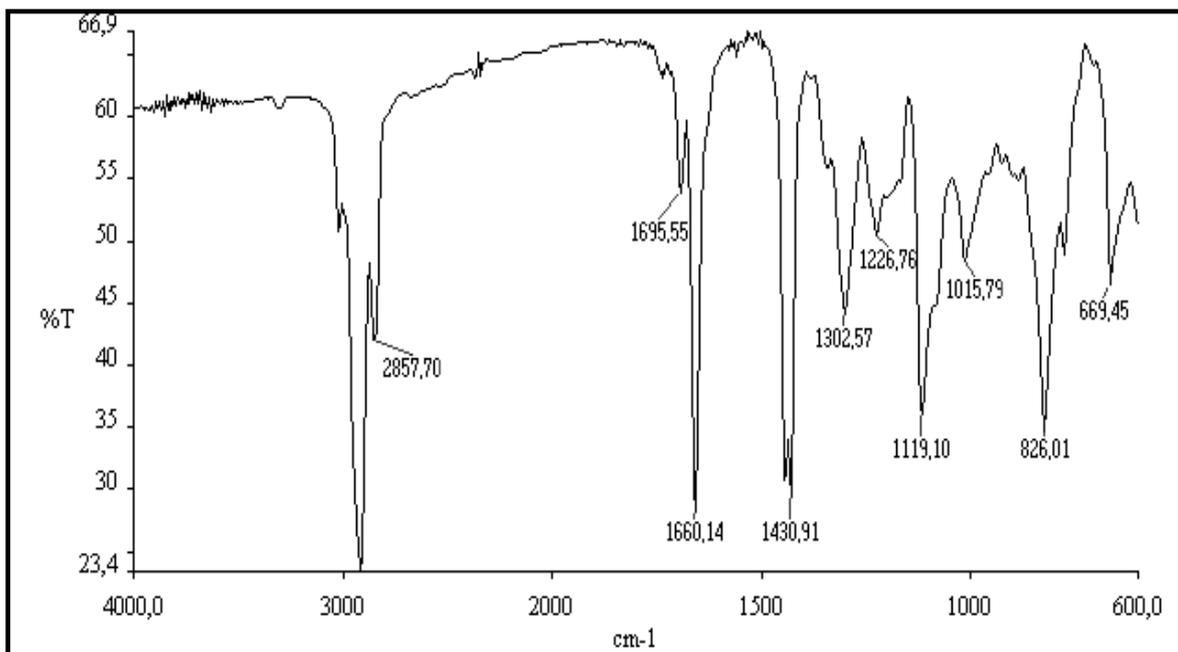
**ESPECTRO 14** – ESPECTRO DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) COM RESINA COLOFÓNIA (WW)



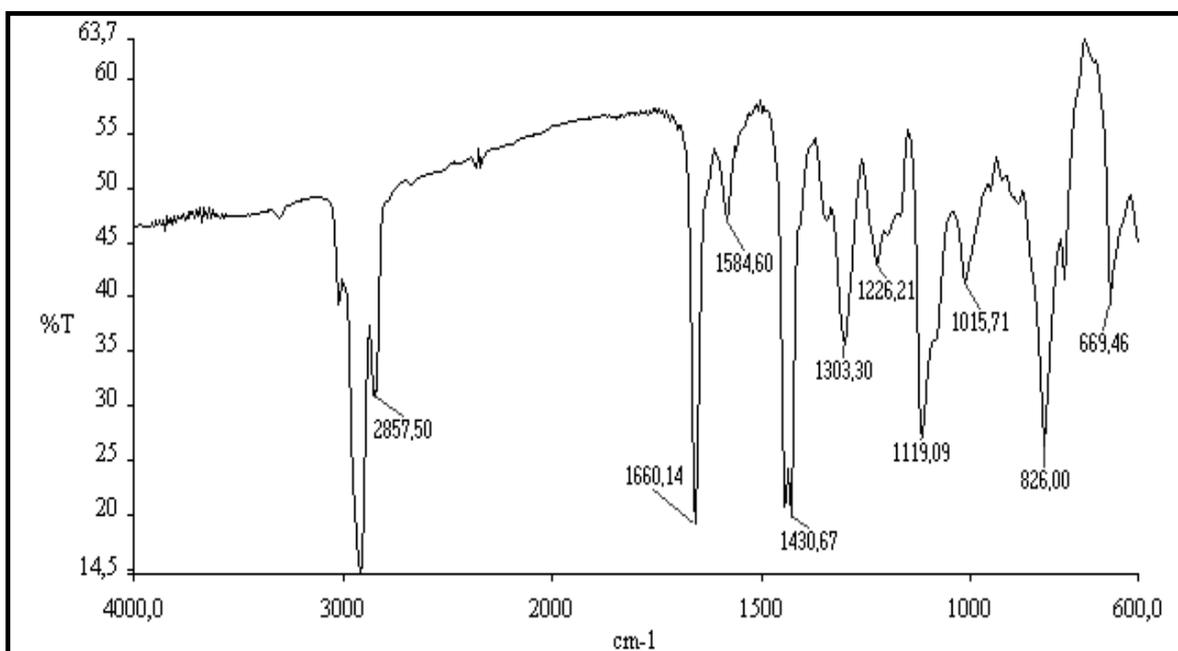
**ESPECTRO 15** – ESPECTRO DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) COM RESINA CUMARONA-INDENO (C-100)



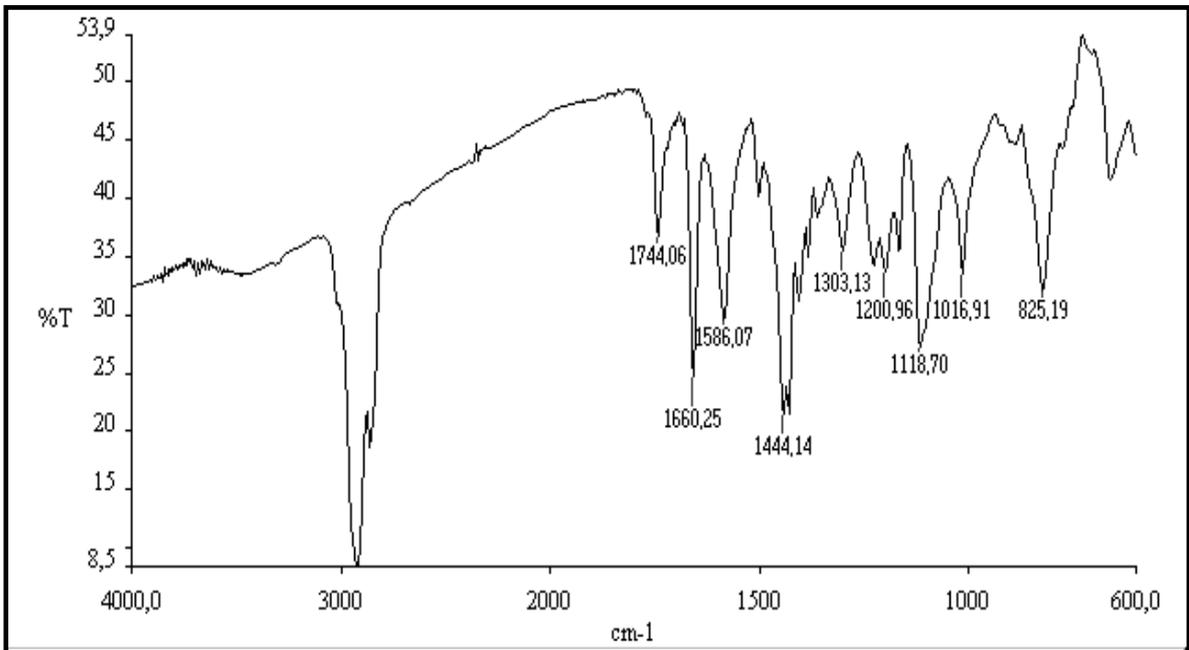
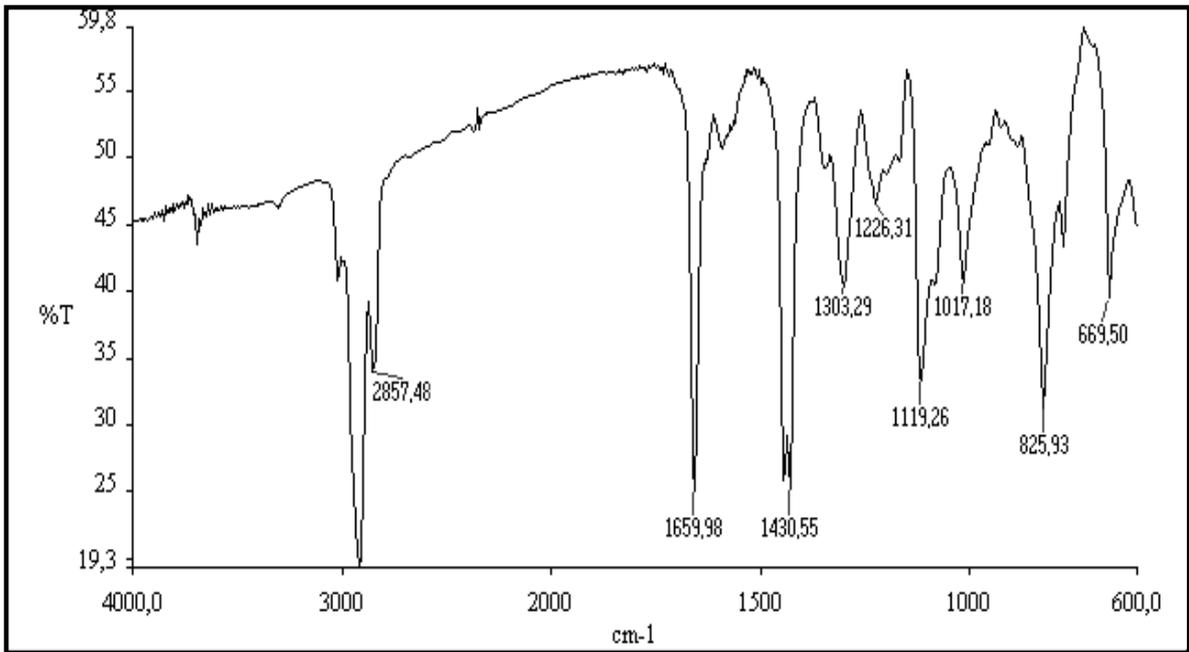
**ESPECTRO 16** – ESPECTRO DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) COM RESINA ALQUIL-FENÓLICA (AP110)

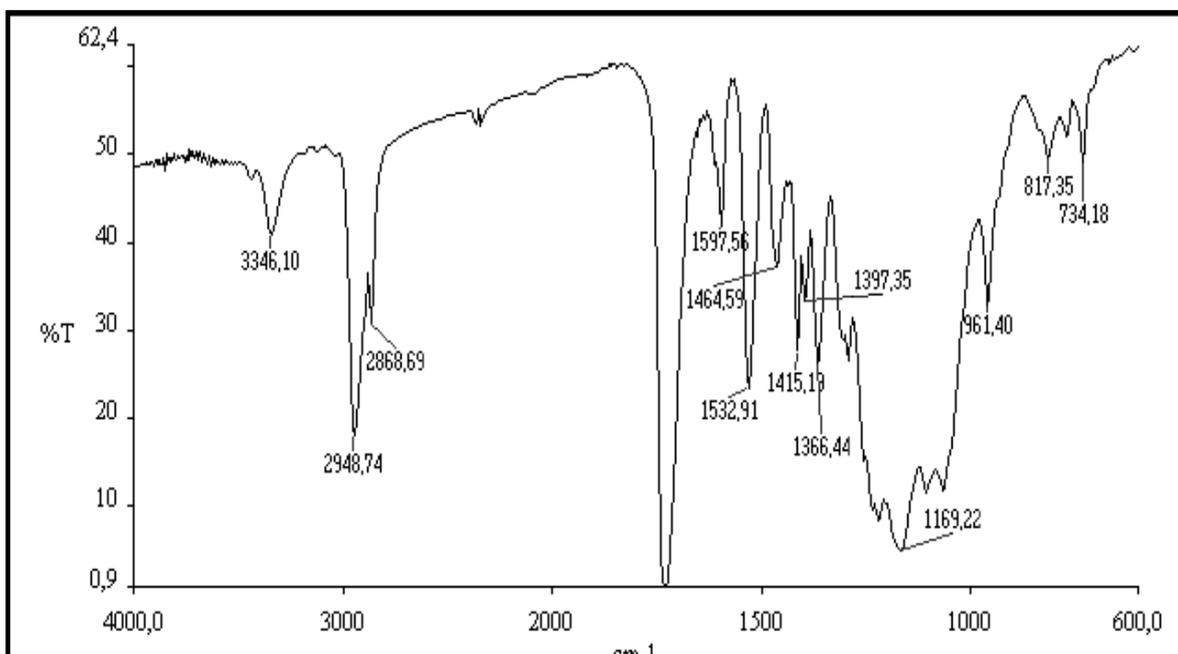
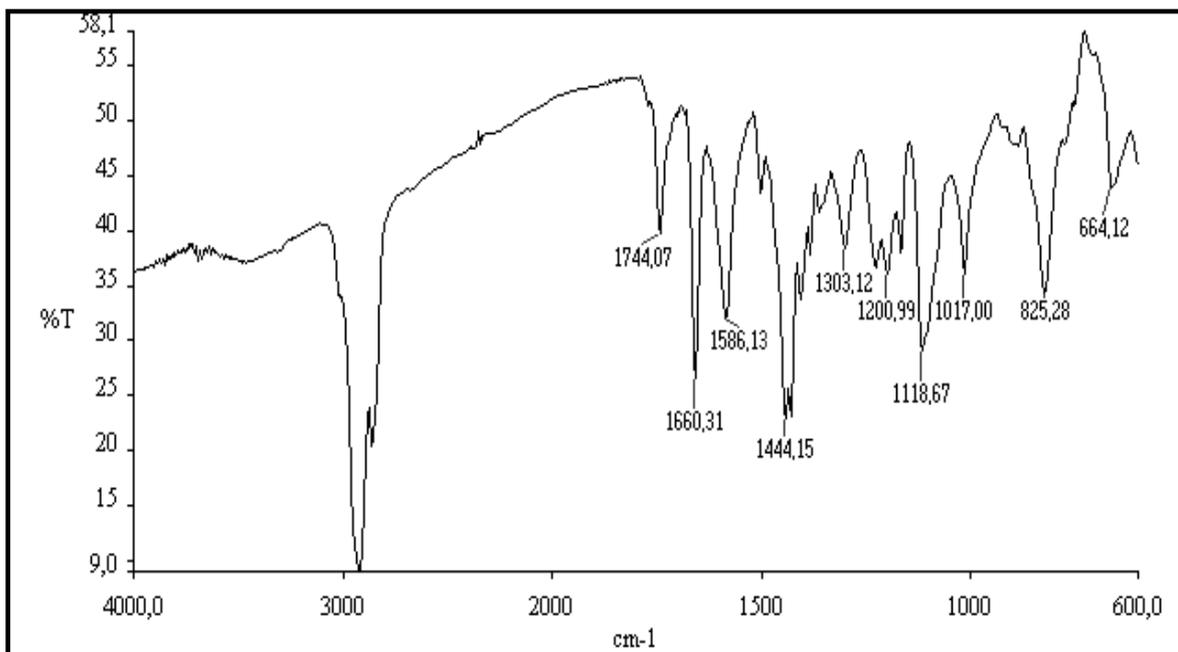


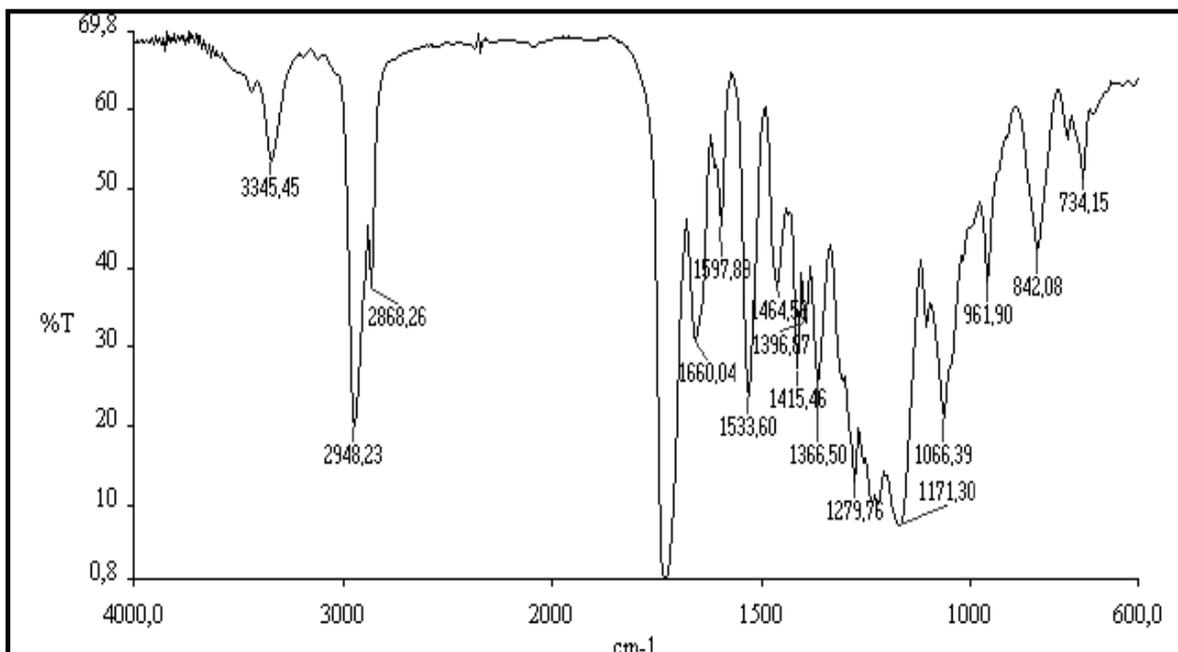
**ESPECTRO 17** – ESPECTRO DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) COM ANTIOXIDANTE (ANOX 20)



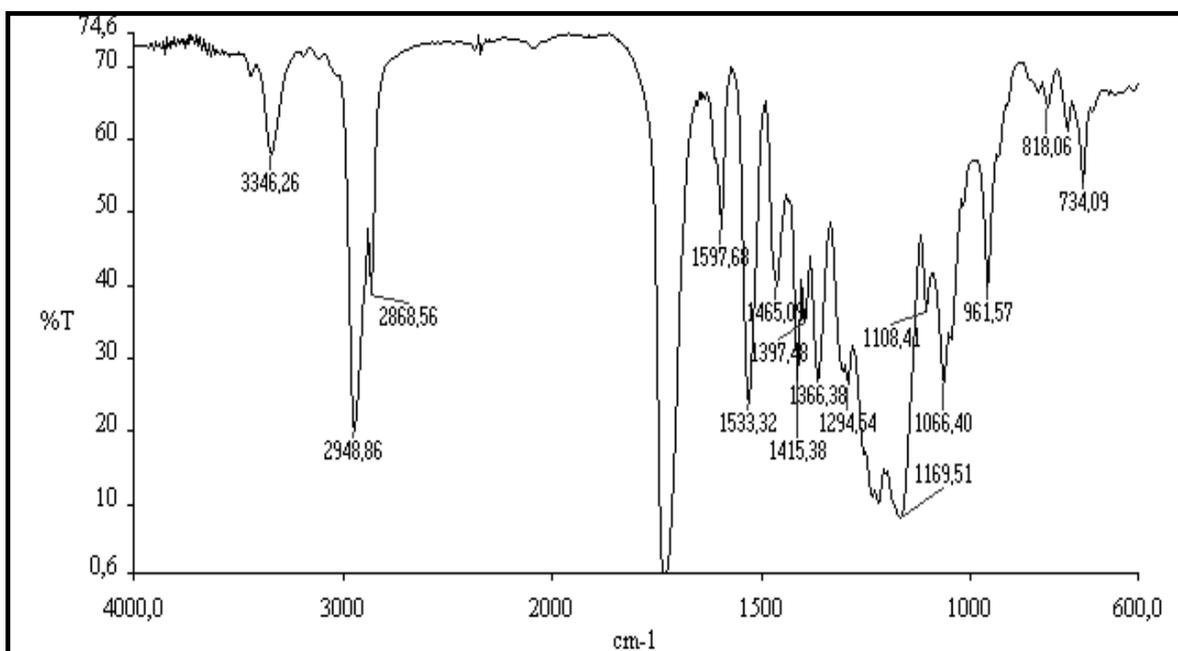
**ESPECTRO 18** – ESPECTRO DA BORRACHA POLICLOROPRENO (WHVA) COM ZNO



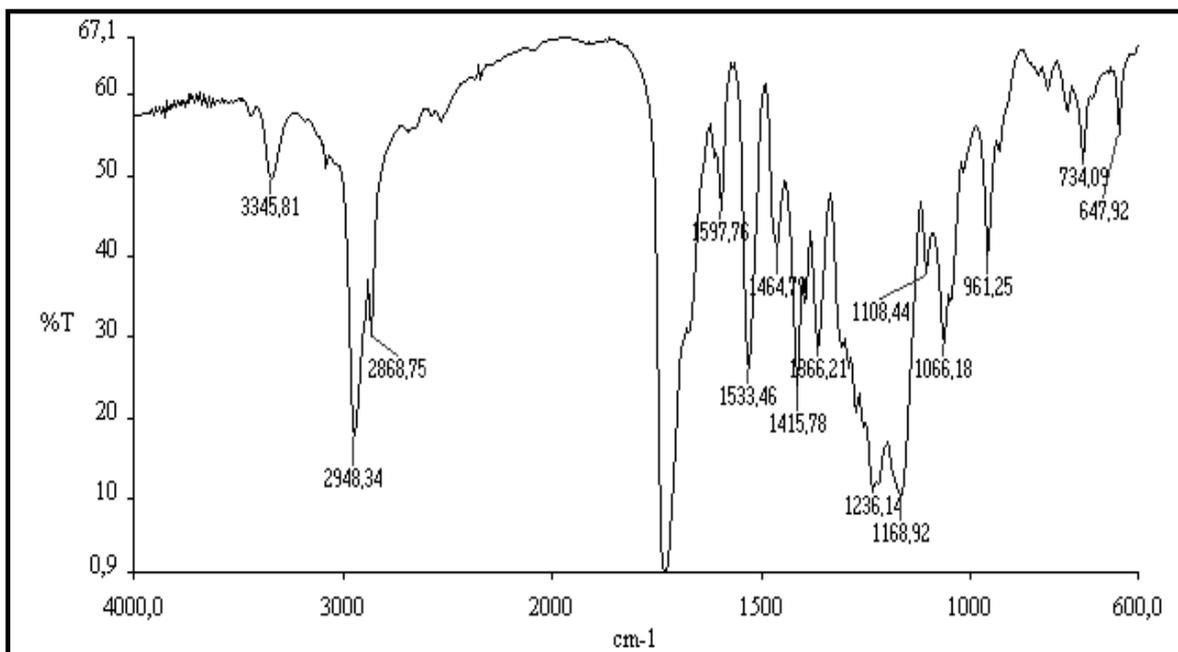




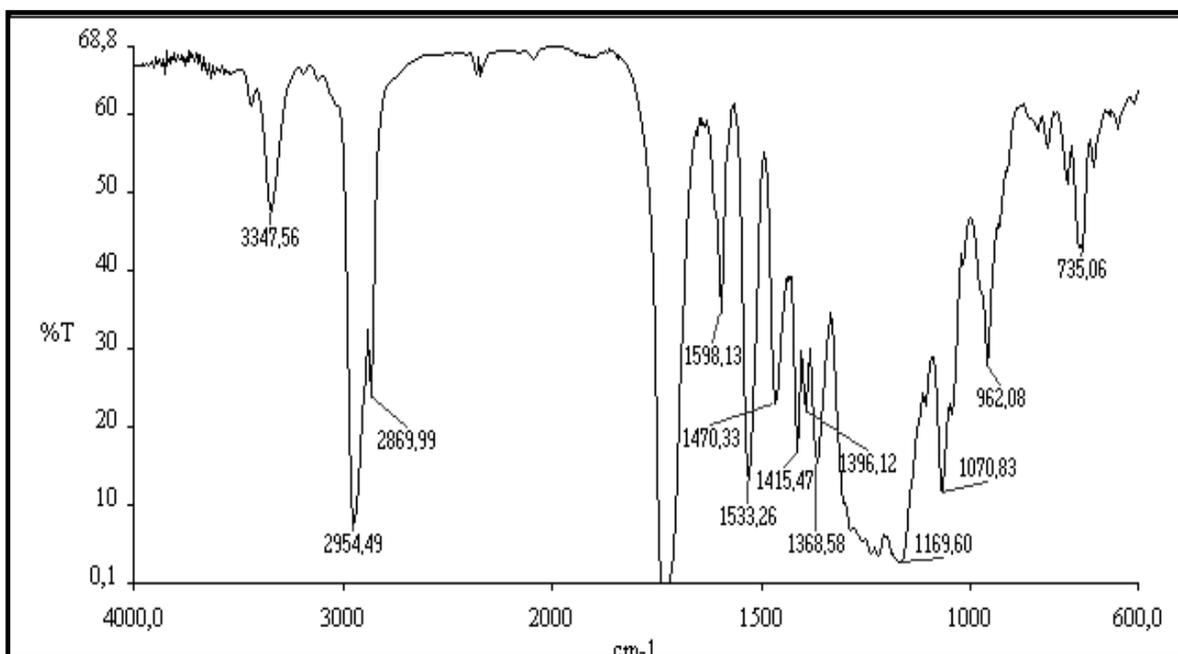
ESPECTRO 23 – ESPECTRO DA BORRACHA POLIURETANO (45-50/18) COM NITROCELULOSE (H 34)



ESPECTRO 24 – ESPECTRO DA BORRACHA POLIURETANO (45-50/18) COM ESTABILIZADOR (TINUVIN B 75)



ESPECTRO 25 – ESPECTRO DA BORRACHA POLIURETANO (45-50/18) COM ÁCIDO CARBOXÍLICO (ÁCIDO FUMÁRICO)



ESPECTRO 26 – ESPECTRO DA BORRACHA POLIURETANO (45-50/18) COM PLASTIFICANTE (DIBP)