

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

**PROPRIEDADES ADESIVAS DE IPNS A BASE DE POLIURETANA DE  
ÓLEO DE MAMONA ASSOCIADA A DIFERENTES POLIACRILATOS**

Eleno Rodrigues Vieira

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre

2005

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

**PROPRIEDADES ADESIVAS DE IPNS A BASE DE POLIURETANA DE  
ÓLEO DE MAMONA ASSOCIADA A DIFERENTES POLIACRILATOS**

Eleno Rodrigues Vieira

Químico Industrial

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

Área de Concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2005

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

Orientador: Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (PPGEM - UFRGS)

Prof. Dr. Sandro Campos Amico (PPGEM - UFRGS)

Prof. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Oliveira Vieira da Cunha (BraskenSA)

Prof. Dr. Antonio César Faria Vilela

Coordenador do PPGEM

" Não tá morto quem peleia! "

(Adágio gaúcho)

Dedico a meus pais, por  
acreditarem e apoiarem todos meus sonhos.

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Madalena de Camargo Forte, pela acolhida, confiança, amizade e orientação, sem os quais a realização deste trabalho não seria possível, o meu profundo agradecimento.

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira pelo respeito, amizade e transmissão de valiosos conhecimentos na área de polímeros.

À querida Taiane Barbosa, aluna de iniciação científica, sem a qual não seria possível a conclusão deste trabalho, o meu agradecimento especial.

Aos colegas Giovane, Miguel, Franco, Letícia, Veronesi, Tiago, Flávia, Fabrício, Bianca, Sandro, Mordini, Cristina, Daniel, Luiz, Jéferson, David, Pedro, Ana Paula e Micheli pela valiosa amizade e colaboração. Especial agradecimento à colega Fernanda, pela amizade e grande empenho na transmissão dos conhecimentos na área de desenvolvimento do trabalho, meu muito obrigado!

Aos colegas do SENAI CETEPO, pelo incentivo e amizade.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lourdes, Mulher, por disponibilizar as instalações do LAPEC para os ensaios de Tração.

Aos meus pais, por sempre acreditarem em mim.

À minha querida namorada Karen pelo amor, incentivo e compreensão.

Aos amigos de fé, Rato, Fumaça, Pelado, Maneco e Fito pelo incentivo de não me deixar esmorecer jamais.

À UFRGS, PPGEM, CNPq, FAPERGS e a toda sociedade brasileira pelo suporte técnico e financeiro.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

## TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS E AFINS

- Vieira, E.R; Forte, M.M.C.; Machado, J.L.M. Estudo das Propriedades Adesivas de Poliuretanas Obtidas a partir do Óleo de Mamona. Anais do 7º CBPol – Congresso Brasileiro de polímeros, Belo Horizonte, MG, 2003.
- Vieira, E.R; Forte, M.M.C.; Machado, J.L.M. Estudo das Propriedades Adesivas de Poliuretanas Obtidas a partir do Óleo de Mamona. Anais da XI Jornada de Jovens Pesquisadores do Grupo Montevideo (AUGM). La Plata , Argentina, 2003.
- Barbosa, T.P.; Vieira, E.R; Forte, M.M.C. Redes de Polímeros Interpenetrantes a Base de poliuretana de Origem Vegetal. Anais do XVI Salão de Iniciação Científica – UFRGS, Porto Alegre , RS, 2004. **(Prêmio Trabalho Destaque)**
- Vieira, E.R; Forte, M.M.C.; Barbosa, T.P. Study of IPNs Adhesive properties obtained from castor oil polyurethanes associated to diferent acrylates. Anais do X International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, 2005.

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVI</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 <i>ADESIVOS - Histórico e Conceitos.....</i>	<i>3</i>
2.1.1 Adesivo.....	4
2.1.2 Substratos (aderendos) .....	5
2.1.3 Mecanismo de Adesão .....	5
2.1.4 Mecanismo de Coesão .....	5
2.1.5 Molhabilidade .....	6
2.2 <i>ADERÊNCIA .....</i>	<i>7</i>
2.2.1 Teoria da Adsorção Física .....	8
2.2.2 Teoria da Adesão Química .....	9
2.2.3 Teoria da Difusão.....	10
2.2.4 Teoria da Ancoragem .....	10
2.2.5 Teoria da Eletrostática.....	11
2.3 <i>PREPARO DA SUPERFÍCIE .....</i>	<i>12</i>
2.3.1 Limpeza Química.....	12
2.3.2 Limpeza Mecânica .....	13
2.4 <i>CLASSIFICAÇÃO DOS ADESIVOS.....</i>	<i>13</i>
Classificação dos Adesivos Orgânico Sintéticos em Famílias [7,13] .....	15
2.4.1 Fenólicos.....	15
2.4.2 Epóxi .....	15

2.4.3	PVC .....	15
2.4.4	Silicones.....	15
2.4.5	Poliamida .....	16
2.4.6	Borracha Nitrílica .....	16
2.4.7	Borracha de Butadieno-Estireno .....	16
2.4.8	Adesivos de Poliacetato de Vinila (PVA).....	16
2.4.9	Adesivos de Borracha Natural (NR).....	17
2.4.10	Adesivos de Cianoacrilato .....	17
2.4.11	Adesivos Acrílicos.....	19
2.4.12	Adesivos de Poliuretano (PU) .....	19
2.5	<i>IPNS – REDES DE POLÍMEROS INTERPENETRANTES</i> .....	20
<b>3</b>	<b>OBJETIVO .....</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL .....</b>	<b>27</b>
4.1	<i>MATERIAIS</i> .....	27
4.2	<i>SÍNTESE DAS POLIURETANAS (PU)</i> .....	27
4.3	<i>ADESIVIDADE (LAP SHEAR STRENGHT) (PUs)</i> .....	28
4.3.1	Teste de Poder Adesivo (Metal-Metal).....	29
4.3.2	Teste de Poder Adesivo (madeira-madeira) .....	30
4.4	<i>SÍNTESE DAS IPNs</i> .....	30
4.5	<i>ADESIVIDADE (LAP SHEAR STRENGTH) (IPNs)</i> .....	32
4.6	<i>CARACTERIZAÇÃO DAS PUS E IPNs</i> .....	33
4.6.1	Espectroscopia de Infravermelho.....	33
4.6.2	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	33
4.6.3	Termogravimetria .....	34
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
5.1	<i>AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DAS PUs POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)</i> .....	35
5.2	<i>EFEITO DA RAZÃO MOLAR NCO/OH NA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (Tg) DA PU</i> 37	

5.3	<i>AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA PU (NCO/OH=1,99) E DOS ADESIVOS COMERCIAIS TESTADOS .....</i>	<i>39</i>
5.4	<i>AVALIAÇÃO DO PODER ADESIVO DE PUs A BASE DE ÓLEO DE MAMONA .....</i>	<i>42</i>
5.4.1	Poder Adesivo Metal-Metal.....	42
5.4.2	Poder Adesivo Madeira-Madeira.....	44
5.5	<i>AVALIAÇÃO DO PODER ADESIVO DAS IPNs A BASE DE PU E DIFERENTES ACRILATOS 46</i>	
5.5.1	IPNs DE PU E POLI(ACRILATO DE ETILA) .....	46
5.5.2	IPNs DE PU E POLI(ACRILATO DE BUTILA) .....	48
5.5.3	IPNs DE PU E POLI(METACRILATO DE BUTILA).....	50
5.5.4	IPNs DE PU E POLI(METACRILATO DE METILA).....	51
5.6	<i>AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS IPNs DE PU E ACRILATOS E DOS ADESIVOS COMERCIAIS TESTADOS.....</i>	<i>55</i>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>59</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>60</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>61</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Forças de ligação de uma junta adesiva (adesão e coesão) [10] .....	6
Figura 2. Ângulo de contato entre adesivo e substrato [9].....	7
Figura 3. Mecanismo de adesão por adsorção física (adesivo-substrato) [9].....	9
Figura 4. Mecanismo de adesão química (adesivo-substrato) [9] .....	9
Figura 5. Mecanismo de adesão por interdifusão (adesivo-substrato) [9].....	10
Figura 6. Mecanismo de adesão por ancoragem (adesivo-substrato) [9].....	11
Figura 7. Mecanismo de adesão por forças eletrostáticas (adesivo-substrato) [9] .....	11
Figura 8. Efeito de contaminantes no substrato no processo de adesão [10].....	12
Figura 9. O processo de cura de adesivos a base de cianoacrilatos. (1) Material no estado líquido. (2) Umidade superficial do substrato (•) neutralizando estabilizante (•), (3) Início da polimerização, (4) Cadeias entrelaçando-se entre si [10]. .....	18
Figura 10. Mecanismo de polimerização de Cianoacrilatos [15].....	18
Figura 11. Reação geral de obtenção de um poliuretano [6] .....	19
Figura 12. Representação da estrutura química do ácido ricinoléico (Óleo de Mamona).....	21
Figura 13. Estrutura física supramolecular de uma IPN.....	21
Figura 14. Estrutura física dos tipos de IPNs: (a) IPN seqüencial; (b) IPN simultânea; (c) semi IPN. — rede A; ---- rede B; (• e • sítios de reticulação; M = monômeros; C = catalisador; X = agente reticulante e P = polimerização.).....	23
Figura 15. Termogramas de TGA de IPNs de PU/PMMA (NCO/OH = 1,4) [35].....	24
Figura 16 Sistema reacional para obtenção das PUs.....	28
Figura 17 Modelo do corpo de prova - Ensaio de resistência ao cisalhamento trativo .....	29
Figura 18. Espectro FTIR do (a) óleo de mamona, (b) óleo de mamona e TDI (NCO/OH = 1,99) no início, (c) após 30' e (d) após 60' de reação [46]. .....	36

Figura 19. Produtos intermediários propostos na reação do óleo de mamona com TDI. ....	37
Figura 20. Termogramas de DSC de amostras de PU a base de óleo de mamona para diferentes razões molares NCO/OH. ....	38
Figura 21. Termograma de TGA da PU NCO/OH=1,99 e adesivos comerciais. ....	40
Figura 22. Resistência ao cisalhamento (MPa) de adesivos comerciais e PUs a base de óleo de mamona em substrato metálico .....	42
Figura 23. Resistência ao cisalhamento (MPa) de adesivos comerciais e PUs a base de óleo de mamona em substrato de madeira .....	44
Figura 24. Poder adesivo das IPNs a base de PU1,99 e PEA com relação à PU 1,99 e adesivos comerciais em substratos metálicos e madeira. ....	47
Figura 25. Poder adesivo das IPNs de PU1,99 e PBA com relação à PU 1,99 e adesivos comerciais em substratos metálicos e madeira. ....	49
Figura 26. Poder adesivo das IPNs de PU1,99 e PBMA com relação à PU 1,99 e adesivos comerciais em substratos metálicos e madeira. ....	50
Figura 27. Poder adesivo das IPNs de PU1,99 e PMMA com relação à PU 1,99 e adesivos comerciais em substratos metálicos e madeira. ....	52
Figura 28. Comparação hipotética proposta para a polarização de cargas no adesivo com PMMA (a) e com PBMA (b) e (c) distribuição de cargas na interface adesivo-substrato (+) carga positiva e (+) carga negativa .....	54
Figura 29. Termograma de TGA da PU1,99/PMMA 40/60.....	55
Figura 30. TGAs dos adesivos comerciais testados, PU e IPN (PU/PMMA 60/40).....	57

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Vantagens e limitações da utilização de adesivos [5,].	4
Tabela 2. Tipos de IPNs e definições.	22
Tabela 3. Acrilatos utilizados na obtenção das IPNs.	31
Tabela 4. Código das IPNs segundo sua composição percentual.	32
Tabela 5. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da PU curada (adesivo) em função da razão molar NCO/OH.	39
Tabela 6. Valores das temperaturas de degradação (inicial, final e máxima), perda de massa e resíduo dos adesivos comerciais testados e da PU (NCO/OH=1,99).	41
Tabela 7. Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo dos adesivos comerciais e das PUs na adesão metal-metal.	43
Tabela 8. Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo dos adesivos comerciais e das PUs na adesão madeira-madeira.	45
Tabela 9. Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo dos adesivos comerciais e da PU 1,99 em metal e madeira.	47
Tabela 10 Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo das IPNs de PU/PEA em metal e madeira.	47
Tabela 11 Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo das IPNs de PU/PBA em metal e madeira.	49
Tabela 12 Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo das IPNs de PU/PBMA em metal e madeira.	51
Tabela 13 Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo das IPNs de PU/PMMA em metal e madeira.	52
Tabela 14. Valores das temperaturas de degradação (inicial, final e máxima), perda de massa e resíduo das IPNs de PU1,99/Poliacrilatos.	56

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

BA: Acrilato de Butila

BMA: Metacrilato de Butila

DIN: Deutsches Institut für Normung

DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura

DMA: N-N-Dimetilanilina

EA: Acrilato de Etila

Eq.: Equação

EVA: Poli(etileno acetato de vinila)

FTIR: Espectrometria de Infravermelho

IPN: Rede de polímeros interpenetrantes

ISO: International Organization for Standardization

MBA: Metacrilato de Butila

MMA: Metacrilato de Metila

NCO: Isocianato

NR: Borracha natural

OH: Hidroxila

PBA: Poli(acrilato de butila)

PBMA: Poli(metacrilato de butila)

PBO: Peróxido de Benzoíla

PEA: Poli(acrilato de etila)

PEG: Poli(etileno glicol)

PMMA: Poli(metacrilato de metila)

PSA: Adesivo sensível a pressão

PU: Poliuretano

PVA: Poli(acetato de vinila)

PVC: Poli(cloreto de vinila)

$\tau$  : Resistência ao cisalhamento

TDI: Tolueno Diisocianato

Tdi: Temperatura de degradação inicial

Tdf: Temperatura de degradação final

Td máxima: Temperatura de degradação máxima

Tg: Temperatura de transição vítrea

TGA: Análise Termogravimétrica

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas poliuretanas (PUs) a base de óleo de mamona e redes de polímeros interpenetrantes (IPNs) de PU com polímeros acrílicos, com o objetivo de avaliar o potencial destas como adesivos para substratos metálicos e madeira. Inicialmente foram sintetizadas poliuretanas (PUs) a partir de óleo de mamona e tolueno-diisocianato (TDI) com diferentes razões molares NCO/OH. Estas foram avaliadas quanto ao seu poder adesivo, se competitivo ou não na adesão metal-metal e madeira-madeira quando comparada a adesivos comerciais. A reação de obtenção da PU foi acompanhada por FTIR. Os materiais obtidos foram analisados por DSC e TGA. Os testes do poder adesivo, avaliados pela medida da resistência ao cisalhamento (*Lap Shear Strength*) mostraram que a PU com razão molar NCO/OH igual a 1,99 era competitiva frente aos adesivos comerciais testados. A partir da PU com melhor poder adesivo (NCO/OH=PU 1,99) e Poli(acrilatos) (PMMA, PBMA, PBA e PEA), foram sintetizadas redes de polímeros interpenetrantes (IPNs). As IPNs foram aplicadas em substratos metal-metal e madeira-madeira e também foram avaliadas quanto à resistência ao cisalhamento para avaliação do poder adesivo. Verificou-se que a adesividade das IPNs variou conforme o tipo de Poli(acrilato) usado em sua composição, obtendo-se para alguns valores ótimos de tensão, próximos aos dos adesivos comerciais. A PU com razão molar NCO/OH igual a 1,99 e as IPNs de PU com PMMA mostraram ser bons adesivos para madeira e metal.

## ABSTRACT

In this study, polyurethanes (PUs) from castor oil and interpenetrating polymer networks (IPNs) based on PU and Poly(acrylates) were synthesized. The aim of this work was to evaluate PU and IPNs potential as adhesives for metal and wood substrates. Initially, PUs from castor oil and Toluene Diisocyanate at different NCO/OH molar ratio were synthesized. The adhesive power of the PUs were evaluated on metal-metal and wood-wood substrates and compared to commercial adhesives. The obtained materials were analyzed by FTIR, DSC and TGA. The materials adhesive power, evaluated in lap shear strength tests, showed that the PU obtained at 1,99 (NCO/OH) molar ratio was competitive when compared to commercial adhesives. From this PU and Poly(acrylates) (PMMA, PBMA, PBA and PEA) Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) were synthesized. The IPNs were applied to metal-metal and wood-wood substrates were also evaluated in lap shear strength tests. It was verified that the IPN adhesivity varied according to the type of Poly(acrylate) used in its composition and the molar ratio (NCO/OH), some of them producing tensile strength close to those of tested commercial adhesives. The PU with 1,99 (NCO/OH) molar ratio and the related IPNs with PMMA showed a high potential as adhesives.

# 1 INTRODUÇÃO

A utilização de recursos renováveis como substitutos em potencial dos petroquímicos tem atraído a atenção de muitos pesquisadores. As atenções estão voltadas principalmente no desenvolvimento de novos materiais a partir de produtos naturais.

Os óleos naturais funcionalizados, principalmente triglicérides, têm sido utilizados para obtenção de novos materiais, tais como, óleo lasquerella, óleo de veronia e o óleo de mamona. Estes óleos possuem funcionalidade química múltipla e são uma alternativa natural ao petróleo.

O óleo de mamona em particular tem recebido maior atenção, pois além de ser um produto renovável, já é produzido em larga escala comercial, cerca de 170 milhões de toneladas/ano. Os maiores produtores mundiais de óleo de mamona são a Índia (83%), China (7%) e Brasil (3%). Este óleo, conhecido no Brasil como óleo de rícino, possui uma enorme versatilidade química dentro do ramo industrial. Ele tem sido utilizado no ramo de plásticos, cosméticos, tintas e vernizes, na siderurgia, além de ser indispensável para impedir o congelamento de combustíveis e lubrificantes de aviões a baixíssima temperatura.

Tendo em vista as variadas aplicações deste óleo, diversas linhas de pesquisa para o desenvolvimento de novos materiais foram implementadas com o passar dos anos. Cabe ressaltar que o óleo de mamona tem sido sistematicamente utilizado na reposição de polióis sintéticos na produção de poliuretanas (PUs) e/ou redes de polímeros interpenetrantes (IPN), gerando materiais que apresentam excelentes propriedades elétricas, propriedades adesivas, resistência ao choque e estabilidade hidrolítica [1-3].

A utilização do óleo de mamona na síntese de PUs e IPNs permite a obtenção de adesivos livres de solventes orgânicos e proporciona o desenvolvimento de materiais com variadas propriedades mecânicas, químicas e adesivas. Assim é

possível adequar o adesivo a uma aplicação específica variando-se as proporções das matérias primas que o compõe.

O uso de adesivos na união de substratos é indispensável em muitos setores da indústria automobilística, moveleira, calçadista, de construção civil e de embalagens. Um exemplo particular da alta eficiência das técnicas de adesão pode ser observado na utilização de adesivos na construção de aviões e foguetes [4].

A tecnologia de união de substratos com adesivos ou colagem se tornou, portanto, um fator econômico que não pode ser subestimado nem pelos usuários nem pelos fabricantes de adesivos. Os adesivos permitem que seja atingido um nível de economia que anteriormente não era possível. A união através de adesivos é a única maneira de viabilizar projetos de baixo peso, como por exemplo, a troca de pontos com rebites metálicos e pontos de solda por adesivos, com economia de material e energia [5].

Neste trabalho o óleo de mamona foi utilizado na obtenção de PUs com diferentes razões molares NCO/OH e IPNs à base de PU associadas a diferentes polímeros acrílicos, neste caso, Poli(metacrilato de metila) (PMMA), Poli(metacrilato de butila) (PBMA), Poli(acrilato de etila) (PEA) e Poli(acrilato de butila) (PBA). Suas propriedades adesivas foram avaliadas frente aos substratos metal e madeira.

Correlações entre composição, estrutura da IPN, propriedades adesivas e propriedades térmicas foram estabelecidas visando avaliar o desempenho destes materiais como adesivos. Adesivos comerciais a base de Poli(acetato de vinila) (PVA), borracha natural (NR) e Poli(cianoacrilatos) foram selecionados e avaliados para fins de estudo comparativo.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### ***2.1 ADESIVOS - HISTÓRICO E CONCEITOS***

O uso de colas vem dos tempos mais remotos. Desde 4000 a.C. já empregava-se cimentos betuminosos para unir ossos de marfim em estátuas na Babilônia. Em 2000 a.C., substâncias como a caseína e o amido, dos quais as propriedades já eram conhecidas, eram usadas na união de materiais. Os antigos egípcios já utilizavam goma arábica, ovos, bálsamos líquidos e resinas de árvores como colas. Até o XIX, as colas eram obtidas somente a partir de plantas e animais. Durante o século XX, no entanto, colas quimicamente sintetizadas foram desenvolvidas e o nome adesivo foi então introduzido. [1,6,7].

O desenvolvimento de adesivos sintéticos procedeu paralelamente ao desenvolvimento dos plásticos, tendo início em 1845 com a nitração da celulose em nitrato de celulose, o primeiro material plástico sintético, do qual uma solução etérea foi utilizada na indústria de sapatos e botas na colagem do couro por volta do ano de 1910. Os produtos descobertos em 1872 por Adolfo von Bayer pela condensação do fenol com o formaldeído foram a base para os primeiros materiais plásticos. Em 1930, no entanto, polímeros de condensação de fenol-formaldeído e uréia-formaldeído descobertos por Goldsmidt e reconhecidos em 1920 por John como adesivos, foram processados em larga escala e utilizados como tal [6].

Os processos de polimerização desenvolvidos nos anos 20 deram início a uma larga variedade de novos materiais, termoplásticos e elastoméricos, destacando-se o policloropreno e polímeros similares, utilizados como base de adesivos. A relação entre a classe das poliuretanas (PU) e epóxi, os quais foram desenvolvidos na metade dos anos 30, expandiram consideravelmente uma gama de plásticos [6].

### 2.1.1 Adesivo

O termo adesivo inclui todos os produtos que são comumente conhecidos como colas, cimentos, pastas e selantes. Um adesivo pode ser definido como a substância que permite a união de diferentes partes ou materiais, introduzindo novas funções e propriedades [6,8].

Como qualquer tecnologia, existem vantagens e desvantagens inerentes ao uso de adesivos. Estas estão relacionadas na Tabela 1 e apresentam importância variável conforme o substrato, condições de aplicação e uso do adesivo.

**Tabela 1. Vantagens e limitações da utilização de adesivos [5,9].**

Vantagens	Limitações
- Os mais diversos materiais podem ser unidos;	- Baixa resistência ao descascamento;
- Pode-se obter uma distribuição uniforme de tensões perpendiculares a superfície da união;	- Envelhecimento, especialmente em caso de ligações entre metais e plásticos;
- O método de aplicação implica pouco uso de calor;	- Necessidade de pré - tratamento da superfície do substrato;
- Projetos de baixo peso são viabilizados; (ex: substituição de rebites e pontos de solda por adesivos)	- Longos tempos de cura;
- É possível a união de plásticos sensíveis ao calor;	- Fraca resistência em elevadas temperaturas;
- Metais revestidos por plásticos podem ser unidos;	- Vida útil dependente do ambiente;
- Trata-se de um processo de união automatizável.	- Toxicidade e inflamabilidade em alguns adesivos.

Para um melhor entendimento do processo de adesão alguns termos básicos devem ser conhecidos, como por exemplo, mecanismos de adesão e coesão e molhabilidade.

### **2.1.2 Substratos (aderendos)**

Substratos são os materiais que têm suas superfícies unidas através de um adesivo. Substrato é a denominação geral dada a todo material, cuja superfície sobre o qual uma camada de revestimento é espalhada, qualquer que seja sua função [8].

Os adesivos funcionam como pontes entre superfícies de substratos, quer sejam do mesmo material ou não. O mecanismo de adesão conforme ilustrado na Figura 1 depende [10]:

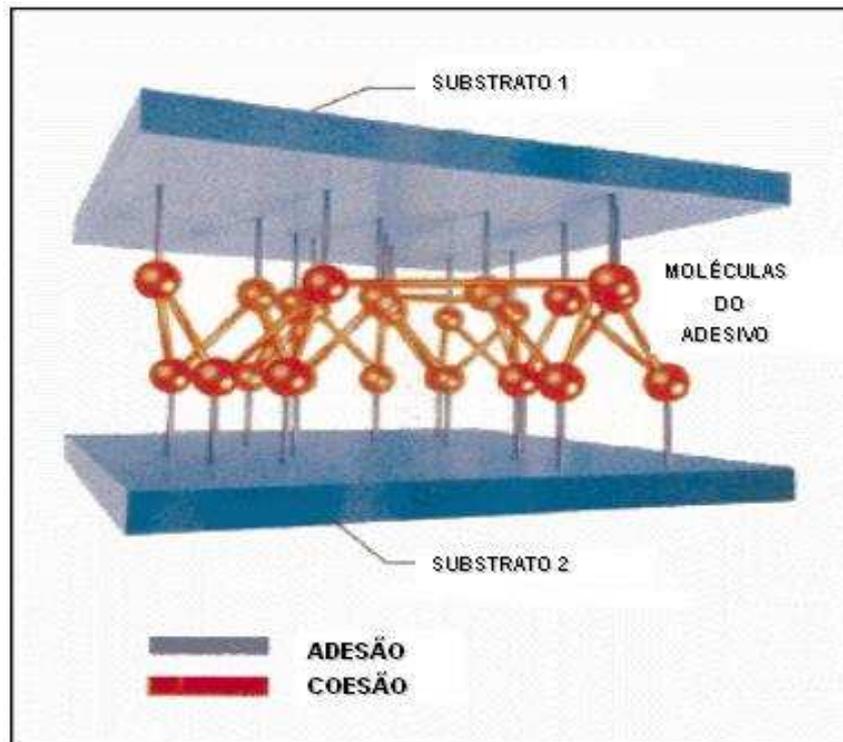
- da ligação do adesivo ao substrato (adesão); e
- da sua resistência coesiva, ou seja, dentro do próprio adesivo (coesão).

### **2.1.3 Mecanismo de Adesão**

O mecanismo de adesão é o fenômeno que mantém superfícies juntas através de forças interfaciais e pode ser definida como a força de atração, ou energia de ligação entre moléculas. Essas forças interfaciais podem ser mecânicas (encaixe), eletrostáticas (cargas elétricas) ou de atração molecular (forças de valência). O conjunto ternário substrato-adesivo-substrato constitui a junta adesiva; requer a adesão entre as interfaces do adesivo e do substrato, e a coesão da camada do adesivo [8].

### **2.1.4 Mecanismo de Coesão**

O mecanismo de coesão é o fenômeno que mantém juntas as partículas de uma substância, através de forças de valência primárias ou secundárias. A força coesiva de um adesivo polimérico depende do tamanho molecular, da organização macromolecular e da uniformidade supramolecular [8].



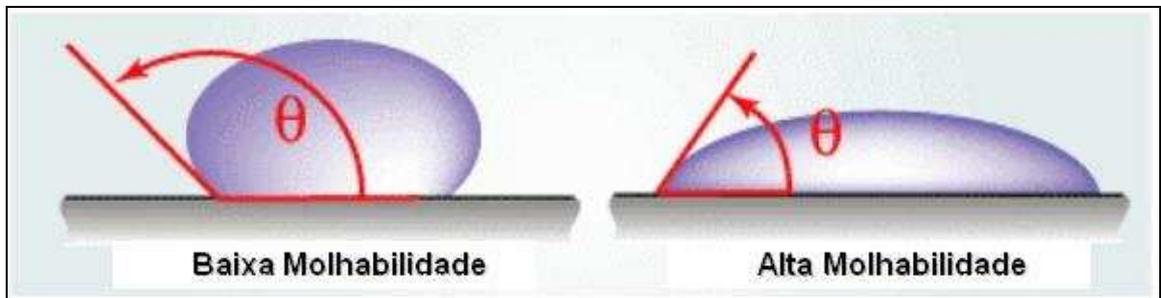
**Figura 1. Forças de ligação de uma junta adesiva (adesão e coesão) [10]**

### **2.1.5 Molhabilidade**

Molhabilidade é a propriedade que avalia a facilidade que um material líquido tem de se espalhar sobre uma superfície de qualquer sólido, promovendo íntimo contato entre ambos. Se as moléculas do adesivo têm mais atração por si do que pela superfície do sólido, elas tendem a não contatar inteiramente o sólido. Para formar os laços adesivos entre o adesivo e a superfície, o adesivo tem que molhar a superfície primeiro; em outras palavras, deve ser aplicado na forma líquida (como uma solução, dispersão, ou quente). O adesivo deve molhar a superfície do material a ser unido e aderir a ele de forma a permitir a transferência de forças mecânicas, ou seja ele deve apresentar adesão e coesão [5].

O ângulo de contato teta ( $\theta$ ) permite quantificar a afinidade do líquido pelo sólido. Quando o ângulo é grande a molhabilidade é baixa e vice-versa. Se o

ângulo é nulo a molhabilidade é perfeita, e indica a máxima afinidade do adesivo pelo substrato conforme representado na Figura 2 [8].



**Figura 2. Ângulo de contato entre adesivo e substrato [9]**

Para uma boa adesão, um adesivo deve apresentar no momento de sua aplicação energia de coesão menor que a energia de adesão, isto é, deve ser fluído o suficiente para molhar toda a superfície do substrato, sem deixar bolhas de ar, que atuam como focos de tensão, enfraquecendo a junta adesiva. Deve também ter afinidade química pelo substrato e ser tão homogêneo quanto possível. Após a cura o adesivo deve tornar-se um material de resistência mecânica e química adequada a suportar os esforços para os quais a junta foi projetada [1,8].

## **2.2 ADERÊNCIA**

A aderência na tecnologia dos adesivos é vista como a interação entre uma superfície sólida e uma segunda fase sólida ou líquida. A aderência de um adesivo a um objeto ou substrato pode ser explicada como o somatório de forças, mecânicas, físicas e químicas que se sobrepõem e interagem umas com as outras. Embora não seja possível explicar separadamente o mecanismo de ação destas forças, pode-se distinguir, por exemplo, uma adesão mecânica devido a ancoragem mecânica do adesivo nos poros do substrato, de uma adesão específica onde o efeito está baseado em forças intermoleculares e ligações químicas [6,7].

Existem cinco teorias para explicar os mecanismos de adesão, sendo elas: Teoria da adsorção física, da adesão química, da difusão, da ancoragem e da eletrostática, separadamente detalhadas abaixo.

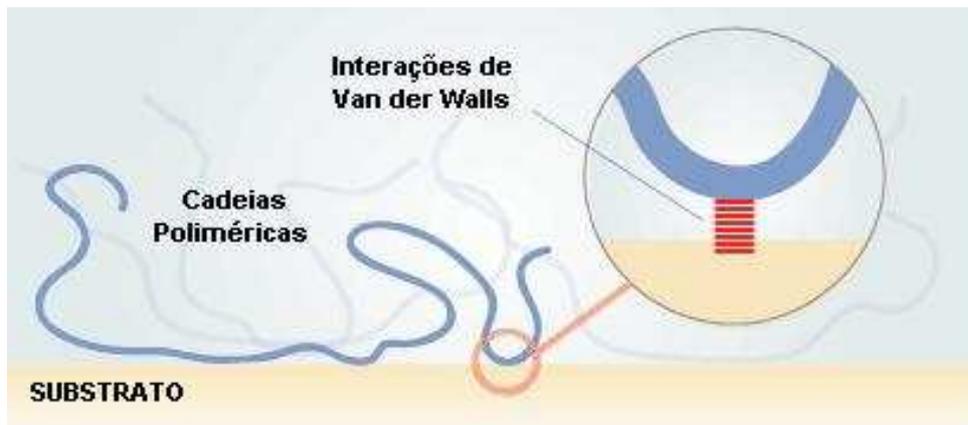
### **2.2.1 Teoria da Adsorção Física**

A adsorção física envolve forças de Van der Waals na interface do substrato adesivo conforme representado na Figura 3. Essa envolve atrações entre dipólos permanentes e induzidos e podem ser de três tipos [11]:

***Interação dipólo-dipólo*** - A eletronegatividade dos átomos que constituem uma molécula podem fazer com que esta apresente cargas virtuais (dipólos) em função da distribuição não uniforme dos elétrons. Um caso particular das interações dipólo-dipólo é o das interações que contém hidrogênio ligado a elementos eletronegativos como F, O, N, e Cl. A energia destas ligações pode variar de 2 a 10 kcal/mol, energia esta bem maior que as obtidas por interações de Van der Waals. O tamanho do hidrogênio é o fator que diferencia as interações por pontes de hidrogênio das interações dipólo-dipólo normais.

***Interação dipólo-dipólo induzido*** - Moléculas com distribuição uniforme da nuvem eletrônica podem ser polarizadas e formar dipólos induzidos.

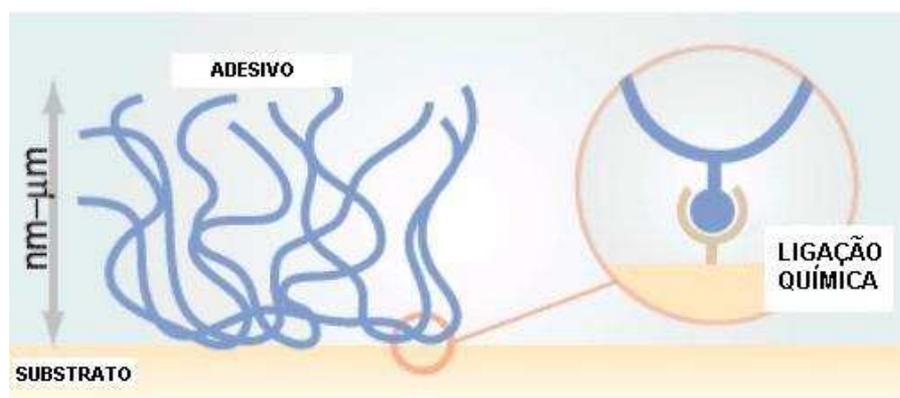
***Forças de dispersão (ou de London)*** - Trata-se de uma força mais comum, encontrada praticamente em todos os materiais. Surge da formação de dipolos instantâneos, provocando a formação de dipolos induzidos instantâneos, quando átomos ou moléculas com distribuição de cargas uniforme se aproximam [12].



**Figura 3. Mecanismo de adesão por adsorção física (adesivo-substrato) [9]**

### 2.2.2 Teoria da Adesão Química

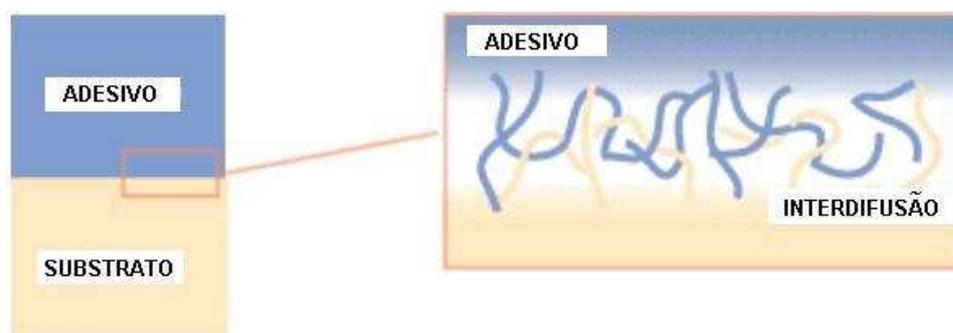
Esta teoria sugere a formação de ligações covalentes ou iônicas na interface. Existem algumas evidências que indicam a formação de ligação covalente com promotores de adesão à base de silanos, e a possibilidade de formação de ligação covalente em adesivos contendo grupos isocianatos com os grupos hidroxilas presentes na estrutura química da celulose da madeira. A Figura 4 ilustra o mecanismo de adesão química entre o adesivo e o substrato [11,13].



**Figura 4. Mecanismo de adesão química (adesivo-substrato) [9]**

### 2.2.3 Teoria da Difusão

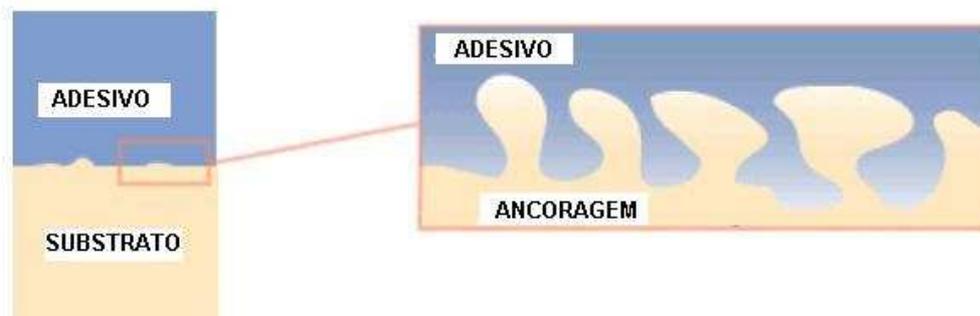
Um adesivo líquido pode dissolver e difundir no substrato. A extensão da difusão depende da afinidade entre as moléculas do adesivo e do substrato. Geralmente as moléculas do adesivo são polímeros, que possuem uma limitada compatibilidade com as moléculas do substrato, por isso a camada de interdifusão é usualmente delgada (0,5-10 nm). No entanto em casos onde a compatibilidade é alta, a camada de interdifusão formada pode alcançar 10  $\mu\text{m}$  de espessura. A interdifusão entre o substrato e o adesivo, conforme pode ser visualizado na Figura 5 é bastante diferente do que ocorre na ancoragem. A primeira se dá pela interpenetração das moléculas do adesivo e substrato e na segunda, o adesivo escoou entre os poros e projeções do substrato [11,13].



**Figura 5. Mecanismo de adesão por interdifusão (adesivo-substrato) [9]**

### 2.2.4 Teoria da Ancoragem

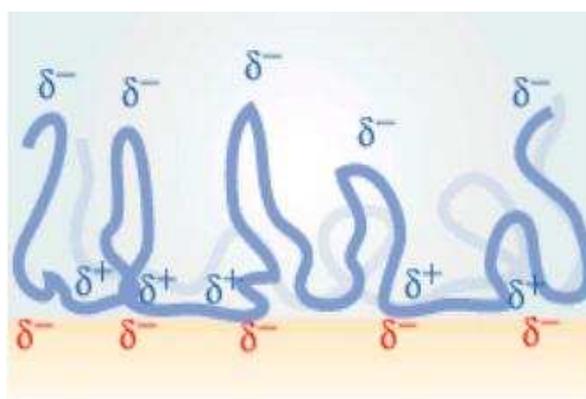
O mecanismo de ação do adesivo, ocorre quando a superfície do substrato, onde este é aplicado, contém poros e projeções, fazendo com que o adesivo escoe para dentro destes, onde solidifica (Figura 6). O adesivo comporta-se como uma âncora mecânica. O mecanismo de ancoragem tem um papel importante na colagem de madeiras, tecidos e papéis, pois estes possuem poros naturais. Além disso, muitos metais e plásticos são preparados antes da colagem, por isso o adesivo penetra e ancora no substrato. Por outro lado, quando sólidos lisos como o vidro e alguns metais são colados, este mecanismo não é observado [11,13].



**Figura 6. Mecanismo de adesão por ancoragem (adesivo-substrato) [9]**

### 2.2.5 Teoria da Eletrostática

Esta teoria sugere a existência de forças eletrostáticas atuando na interface entre os materiais, isto é, um adesivo e um substrato com distintas estruturas de bandas eletrônicas. Estas forças são atribuídas a transferência de elétrons através da interface, criando cargas positivas e negativas que se atraem conforme representado na Figura 7. Por exemplo, quando um polímero é posto em contato com um metal, elétrons do metal polarizam a interface metal-adesivo, criando desse modo uma atração elétrica [4,11,13].



**Figura 7. Mecanismo de adesão por forças eletrostáticas (adesivo-substrato) [9]**

## 2.3 PREPARO DA SUPERFÍCIE

O preparo das superfícies tem por finalidade remover pó, desmoldantes, plastificantes, polimentos, acabamentos, oxidações e graxas que possam influenciar negativamente o processo de colagem. A Figura 8 mostra o efeito da presença de contaminante no processo da colagem. Com o preparo da superfícies, que pode ser feito através de limpeza química ou mecânica, obtém-se adesões mais fortes e duráveis que nas superfícies não tratadas.

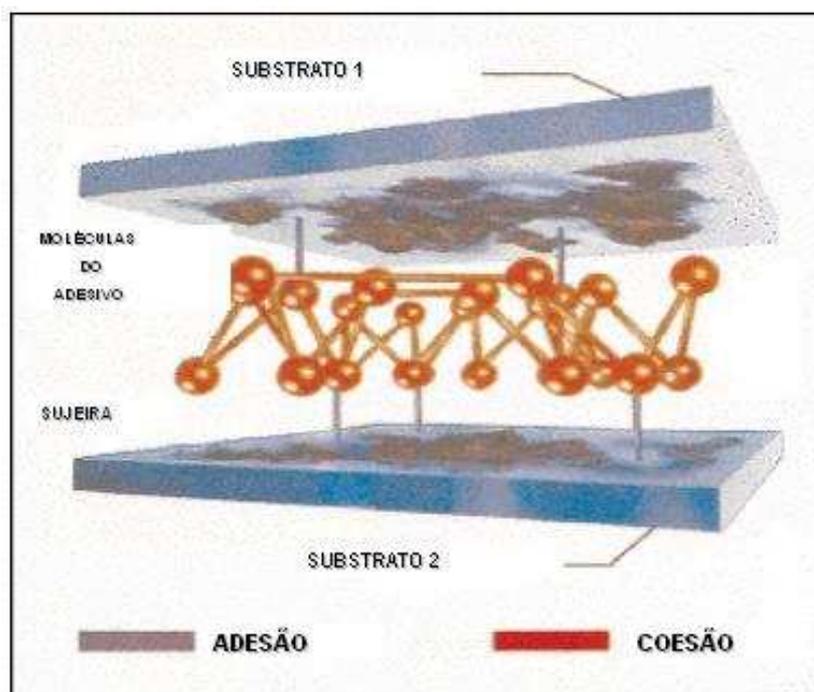


Figura 8. Efeito de contaminantes no substrato no processo de adesão [10]

### 2.3.1 Limpeza Química

São utilizados agentes químicos como solventes, ácidos e detergentes que limpam e provocam um "ataque" na superfície beneficiando a colagem, ou mudam a carga elétrica da superfície a ser colada. Os efeitos deste tratamento variam de substrato para substrato [7,10].

### **2.3.2 Limpeza Mecânica**

É o método mais comum e utiliza meios mecânicos para efetuar a limpeza. Lixamento manual, lixadeiras, rebolos de esmeril, rebolos de vidria, jateamento de areia (recomendado para grandes superfícies) e utilização de escovas de aço são alguns exemplos. Como regra geral nunca se deve deixar qualquer substrato já preparado sem efetuar a colagem evitando-se assim oxidação e sujeiras. O ideal é efetuar o lixamento e logo em seguida, realizar a colagem [7,10].

### **2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS ADESIVOS**

Os adesivos podem ser classificados segundo a origem como naturais, semi-sintéticos e sintéticos. Os adesivos naturais podem ser obtidos de fontes animais (peixes, ossos, etc.); vegetais (amido, goma arábica, etc.) e minerais (silicatos). Os adesivos semi-sintéticos são derivados dos produtos naturais que sofrem modificação química, como por exemplo o nitrato de celulose e PU (poliuretana) baseado em óleo de mamona. Os sintéticos são formados através de reações de poliadição e policondensação, por exemplo, copolímeros acrílicos e PU. O estado de agregação de um adesivo permite classificá-los em três categorias: adesivo no estado fundido, em solução e em emulsão. Sob o ponto de vista da finalidade de aplicação, os adesivos podem ser classificados em permanentes e temporários. Os permanentes têm a função de manter duas superfícies juntas, com alta resistência ao cisalhamento, à tensão ou ao descascamento (ex: a adesão de metal a metal). Os adesivos temporários ou sensíveis a pressão têm a função de unir temporariamente duas superfícies que não requerem resistência significativas a esforços externos, porém devem apresentar pegajosidade, por exemplo fita adesiva, esparadrapo e rótulos [8].

Quanto ao tipo de colagem os adesivos podem ser classificados como[8,13]:

- Adesivo sensível à pressão (*PSA*): Adesivo capaz de aderir a uma superfície à temperatura ambiente, mediante uma leve pressão (fita adesiva, dispersões acrílicas, *hot melt* a base de borrachas TR);
- Adesivo de contato: Adesivo que se adere pelo contato após decorrido o seu tempo de secagem (policloropreno, poliuretano, copolímero estireno butadieno / isopreno);
- Adesivo termofusível (*hot melt*): Adesivo sólido, quando em temperatura ambiente que é aplicado sob forma fundida, promovendo-se a união mediante solidificação por resfriamento (EVA, poliamida, poliéster).
- Adesivo estrutural: Adesivo com mais de um componente que, misturados antes do seu uso, são aplicados sobre as superfícies a ser colada. Após a mistura dos componentes, ocorre uma reação química (epóxi, poliuretanos);

A classe mais antiga de adesivos é a de adesivos baseados em solventes. Nesta classe encontram-se os adesivos à base de proteínas animais em água e também a dos adesivos à base de borracha e resinas em solventes orgânicos (denominados adesivos de contato). Nestes sistemas, o solvente permite a mobilidade das moléculas (polímeros ou macromoléculas) do adesivo [11,14].

De acordo com a composição química os adesivos podem ser divididos em famílias. Têm-se os protéicos à base de proteínas animais e vegetais, dentre eles destacam-se os adesivos de caseína, albumina, amido e colágeno. Outro grupo que se divide em diversas famílias é o dos adesivos orgânico sintéticos [7].

## **Classificação dos Adesivos Orgânico Sintéticos em Famílias [7,13]**

### **2.4.1 Fenólicos**

Os adesivos a base de resina fenólica são formados por uma reação de condensação entre o fenol e o formaldeído. Este produto é a base que deu origem a dois tipos de resinas de fenol-formaldeído. As termofixas (resol), resinas rígidas que curam a quente e as novolacas, resinas que combinadas com várias borrachas sintéticas curam a frio. Possuem aplicações diversas, porém são mais utilizadas em colagens de madeira e metais.

### **2.4.2 Epóxi**

O sistema dos adesivos epóxi caracteriza-se por ser sempre bicomponente (composto A + composto B). Tipicamente estas resinas são produzidas através da condensação da Epicloridrina com fenóis multifuncionais. É importante observar que este tipo de adesivos têm diversos tipos de formulações e variadas técnicas de aplicação. São utilizados na indústria aeronáutica, eletrônica e automobilística.

### **2.4.3 PVC**

Os adesivos de policloreto de vinila são divididos em duas classes: Adesivos em bases solventes, os quais têm maior aplicação em colagens de PVC rígido e flexível e adesivos em base plastificante, também chamados de plastisol, curam a temperaturas de 160-180°C. Suas principais aplicações são em revestimentos de tanques e ganchas para galvanoplastia, fabricação de filtros de ar e revestimentos de cabos elétricos.

### **2.4.4 Silicones**

São polímeros semi-orgânicos, que podem ser utilizados sob várias formas. sendo fluído, elastomérico ou resinado. Os silicones tem um esqueleto inorgânico que alterna átomos de oxigênio e silício, muito semelhantes à sílica e que é

responsável pelo seu comportamento inerte e pela resistência ao longo de uma ampla faixa de temperatura. Oferecem resistência prolongada ao tempo devido à grande resistência às radiações ultravioleta e repelência de água. Suas principais aplicações são: colagem e vedação de aquários, vedação de tubos condutores de gases quentes, colagem e vedação de carburadores etc.

#### **2.4.5 Poliamida**

O principal tipo é conhecido como Versamid. As Versamidas são resinas sólidas que possuem grande variedade de aplicações; em colagens à quente, como por exemplo, *Hot Melt*.

#### **2.4.6 Borracha Nitrílica**

Estes adesivos têm características que superam a de outros adesivos na colagem de juntas de motor, especialmente sua boa resistência ao calor e à gasolina.

#### **2.4.7 Borracha de Butadieno-Estireno**

Os adesivos desta família são utilizados em várias aplicações onde há necessidade de um baixo tempo de exposição.

Além das famílias dos adesivos descritos, existem ainda classes de grande importância como os adesivos de policloropreno, borracha natural, acrílicos, poliuretanos e cianoacrilatos.

#### **2.4.8 Adesivos de Poliacetato de Vinila (PVA)**

Os adesivos de poliacetato de vinila são normalmente de base aquosa (emulsões aquosas) conhecidos como "colas brancas". Apresentam seu sistema de adesão, através da evaporação do solvente, neste caso água, formando um filme polimérico que proporciona a adesão entre os substratos. Possuem grande

aplicação na adesão de papéis, embalagens e demais substratos porosos. Sua maior aplicação encontra-se na indústria madeireira [7,11].

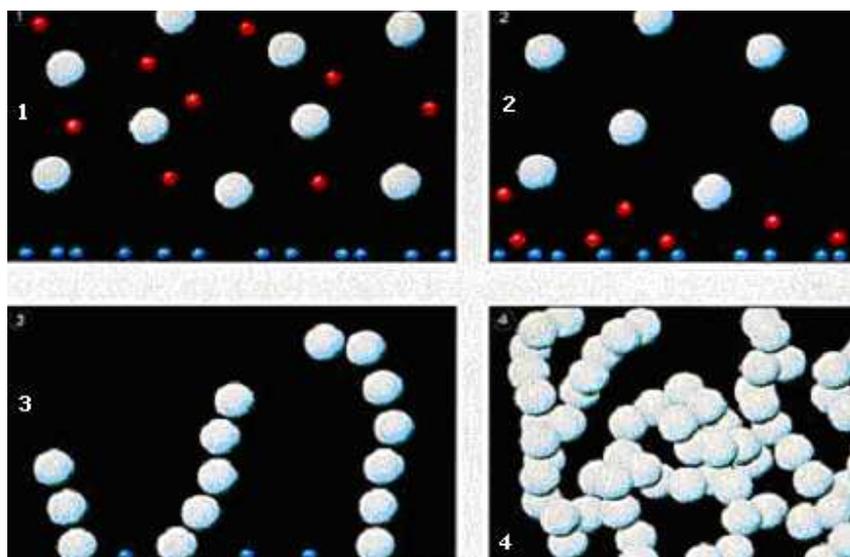
#### **2.4.9 Adesivos de Borracha Natural (NR)**

Os adesivos a base de borracha natural são em sua maioria a base de solventes, onde o polímero, neste caso a borracha natural é dissolvida em solventes orgânicos voláteis ou água. A evaporação do solvente faz com que se forme um filme polimérico com adesividade necessária para prender os substratos quando os mesmos são pressionados um contra o outro. Podem ser utilizados também na adesão de chapas metálicas e de carpetes [11]. Esses adesivos são muito utilizados por sapateiros, devido a sua alta pegajosidade (tack) [7].

#### **2.4.10 Adesivos de Cianoacrilato**

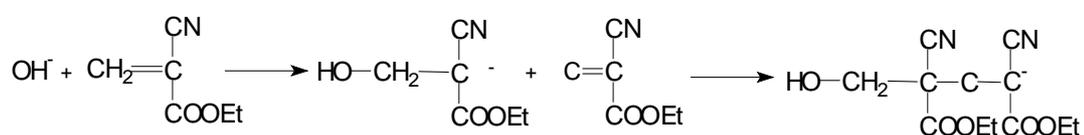
Os adesivos cianoacrilatos são conhecidos como super colas e em sua maioria são armazenados como monômeros puros com uma pequena quantidade de gás ácido como estabilizantes ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{BF}_3$ ) em tambores de polietileno. Estes polimerizam em contato com superfícies levemente alcalinas. Em geral, a umidade do ar ambiente e da superfície de adesão é suficiente para iniciar a cura em poucos segundos. A umidade da superfície de adesão neutraliza o estabilizante do adesivo, de modo que a polimerização ocorrerá de superfície a superfície. Para conseguir uma cura mais rápida, monitorando a resistência, é conveniente uma condição de folga zero. Os melhores resultados são alcançados quando a umidade relativa no ambiente de trabalho é de 40% a 60% à temperatura ambiente. A umidade mais baixa leva à cura mais lenta; a umidade mais alta acelera a cura, mas pode prejudicar a resistência final da adesão. São utilizados para unir uma vasta gama de substratos entre eles metal-metal, metal-plástico, vidro, borracha, cerâmica, substratos porosos (madeira) e na medicina como adesivos cirúrgicos [10,15,16]. O mecanismo de cura destes adesivos pode ser descrito pelo esquema ilustrado na Figura 9 . O estabilizante ácido impede que as moléculas componentes

da formulação do adesivo reajam, mantendo o material no estado líquido (1). A umidade superficial do substrato neutraliza o estabilizante removendo este do líquido (2) e a polimerização do monômero inicia (3). As cadeias poliméricas são formadas entrelaçando-se entre si aderindo ao substrato (4).



**Figura 9. O processo de cura de adesivos a base de cianoacrilatos. (1) Material no estado líquido. (2) Umidade superficial do substrato (•) neutralizando estabilizante (•), (3) Início da polimerização, (4) Cadeias entrelaçando-se entre si [10].**

O mecanismo da reação de polimerização aniônica dos cianoacrilatos está representado no esquema da Figura 10, onde ocorre primeiramente a formação do anion em contato com o meio básico e, logo após, a reação se propaga formando o polímero.



**Figura 10. Mecanismo de polimerização de Cianoacrilatos [15]**

### 2.4.11 Adesivos Acrílicos

Estes adesivos se dividem em duas classes uma a base de solvente e outra a base de água. Sua principal característica é a boa resistência a luz e a água e dependendo da formulação uma boa resistência ao calor. Os tipos mais importantes são os ácidos e ésteres acrílicos. São derivados de acrilatos e metacrilatos e normalmente outros monômeros são adicionados para conferir propriedades especiais ou auxiliar na cura. São curados através de polimerização via radicais livres, onde tem-se um iniciador (peróxido orgânico) e um catalisador (ex: N-N-dimetilanilina) [7,13,17,18]. Estes adesivos têm aplicações nos mais diversos tipos de substratos, como vidros, plástico, cerâmicos e compósitos. Possuem aplicações de destaque na indústria na adesão de substratos metálicos (metal-metal), onde a preparação da superfície deve ser considerada, pois altera as propriedades no diz respeito a força de adesão frente ao substrato metálico [19-24].

### 2.4.12 Adesivos de Poliuretano (PU)

Os adesivos PU são amplamente utilizados em diferentes tipos de indústrias. Devido à versatilidade química, os poliuretanos apresentam diferentes tipos de adesivos. Normalmente consistem de polioliol (álcool), isocianato e aditivos, sendo que a reação geral de polimerização se dá através da policondensação do polioliol com o isocianato. A reação geral de formação das PUs está representada na Figura 11 [25,26]. Observa-se ainda que de acordo com a razão molar NCO/OH, sendo o NCO proveniente do isocianato e o OH do polioliol, obtêm-se poliuretanas com diferentes propriedades adesivas.

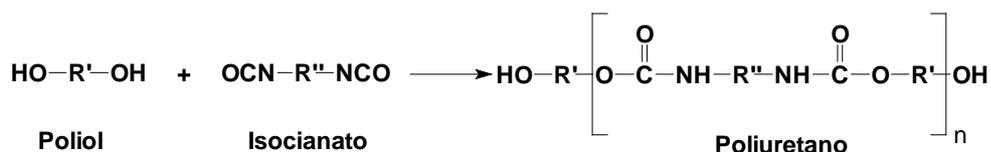


Figura 11. Reação geral de obtenção de um poliuretano [6]

As PUs apresentam uma grande variedade de adesivos mono-componentes e bi-componentes, os quais apresentam diferentes propriedades de acordo com a formulação do adesivo. O grupo dos adesivos PUs é aplicado nas mais diversas áreas, entre elas, automobilística e de construção, na adesão de diferentes substratos, madeira, metal, plásticos e plásticos reforçados [27].

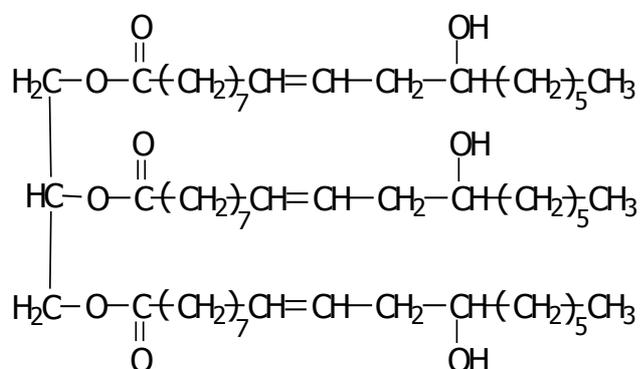
Outras aplicações das PUs na área dos adesivos estão sendo desenvolvidas utilizando associações destes a outros polímeros, como por exemplo, acrilatos modificados, na formação de redes interpenetrantes de polímeros (IPNs) [28,29].

## **2.5 IPNS – REDES DE POLÍMEROS INTERPENETRANTES**

A utilização de recursos renováveis como potenciais substitutos dos petroquímicos tem atraído o interesse de pesquisadores. Esse interesse está voltado principalmente ao desenvolvimento de novos materiais a partir de produtos naturais. Óleos naturais funcionalizados, principalmente triglicerídeos tem sido utilizados para a obtenção de IPNs, tais como óleo lasquerella, óleo de veronia e óleo de mamona [30].

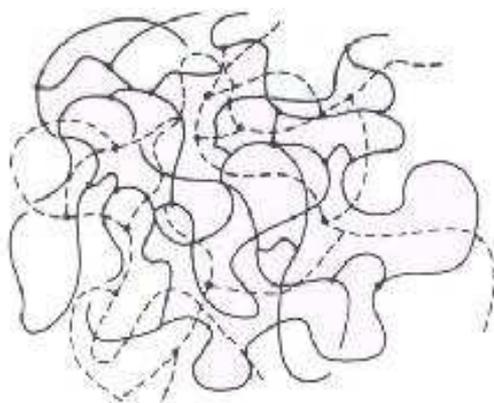
Os óleos podem ser reticulados através de reações de polimerização, que causam crescimento da cadeia, o que possibilita a utilização destes na obtenção de redes de polímeros interpenetrantes (IPNs). As redes de óleos triglicerídeos típicos inerentemente elastômeros macios que podem ser utilizados como reforços para plásticos frágeis. O óleo de mamona em particular tem recebido mais atenção, pois este produto é produzido em larga escala comercial [31,32]. Este óleo é um monômero natural chamado de biomonômero extraído da *Ricinus Communis L.*, cuja estrutura química está representada na Figura 12, tem sido utilizado na reposição de polióis sintéticos na produção de poliuretanas (PU). O óleo comercial é composto de 90% de ácido ricinoléico e de 10% de resíduos não funcionalizados. Poliuretanas a base de óleo de mamona e diferentes polímeros como poliacrilato de etila, poliestireno, acetato de vinila e poliacionitrila, têm sido utilizadas na

obtenção de IPNs que podem apresentar diferentes propriedades, entre elas a adesividade [33-40].



**Figura 12. Representação da estrutura química do ácido ricinoléico (Óleo de Mamona)**

Uma IPN pode ser definida como a combinação de dois ou mais polímeros, com pelo menos um deles sintetizado e/ou reticulado na presença do outro. Os polímeros se entrelaçam na forma de rede interpenetrando-se fisicamente [41,42]. Uma representação sistemática da estrutura física supramolecular de uma IPN ideal está representada na Figura 13 [43].



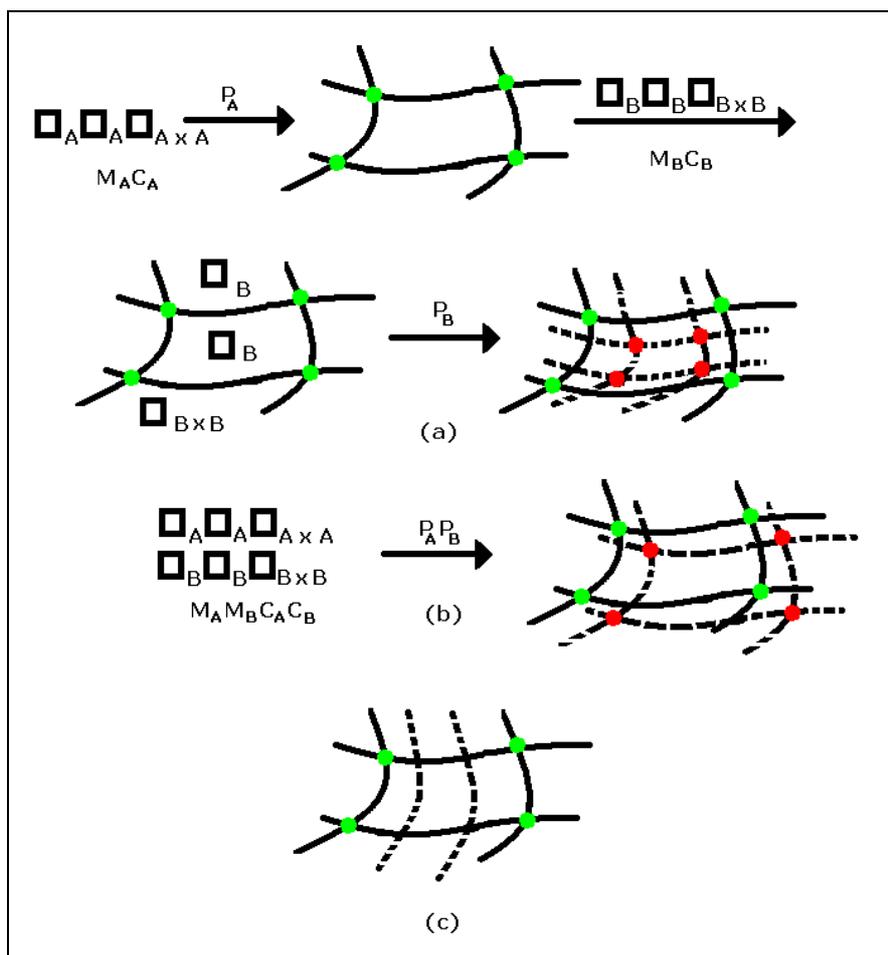
**Figura 13. Estrutura física supramolecular de uma IPN**

— polímero A; --- polímero B

As IPNs são classificadas segundo o método de preparação utilizado ou pelo tipo de entrelaçamento ou ligação entre os polímeros que as constituem conforme detalhado na Tabela 2 e ilustrado na Figura 14 [13].

**Tabela 2. Tipos de IPNs e definições**

Tipo	Definição
IPN seqüencial (SIPN)	- É o material obtido pela combinação do monômero A com uma agente reticulante e um iniciador para formar a rede A. A rede A incha no monômero B contendo agente reticulante e um iniciador para formar a rede B. (Figura 14 a).
IPN simultânea (SIN)	- É o material obtido pela combinação dos monômero A e B com seus respectivos agentes reticulantes e catalisadores, simultaneamente através de polimerização em massa, solução ou dispersão (Figura 14 b).
Full IPN	- Qualquer material contendo dois ou mais polímeros onde não exista a introdução de reticulação entre os polímeros individuais Figura 13.
Pseudo-IPN	- É uma IPN simultânea onde um polímero apresenta-se na forma reticulada e o outro é linear.
Semi- I IPN	- É uma IPN seqüencial onde o polímero A é reticulado e o polímero B é linear (Figura 14 c).
Semi- II IPN	- É uma IPN seqüencial onde o polímero A é linear e o polímero B é reticulado.
IPN termoplástica	- É aquela na qual os polímeros componentes são termoplásticos e podem sofrer alguma reticulação física.



**Figura 14. Estrutura física dos tipos de IPNs: (a) IPN seqüencial; (b) IPN simultânea; (c) semi IPN. — rede A; ---- rede B; (● e ●) sítios de reticulação; M = monômeros; C = catalisador; X = agente reticulante e P = polimerização.)**

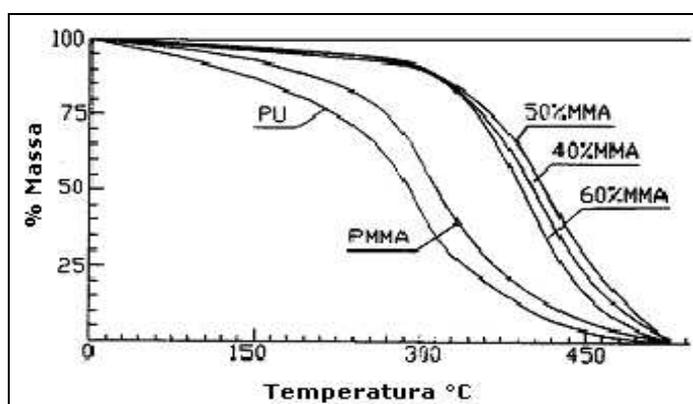
De uma maneira geral as IPNs apresentam melhores propriedades físicas que os polímeros individuais. Isto se deve a um efeito sinérgico induzido pela compatibilidade de seus componentes combinados fisicamente [41,42]. Sendo assim, constata-se que a formação de IPNs fornece uma rota conveniente para obtenção de materiais com propriedades diferenciadas de acordo com a necessidade ou exigência de uma dada aplicação.

Sperling e colaboradores [31] foram pioneiros na utilização de óleo de mamona na obtenção de IPNs. Eles prepararam IPN's seqüenciais e simultâneas através da formação de redes poliuretanas (PU) a base de óleo de mamona e

tolueno-diisocianato (TDI) e polimerização do estireno com um agente de reticulação (divinil-benzeno) em temperatura elevada para formar a outra rede. Posteriormente desenvolveram IPN's simultâneas em temperatura ambiente utilizando ainda o óleo de mamona.

Estudos das propriedades mecânicas e térmicas de IPN's de poliuretana (PU) com Poli(metacrilato de metila) (PMMA), indicam que a produção de PU na matriz de PMMA melhora as propriedades térmicas do sistema e que o aumento do teor de PU provoca uma diminuição na rigidez do material [44-45].

Resultados experimentais obtidos por L. Zhang e H. Ding [35] mostraram que as propriedades mecânicas de IPNs formadas entre PU/PMMA dependem da razão NCO/OH na formação da rede PU e das proporções de PU e de MMA utilizadas na formação da rede. Essa influência da composição da IPN na variação da estabilidade térmica pode ser observada na Figura 15.



**Figura 15. Termogramas de TGA de IPNs de PU/PMMA (NCO/OH = 1,4) [35]**

IPNs de poliuretano (PU) e metacrilato de metila (MMA) apresentam boas propriedades adesivas e estas propriedades variam de acordo com o método de preparação da IPN, como a proporção entre os polímeros formadores da IPN e com a variação estequiométrica entre os reagentes. Os métodos de síntese de IPNs a base de óleo de mamona são inúmeros e dependem de vários fatores,

entre eles, os reagentes utilizados, o tipo de polímero associado, o método de preparação e a utilização ou não de temperatura durante a reação [35,41,43,46].

Yenwo e colaboradores [34] utilizaram o óleo de mamona na síntese seqüencial de IPNs e observaram interdifusão incompleta entre os polímeros formadores das IPNs. Zhang e Ding [35], utilizando a síntese simultânea de IPNs, observaram uma melhor interdifusão entre os polímeros formadores das IPNs, além disso, estudos de propriedades mecânicas, morfologia e aplicações de IPNs a base de poliuretanas e poli(acrilatos) foram desenvolvidos onde foram observadas excelentes propriedades mecânicas e térmicas dos materiais, além disso, testes de poder adesivo destes materiais apresentaram excelentes resultados evidenciando seu potencial de aplicação principalmente na adesão de metais.

### **3 OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um material polimérico com propriedades adesivas a base do recurso renovável óleo de mamona, através da obtenção de IPNs, e avaliar estes comparativamente aos adesivos comerciais, frente a adesão de substratos metal-metal e madeira-madeira.

## **4 EXPERIMENTAL**

### **4.1 MATERIAIS**

Para obtenção das PUs foram utilizados óleo de mamona comercial (Delaware) (funcionalidade OH=2,7) e Tolueno-diisocianato (TDI). Na síntese das IPNs, também foram utilizados Metacrilato de Metila (MMA), Metacrilato de Butila (BMA) Acrilato de Etila (EA), Acrilato de Butila (BA). Peróxido de Benzoíla (PBO) (Delaware) e N-N-Dimetilanilina (DMA) foram utilizados como iniciador e ativador, respectivamente. O TDI e os acrilatos utilizados foram doados pelas Tintas Renner DuPont.

Foram utilizados como substratos corpos de prova de aço (1010) e madeira (Ipê).

Foram utilizadas lixa para metal 80 e 100 e N-hexano P.A. (Nuclear) na preparação da superfície dos corpos de prova metálicos.

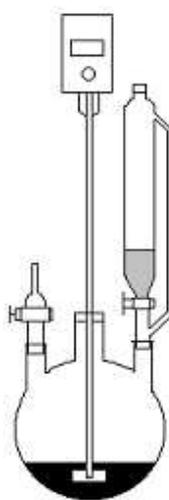
Três adesivos comerciais foram selecionados para análise comparativa: Adesivo Comercial 1 (a base de cianoacrilato), selecionado devido ao grande poder adesivo em uma gama de substratos, Adesivo Comercial 2 (a base de borracha natural), indicado para utilização na adesão de chapas metálicas e Adesivo Comercial 3 (a base de Poliacetato de vinila (PVA)), selecionado devido grande utilização na indústria moveleira, indicado para adesão madeira-madeira.

### **4.2 SÍNTESE DAS POLIURETANAS (PU)**

As reações foram conduzidas sob atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

O óleo de mamona (10 g) foi colocado em um balão de três bocas e sob este foi adicionado tolueno diisocianato (TDI) numa razão molar NCO/OH pré-determinada (Figura 16). A mistura do meio foi feita com agitação mecânica à

temperatura ambiente ( $25 \pm 3 \text{ C}^\circ$ ) durante 1 hora. Após este período, parte da mistura foi aplicada (com seringa descartável de 3 mL) nos corpos de prova para posterior análise do poder adesivo e outra parte vertida em moldes de vidro para obtenção de filmes utilizados na caracterização da PU. As razões molares NCO/OH utilizadas foram 1,33, 1,55, 1,77, 1,99, 2,22 e 2,44, obtendo-se 6 diferentes PUs. A razão NCO/OH é calculada através da relação de molar de grupos NCO do Tolueno Diisocianato (TDI) (2 mol de NCO/mol de TDI) e grupos OH efetivos do óleo de mamona (2,7 mol de OH/mol de óleo).



**Figura 16 Sistema reacional para obtenção das PUs**

### ***4.3 ADESIVIDADE (LAP SHEAR STRENGHT) (PUs)***

O estudo do poder adesivo foi realizado através de ensaio de cisalhamento trativo (*Lap shear strenght*) numa taxa igual a 0,3 mm/min à temperatura ambiente ( $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Todos os materiais desenvolvidos neste trabalho e os comerciais foram analisados da mesma forma, seguindo o método de análise do ensaio de cisalhamento trativo Ciba Basel baseado nas normas ISO 4587/79 e DIN 53283/79.

#### 4.3.1 Teste de Poder Adesivo (Metal-Metal)

Os corpos de prova de metal passaram inicialmente por um tratamento da superfície, sendo primeiramente lixados com lixa metal 80 e 100 , posteriormente lavados com sabão e água e finalmente passados num banho com N-hexano e deixados secar à temperatura ambiente (imediatamente antes da aplicação dos adesivos).

As PUs sintetizadas e adesivos comerciais (1 e 2) selecionados foram aplicados entre duas placas de metal (aço 1010) de medida 20 x 100 x 1 mm, com uma área de contato de 320 mm<sup>2</sup> (Figura 17) . Os corpos de prova ficaram sob pressão durante uma semana (pressionados por cliques metálicos, pressão não determinada). A resistência ao cisalhamento ( $\tau$ ) foi determinada através de um teste de tração realizado com uma máquina de ensaio universal (MTS 810) e calculado através da equação abaixo [41].

$$\tau \text{ (MPa)} = \text{Força máxima (N)} / \text{área de colagem (mm}^2\text{)} \quad \text{Eq.1}$$



**Figura 17 Modelo do corpo de prova - Ensaio de resistência ao cisalhamento  
trativo**

Foram testados 5 corpos de prova para cada material adesivo, o maior e o menor valor obtido foram descartados e o valor final reportado foi aquele

correspondente à média dos três restantes. O desvio padrão foi reportado nos gráficos demonstrando a variação dos resultados.

#### **4.3.2 Teste de Poder Adesivo (madeira-madeira)**

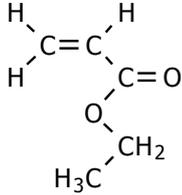
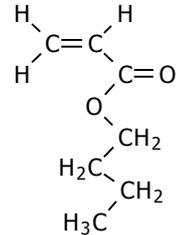
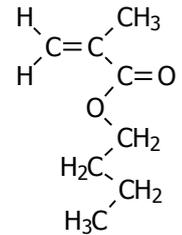
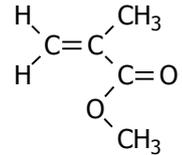
As PUs e adesivos comerciais (1 e 3) foram aplicados entre duas placas de madeira dura (Ipê) de medida 20 x 100 x3 mm, com uma área de contato de 320 mm<sup>2</sup>. Os corpos de prova foram submetidos a pressão de 3 kg/mm<sup>2</sup> em uma prensa durante 24 horas e mantidos sem pressão por mais seis dias. A resistência ao cisalhamento foi determinada através de um teste de tração realizado em uma máquina de ensaio universal (MTS 810) e calculada através da equação 1 (Eq. 1).

#### **4.4 SÍNTESE DAS IPNs**

Baseando-se nos resultados do poder adesivos das PUs obtidas, foi selecionada a PU de melhor adesividade a qual foi utilizada como base no desenvolvimento das IPNs, associando esta PU de razão molar NCO/OH = 1,99 a diferentes Poliacrilatos em diferentes proporções para obtenção das redes.

Os diferentes acrilatos, cujas estruturas químicas estão representadas na Tabela 3, foram selecionados devido a diferença nas estruturas químicas, visando observar as diferentes propriedades por eles proporcionadas quando correlaciona-se suas estruturas químicas com as propriedades adesivas. Além disso, avaliaram-se também as diferenças causadas no poder adesivo das IPNs quando preparadas em diferentes proporções de PU e Poliacrilato.

**Tabela 3. Acrilatos utilizados na obtenção das IPNs.**

Acrilato	Fórmula Química	Estrutura Química
Acrilato de Etila (EA)	(C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> )	
Acrilato de Butila (BA)	(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> )	
Metacrilato de Butila (BMA)	(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	
Metacrilato de Metila (MMA)	(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )	

O óleo de mamona (10 g) foi colocado em balão de três bocas e então foi adicionado tolueno diisocianato (TDI) em razão molar NCO/OH=1,99. Juntamente foram adicionados o monômero do acrilato selecionado e imediatamente o iniciador Peróxido de Benzoíla (PBO) e o ativador do peróxido N-N-Dimetilanilina (DMA) . A mistura dos componentes foi efetuada através de agitação mecânica (205 rpm), em atmosfera de nitrogênio a temperatura ambiente durante 1 hora.

Parte da mistura foi então retirada e aplicada nos corpos de prova para posterior análise do poder adesivo e outra parte vertida em moldes de vidro para obtenção de filmes.

Foram preparadas IPNs com diferentes proporções PU1,99/acrilato (%) em massa, sendo estas iguais a 80/20, 60/40 e 40/60. O iniciador PBO e o ativador DMA foram utilizados ambos na proporção de 1% e 2% respectivamente, em relação a massa de acrilato utilizada [35], obtendo-se um total de 12 IPNs, codificadas conforme na Tabela 4.

**Tabela 4. Código das IPNs segundo sua composição percentual**

Código da IPN	Quantidade dos Componentes em Massa	
	PU com razão NCO/OH=1,99 (%)	Acrilato (%)
PU/PEA 80/20	80	20
PU/PEA 60/40	60	40
PU/PEA 40/60	40	60
PU/PBA 80/20	80	20
PU/PBA 60/40	60	40
PU/PBA 40/60	40	60
PU/PBMA 80/20	80	20
PU/PBMA 60/40	60	40
PU/PBMA 40/60	40	60
PU/PMMA 80/20	80	20
PU/PMMA 60/40	60	40
PU/PMMA 40/60	40	60

#### **4.5 ADESIVIDADE (LAP SHEAR STRENGTH) (IPNs)**

Os testes de poder adesivo das IPNs na união dos substratos metal-metal e madeira-madeira foram realizados levando-se em conta os mesmos princípios e preparações citados em 4.3.1 e 4.3.2 , respectivamente. Algumas modificações

foram necessárias devido a disponibilidade de equipamentos. Como a máquina utilizada para o teste das PUs e adesivos comerciais não pode ser utilizada, o estudo do poder adesivo das IPNs foi realizado através de ensaio de cisalhamento trativo (*Lap shear strenght*) em outra máquina de ensaios e os testes foram realizados com taxa igual a 1,0 mm/min a temperatura ambiente ( $23 \pm 2$  °C) em uma máquina de ensaios universal EMIC. Todas as IPNs desenvolvidas foram analisados da mesma forma, seguindo o método de análise do ensaio de cisalhamento trativo Ciba Basel baseado nas normas ISO 4587/79 e DIN 53283/79.

Devido à mudança de equipamento e taxa do teste a PU NCO/OH=1,99 e os adesivos comerciais selecionados para fins de estudo comparativo foram novamente testados nas mesma condições que as IPNs.

#### **4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PUS E IPNs**

##### **4.6.1 Espectroscopia de Infravermelho**

A reação de formação da PU NCO/OH=1,99 foi acompanhada através de análise por infravermelho utilizando-se pastilhas do material a ser analisado com KBr. Foi utilizado um espectrômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

##### **4.6.2 Calorimetria Diferencial de Varredura**

Para determinação do comportamento térmico das PUs, IPNs e adesivos comerciais foi utilizado um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) modelo 2010 TA Instruments munido de um resfriador LNCA para as medidas a baixa temperatura. As amostras foram colocadas dentro do porta amostras hermeticamente fechado e sempre submetidas ao mesmo programa de aquecimento e resfriamento, a uma taxa de 10°C por minuto.

### **4.6.3 Termogravimetria**

As análises termogravimétricas foram realizadas com auxílio de um aparelho Thermogravimetric Analyser (TGA) modelo 2050 da TA Instruments. As amostras foram submetidas a um programa de aquecimento de 20°C por minuto, em presença de atmosfera de nitrogênio.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Baseado na literatura e na busca do desenvolvimento de novos adesivos a base do recurso natural óleo de mamona, foi realizado neste trabalho um estudo sobre a obtenção de PUs e IPNs bem como a avaliação de propriedades adesivas na adesão de substratos metal-metal e madeira-madeira com as diversas poliuretanas e IPNs sintetizados. As PUs e IPNs foram comparadas com três tipos de adesivos comerciais.

Com relação à classificação, os adesivos PU e IPNs de PU/Poliacrilatos podem ser considerados semi-sintéticos (pelo uso do óleo de mamona como base), livre de solventes, quanto ao tipo de colagem como adesivos de contato ou estruturais e quanto à finalidade de aplicação como permanentes. Com relação à classificação dos adesivos em famílias estes podem ser classificados como sendo da família dos poliuretanos (PU) e como da família das IPNs de PU/Poliacrilatos.

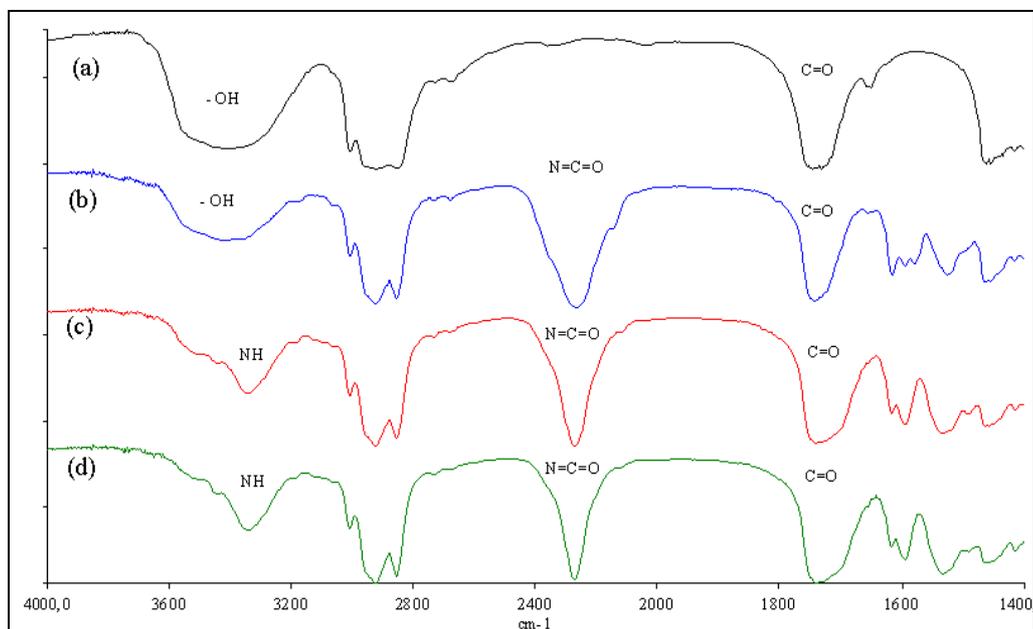
Inicialmente foram obtidas e testadas PUs a base de óleo de mamona em várias razões molares NCO/OH. A PU com melhor adesividade foi selecionada para a obtenção de IPNs simultâneas a base da PU associada a diferentes acrilatos em diferentes proporções (em massa). As propriedades adesivas das IPNs obtidas foram avaliadas e discutidas, sugerindo-se várias propostas para a aplicação destas e futuros trabalhos para aperfeiçoamento destas.

Como o estudo foi focado na avaliação do poder adesivo dos materiais, PUs e IPNs, estes foram inicialmente desenvolvidos sem a utilização de catalisadores para a aceleração de sua cura.

### ***5.1 AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DAS PUs POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)***

Para observar o tempo de reação necessário para formação da PU, foram avaliados os espectros do óleo de mamona e da mistura deste com TDI. A Figura 18 mostra as curvas de absorvância de FTIR de amostras do produto de reação

entre o óleo de mamona e TDI tomadas no tempo inicial e em 30 e 60 minutos de reação à temperatura ambiente.

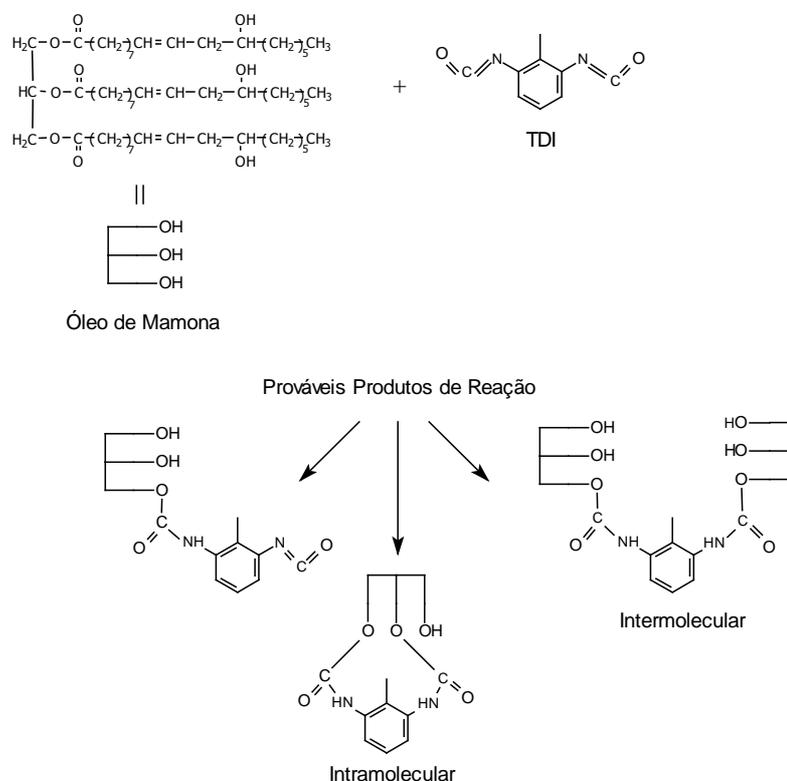


**Figura 18. Espectro FTIR do (a) óleo de mamona, (b) óleo de mamona e TDI (NCO/OH = 1,99) no início, (c) após 30' e (d) após 60' de reação [46].**

A análise das amostras por infravermelho mostrou que após 60 minutos de reação os grupamentos  $-OH$  do óleo de mamona e os grupamentos  $-N=C=O$  do TDI foram praticamente convertidos no grupamento  $-N-C-O-O$ . Percebe-se o desaparecimento da banda axial larga referente a  $-OH$  em torno de  $3418\text{ cm}^{-1}$  e o aparecimento da banda de deformação axial estreita de  $-NH$  em  $3344\text{ cm}^{-1}$  e da banda de deformação axial angular simétrica no plano do  $-NH$  em  $1537\text{ cm}^{-1}$ , típicas da poliuretana. Observou-se também o estreitamento da banda referente ao grupamento  $-N=C=O$  ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ), pois o isocianato vai sendo consumido ao longo da reação com a formação da poliuretana. Observou-se uma modificação na absorção da deformação axial das ligações  $C=C$  do anel aromático do TDI ( $1620-1575\text{ cm}^{-1}$  e  $1470-1440\text{ cm}^{-1}$ ) e o alargamento da banda da carboníla em  $1737\text{ cm}^{-1}$ . Este alargamento deve-se ao fato da banda de carboníla da poliuretana absorver em uma região de menor número de onda que a carboníla do grupamento éster

existente no óleo de mamona. As demais absorções do espectro são referente a estrutura química do óleo de mamona ou do isocianato livre [46-51].

O óleo de mamona é um monômero trifuncional enquanto o TDI é Bifuncional. Assim na formação da PU em razões molares NCO/OH de 1,0 a 2,5 considerando o desaparecimento dos grupos NCO após os 60 minutos de reação, a formação de uma rede polimérica pode passar através da reação dos monômeros com a formação de produtos intermediários conforme mostrado na Figura 19.



**Figura 19. Produtos intermediários propostos na reação do óleo de mamona com TDI.**

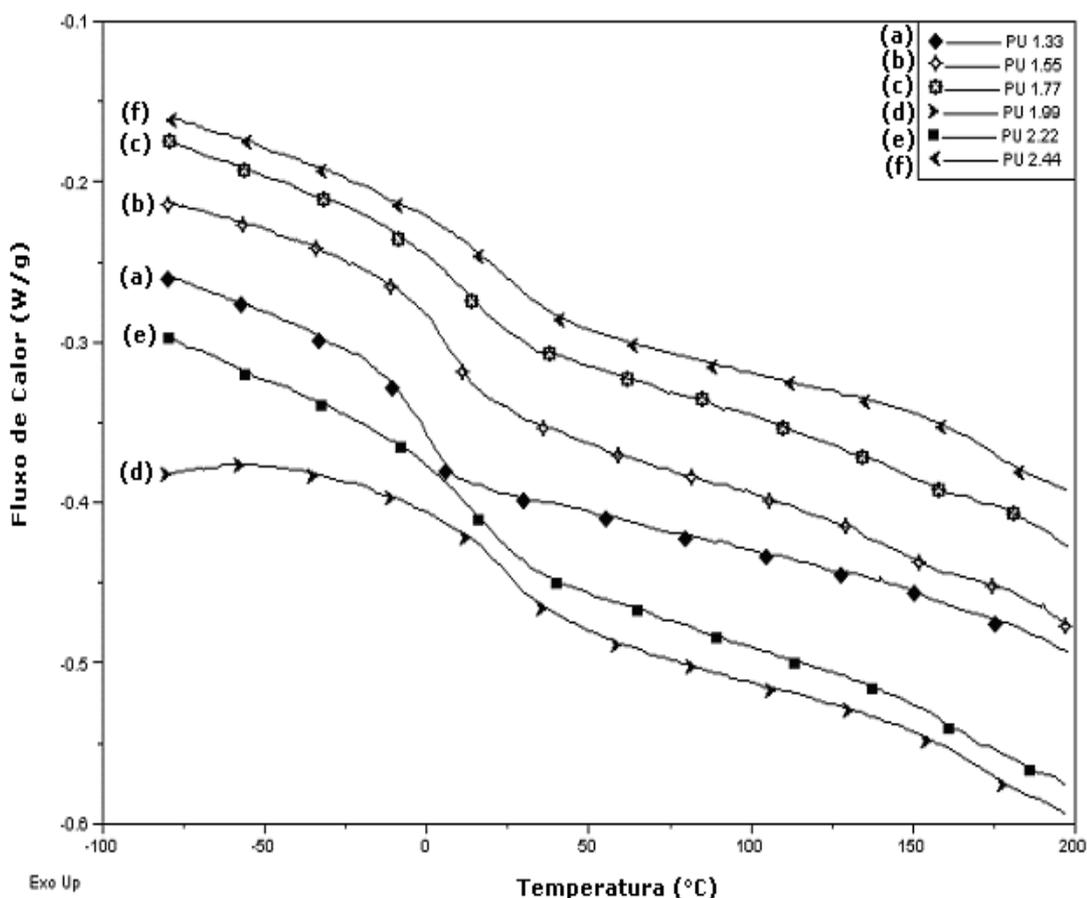
## **5.2 EFEITO DA RAZÃO MOLAR NCO/OH NA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA ( $T_g$ ) DA PU**

Em polímeros reticulados, o valor da temperatura de transição vítrea depende do grau de reticulação das cadeias, e este, por sua vez, influencia nas

propriedades adesivas. A Figura 20 mostra os termogramas de DSC de diferentes PUs em função da razão molar NCO/OH e a Tabela 5 os valores da Tg tomados no ponto de inflexão da curva.

Verificou-se que além da variação da Tg, houve modificação do perfil da curva na região de transição vítrea em função da razão molar e esta variou mais bruscamente para aquelas iguais a 1,33 e 1,55.

Observou-se um deslocamento da inflexão da curva endotérmica para valores de temperaturas superiores com o aumento da razão molar NCO/OH, observando-se elevação considerável no valor da Tg da PU com o aumento desta razão.



**Figura 20. Termogramas de DSC de amostras de PU a base de óleo de mamona para diferentes razões molares NCO/OH.**

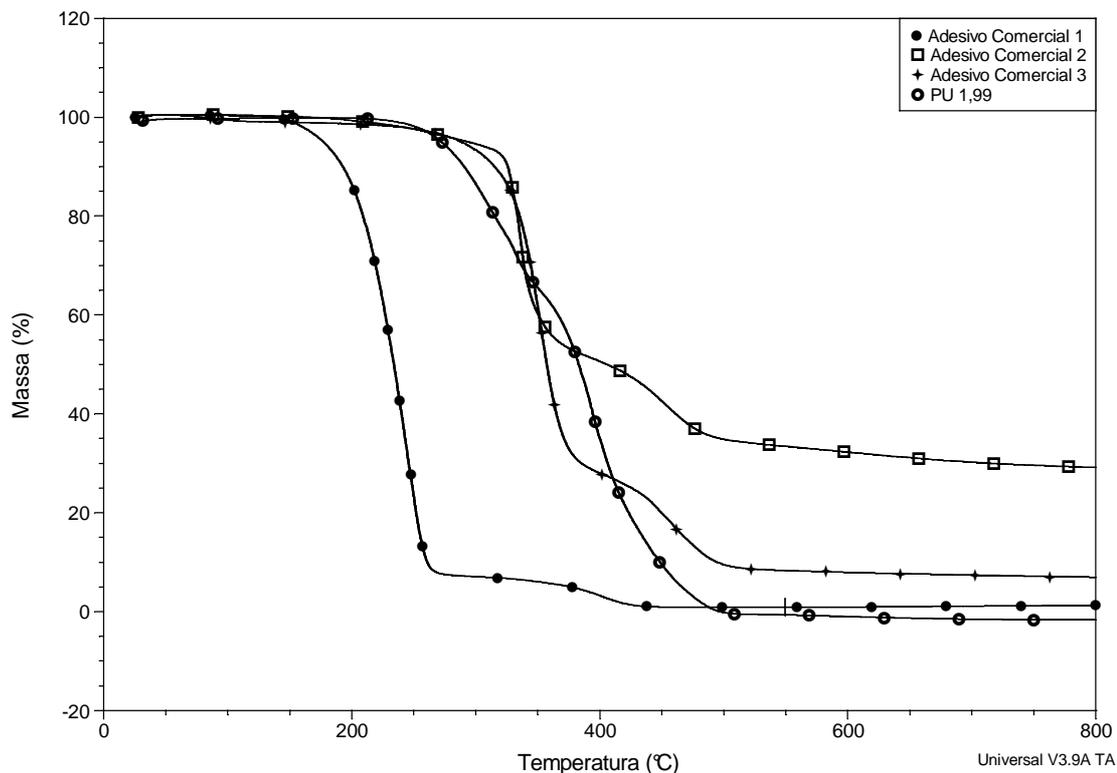
**Tabela 5. Temperatura de transição vítrea (Tg) da PU curada (adesivo) em função da razão molar NCO/OH.**

Razão molar (NCO/OH)	Temperatura de transição vítrea Tg (°C)
1,33	1,5
1,55	10,6
1,77	13,7
1,99	18,6
2,22	21,0
2,44	30,6

A maior reticulação das cadeias poliméricas da PU causa uma diminuição de sua flexibilidade. A razão molar NCO/OH igual a 2,44 foi suficiente para elevar a Tg da PU de 1,5 a 30°C. A faixa de transição vítrea varia em função da razão molar e esta sugere que existe mobilidade ou certa tenacidade do material em uma faixa de Tg bastante ampla. Quanto maior a Tg do adesivo maior sua rigidez a temperatura ambiente.

### ***5.3 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA PU (NCO/OH=1,99) E DOS ADESIVOS COMERCIAIS TESTADOS***

Para se verificar a estabilidade térmica das PUs, a existência de material volátil e resíduo, frente aos adesivos comerciais, todos materiais, após curados, foram avaliados por TGA. Somente a PU com a melhor adesividade (PU NCO/OH=1,99) foi avaliada. A Figura 21 apresenta as curvas de perda de massa PU (NCO/OH=1,99) e dos adesivos comerciais.



**Figura 21. Termograma de TGA da PU NCO/OH=1,99 e adesivos comerciais.**

O adesivo comercial 1 (a base de cianoacrilato) degrada em temperatura inferior aos adesivos comerciais 2 e 3 a base de borracha natural (NR) e Poliacetato de vinila (PVA). A PU 1,99 apresentou perfil de degradação semelhante ao do adesivo comercial 3, ou seja, semelhante ao adesivo a base de PVA. Verifica-se que a PU 1,99 apresenta uma excelente estabilidade térmica, podendo ser utilizada em matérias que sofram aquecimento, tendo neste quesito comportamento equivalente aos adesivos comerciais dependendo da natureza destes.

A Tabela 6 apresenta os valores das temperaturas inicial ( $T_{di}$ ) e final ( $T_{df}$ ) do intervalo de degradação e a temperatura de máxima ( $T_{d\text{ máxima}}$ ) da degradação dos adesivos bem como a perda de massa correspondente e o resíduo.

**Tabela 6. Valores das temperaturas de degradação (inicial, final e máxima), perda de massa e resíduo dos adesivos comerciais testados e da PU (NCO/OH=1,99).**

Amostra	Tdi (°C)	Tdf (°C)	Td máxima (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
Adesivo Comercial 1	114	454	246	93,1	0,6
			403	6,3	
Adesivo Comercial 2	284	505	335	49,0	33,0
			451	18,0	
Adesivo Comercial 3	250	555	352	73,0	8,0
			461	19,0	
PU (NCO/OH=1,99)	250	520	331	30,0	2,1
			394	67,9	

Observou-se que o material PU 1,99 apresentou estabilidade térmica superior ao adesivo comercial 1, que mostra perda de massa já na temperatura de 114 °C e similar à dos adesivos comerciais 2 e 3 com início de perda de massa em 284°C e 250°C, respectivamente. A PU 1,99 apresentou também temperatura de degradação máxima comparativamente superior a dos três adesivos comerciais testados.

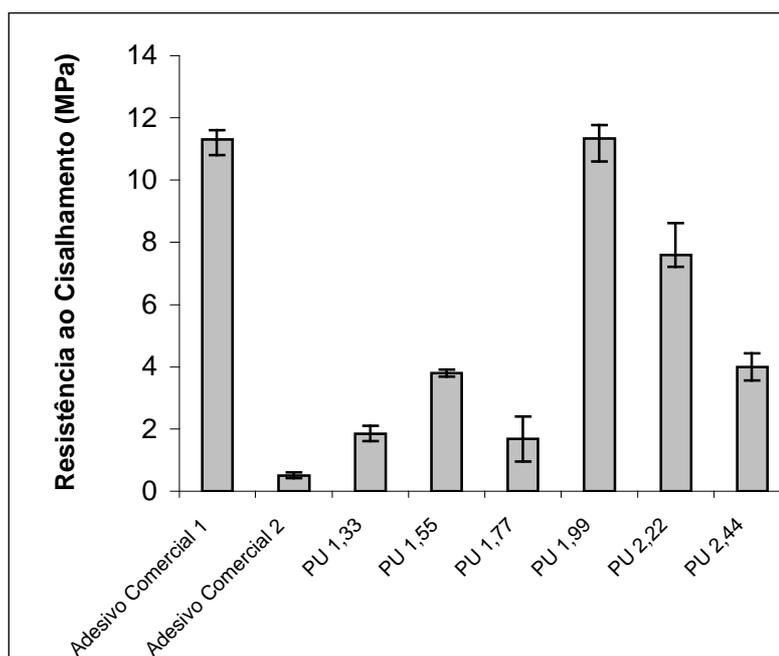
Nesta etapa do trabalho verificou-se que a PU com razão molar NCO/OH igual a 1,99 apresentou propriedades adesivas competitivas frente aos adesivos comerciais comparados. Assim a PU 1,99 foi utilizada para a síntese de IPNs com diferentes acrilatos com o objetivo de se modificar ou melhorar sua adesividade frente aos adesivos de madeira e metálico.

## 5.4 AVALIAÇÃO DO PODER ADESIVO DE PUs A BASE DE ÓLEO DE MAMONA

O poder adesivo das PUs foi avaliado frente aos substratos metálicos e à madeira. Os resultados dos testes (todos à temperatura ambiente) estão apresentados e discutidos em separado para cada substrato.

### 5.4.1 Poder Adesivo Metal-Metal

A Figura 22 mostra a resistência ao cisalhamento trativo das PUs obtidas com diferentes razões molares NCO/OH e dos adesivos comerciais 1 e 2, aplicados em substrato metálico (aço 1010) e avaliados a temperatura ambiente pelo tracionamento dos corpos de prova. Os valores utilizados para a construção do gráfico da Figura 22 se encontram na Tabela 7.



**Figura 22. Resistência ao cisalhamento (MPa) de adesivos comerciais e PUs a base de óleo de mamona em substrato metálico**

**Tabela 7. Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo dos adesivos comerciais e das PUs na adesão metal-metal.**

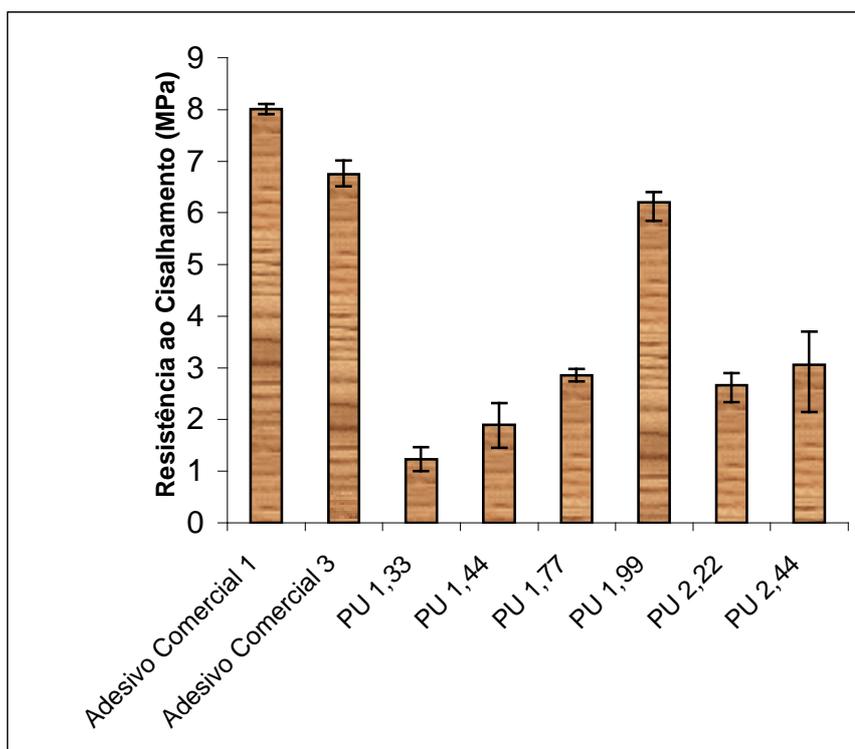
Adesivo	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
Adesivo Comercial 1	11,30	0,40
Adesivo Comercial 2	0,50	0,10
PU 1,33	1,85	0,24
PU 1,55	3,80	0,12
PU 1,77	1,68	0,73
PU 1,99	11,33	0,58
PU 2,22	7,59	0,71
PU 2,44	3,99	0,42

O poder adesivo da PU, variou em função da razão molar NCO/OH verificando-se um aumento na adesividade com o acréscimo da razão molar NCO/OH até 1,99. Nesta razão (NCO/OH=1,99), o poder de adesão da PU se iguala ao do adesivo comercial 1, à base de cianoacrilato, mostrando que nesta composição existe uma ótima adesividade da PU ao substrato metálico. A Tg da PU foi de 18,6°C e credita-se a boa adesão às interações eletrônicas (teoria da adesão eletrostática), que nesta razão molar NCO/OH igual a 1,99 apresenta uma concentração de grupos funcionais com distribuição ideal de cargas na superfície do adesivo na região da interface adesivo-metal. Além dos grupos uretana, a PU apresenta aqueles presentes no óleo de mamona, ou seja, três grupamentos éster e três duplas ligações, o que favorece a polarização do adesivo e uma boa interação com o substrato metálico.

Observou-se que em razões molares NCO/OH de 2,22 e 2,44 a resistência ao cisalhamento tende a decrescer de maneira suave mostrando que o poder de adesão diminui. Este fato pode ser relacionado ao valor da Tg das PUs, os quais estão próximos a temperatura do teste, sendo estes adesivos menos flexíveis, não favorecendo conseqüentemente uma boa de adesão.

### 5.4.2 Poder Adesivo Madeira-Madeira

O poder adesivo das PUs e dos dois adesivos comerciais 1 (a base de cianoacrilato) e 3 (a base de PVA) em substratos de madeira avaliado através da resistência ao cisalhamento trativo, pode ser verificado na Figura 23 a qual mostra a resistência ao cisalhamento (MPa) em função do tipo do adesivo. Os valores utilizados para a construção do gráfico da Figura 23 se encontram na Tabela 8.



**Figura 23. Resistência ao cisalhamento (MPa) de adesivos comerciais e PUs a base de óleo de mamona em substrato de madeira**

**Tabela 8. Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo dos adesivos comerciais e das PUs na adesão madeira-madeira.**

Adesivo	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
Adesivo Comercial 1	8,01	0,10
Adesivo Comercial 2	6,75	0,26
PU 1,33	1,23	0,23
PU 1,55	1,89	0,44
PU 1,77	2,86	0,12
PU 1,99	6,20	0,30
PU 2,22	2,67	0,28
PU 2,44	3,06	0,78

O poder adesivo das PUs em todas as razões molares NCO/OH foi inferior ao dos adesivos comerciais. No entanto observou-se um aumento da resistência ao cisalhamento com o acréscimo da razão molar NCO/OH até 1,99, assim como observado para o substrato metálico. Novamente a PU com razão molar NCO/OH igual a 1,99 apresentou poder adesivo superior as demais PUs.

O aumento do poder adesivo das PUs com o da razão molar NCO/OH até 1,99 no substrato de madeira, pode ser explicado devido ao fato de a madeira ser composta basicamente por celulose e a estrutura química da celulose conter grupos OH oriundos dos açúcares que a compõe. Ao aplicar-se a poliuretana sobre o substrato de madeira a ser colado, como a PU pode apresentar grupos NCO livres e quanto maior for a razão molar NCO/OH maior a quantidade destes, existe uma maior probabilidade da interação da PU com a madeira através de ligações covalentes. Porém pelo mesmo motivo que no metal, para as razões molares NCO/OH 2,22 e 2,44 o poder adesivo da PU diminui apesar da maior quantidade de grupos NCO, uma vez que a flexibilidade desta é reduzida devido ao maior grau de reticulação, o que a torna menos dúctil. Patel e colaboradores [52] utilizando polióis à base de amido e óleo de mamona modificados observaram um comportamento semelhante para PUs aplicadas como adesivo para madeira e verificaram que em razões molares NCO/OH menores que 1,3 os materiais apresentavam falhas de coesão na junta adesiva, provavelmente devido ao baixo

teor de reticulação dos materiais; já em razões molares maiores com excesso de NCO, a dureza do material aumenta após a cura tornando-o quebradiço, apresentando falhas adesivas e coesivas. Os autores também observaram que na razão molar NCO/OH igual a 1,3 o material elaborado apresentou propriedades adesivas superiores as dos adesivos comerciais testados.

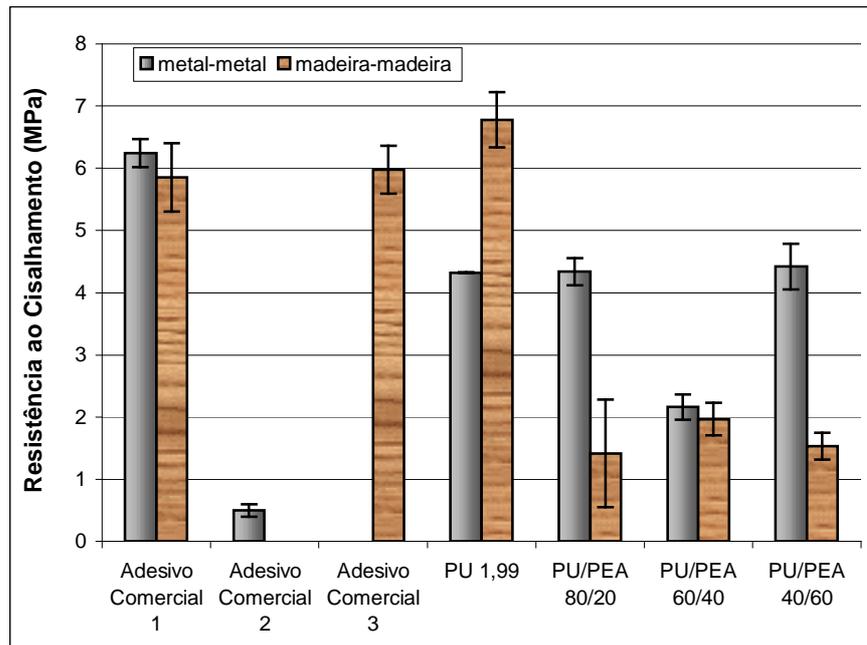
Foi observado neste trabalho um comportamento semelhante aos obtido por Patel [52] onde observou-se que o material testado em diferentes razões molares NCO/OH (de 1,33 a 2,44) apresenta para a composição de razão molar NCO/OH igual a 1,99 resultados comparáveis ao dos adesivos comerciais, e que tanto aumentando ou reduzindo esta razão as propriedades adesivas diminuem. Portanto a PU razão molar NCO/OH igual a 1,99 apresenta-se como um material polimérico promissor para aplicação como adesivos.

## ***5.5 AVALIAÇÃO DO PODER ADESIVO DAS IPNs A BASE DE PU E DIFERENTES ACRILATOS***

O comportamento do poder adesivo das IPNs preparadas com a PU de razão molar NCO/OH igual a 1,99 associada a Poliacrilatos, Poli(acrilato de etila) (PEA), Poli(acrilato de butila) (PBA), Poli(metacrilato de butila) (PBMA) e Poli(metacrilato de metila) (PMMA)), foram comparados com os mesmos adesivos comerciais.

### **5.5.1 IPNs DE PU E POLI(ACRILATO DE ETILA)**

O comportamento do poder adesivo das IPNs a base de PU 1,99 e Poli(acrilato de etila) (PEA) na adesão de substratos metal-metal e madeira-madeira estão apresentados na Figura 24. Os dados utilizados na construção do gráfico da Figura 24 se encontram nas Tabelas 9 e 10.



**Figura 24. Poder adesivo das IPNs a base de PU1,99 e PEA com relação à PU 1,99 e adesivos comerciais em substratos metálicos e madeira.**

**Tabela 9. Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo dos adesivos comerciais e da PU 1,99 em metal e madeira.**

Adesivo - Substrato	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
Adesivo Comercial 1 -Metal	6,24	0,22
Adesivo Comercial 1 -Madeira	5,85	0,55
Adesivo Comercial 2 - Metal	0,50	0,10
Adesivo Comercial 3 - Madeira	5,97	0,38
PU 1,99 - Metal	4,32	0,01
PU 1,99 - Madeira	6,78	0,44

**Tabela 10 Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo das IPNs de PU/PEA em metal e madeira.**

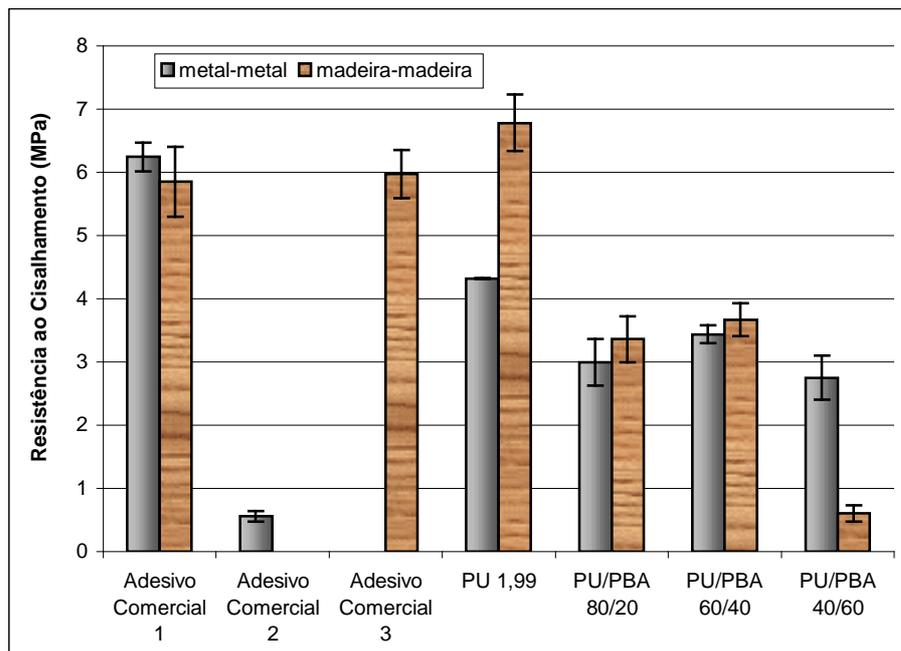
Adesivo - Substrato	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
PU/PEA 80/20 - Metal	4,34	0,22
PU/PEA 80/20 - Madeira	1,41	0,87
PU/PEA 60/40 - Metal	2,16	0,20
PU/PEA 60/40 - Madeira	1,97	0,26
PU/PEA 40/60 - Metal	4,42	0,37
PU/PEA 40/60 - Madeira	1,53	0,22

Pode-se observar que no substrato metálico não houve variação do poder adesivos das IPNs obtidas a partir de PU e PEA quando comparadas ao poder adesivo da PU 1,99, com exceção daquela contendo 40% de PEA. Este comportamento vem confirmar a hipótese de que a união metal-adesivo ocorre principalmente através de interações eletrônicas, portanto a concentração e a disposição de cargas se mantém proporcional nas IPNs PU/PEA 80/20 e PU/PEA 40/60, quando comparadas à PU, mostrando que o poder adesivo se mantém. Na PU/PEA 60/40 provavelmente a presença de 40% de PEA leva a uma neutralização de grupos disponíveis com a diminuição do poder adesivo.

Diferentemente dos resultados observados para o substrato metálico, a adição do Poliacrilato reduziu consideravelmente o poder adesivo da PU1,99 na adesão madeira-madeira. Conforme comentado anteriormente, o aumento do poder adesivo das PUs com o aumento da razão molar NCO/OH até 1,99 no substrato de madeira, se deve à presença de grupos NCO livres. Neste caso, a quantidade relativa de grupos NCO livres é diminuída pela diluição da concentração dos grupos efetivamente ativos presentes na PU 1,99, indicando que o polímero acrílico prejudica o poder adesivo do material no substrato de madeira.

### **5.5.2 IPNs DE PU E POLI(ACRILATO DE BUTILA)**

Os resultados de resistência ao cisalhamento das IPNs PU/PBA na adesão de substratos metálicos e madeira estão apresentados na Figura 25. Os dados utilizados na construção do gráfico da Figura 25 se encontram nas Tabelas 9 e 11.



**Figura 25. Poder adesivo das IPNs de PU1,99 e PBA com relação à PU 1,99 e adesivos comerciais em substratos metálicos e madeira.**

**Tabela 11 Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo das IPNs de PU/PBA em metal e madeira.**

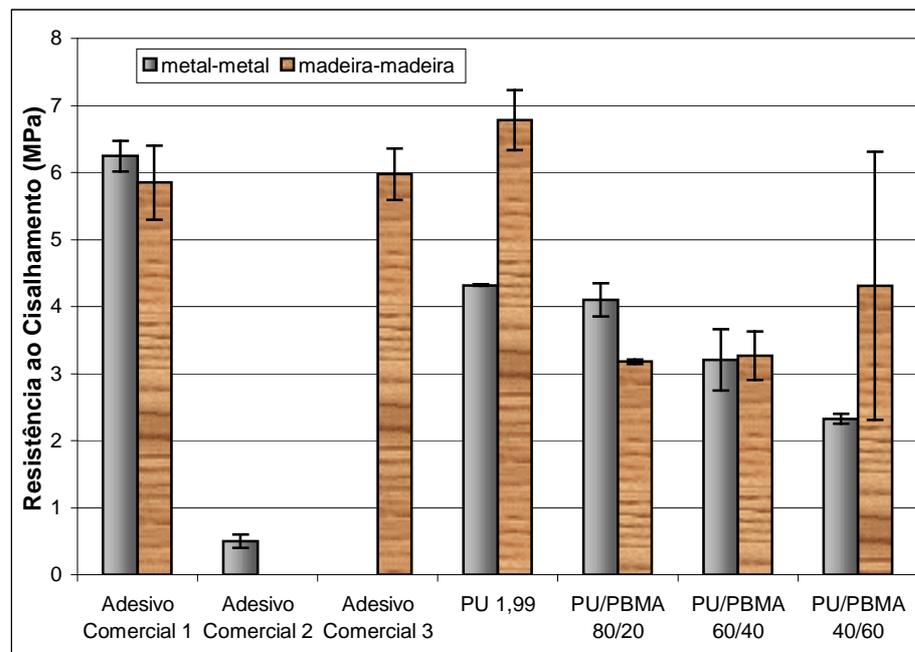
Adesivo - Substrato	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
PU/PBA 80/20 - Metal	2,99	0,37
PU/PBA 80/20 - Madeira	3,36	0,37
PU/PBA 60/40 - Metal	3,44	0,14
PU/PBA 60/40 - Madeira	3,67	0,26
PU/PBA 40/60 - Metal	2,75	0,35
PU/PBA 40/60 - Madeira	0,60	0,13

No caso das IPNs obtidas de PU/PBA observou-se para o substrato metálico uma diminuição do poder adesivo das três IPNs sintetizadas em relação à PU 1,99. Esta diminuição pode ser atribuída em parte aos grupos butila do PBA que vem de certo modo conferir apolaridade ao material, e provoca variações na distribuição de cargas eletrônicas na superfície da camada do adesivo, dificultando a adesão.

No caso do substrato de madeira, como para as IPNs de PU/PEA observou-se uma redução do poder adesivo com o aumento do percentual de acrilato devido a diluição da concentração dos grupos NCO efetivamente ativos presentes na PU 1,99. Neste caso, o polímero acrílico prejudica visivelmente o poder adesivo do material no substrato de madeira.

### 5.5.3 IPNs DE PU E POLI(METACRILATO DE BUTILA)

Os resultados de resistência ao cisalhamento das IPNs PU/PBMA na adesão metal-metal e madeira-madeira são apresentados na Figura 26. Os dados utilizados na construção do gráfico da Figura 26 se encontram nas Tabelas 9 e 12.



**Figura 26. Poder adesivo das IPNs de PU1,99 e PBMA com relação à PU 1,99 e adesivos comerciais em substratos metálicos e madeira.**

**Tabela 12 Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo das IPNs de PU/PBMA em metal e madeira.**

Adesivo - Substrato	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
PU/PBMA 80/20 - Metal	4,10	0,25
PU/PBMA 80/20 - Madeira	3,18	0,04
PU/PBMA 60/40 - Metal	3,21	0,46
PU/PBMA 60/40 - Madeira	3,27	0,37
PU/PBMA 40/60 - Metal	2,33	0,08
PU/PBMA 40/60 - Madeira	4,31	2,00

Assim como as IPNs de PBA estas de PBMA não apresentaram aumento no poder adesivo quando comparadas a PU 1,99 na adesão de substratos metálicos.

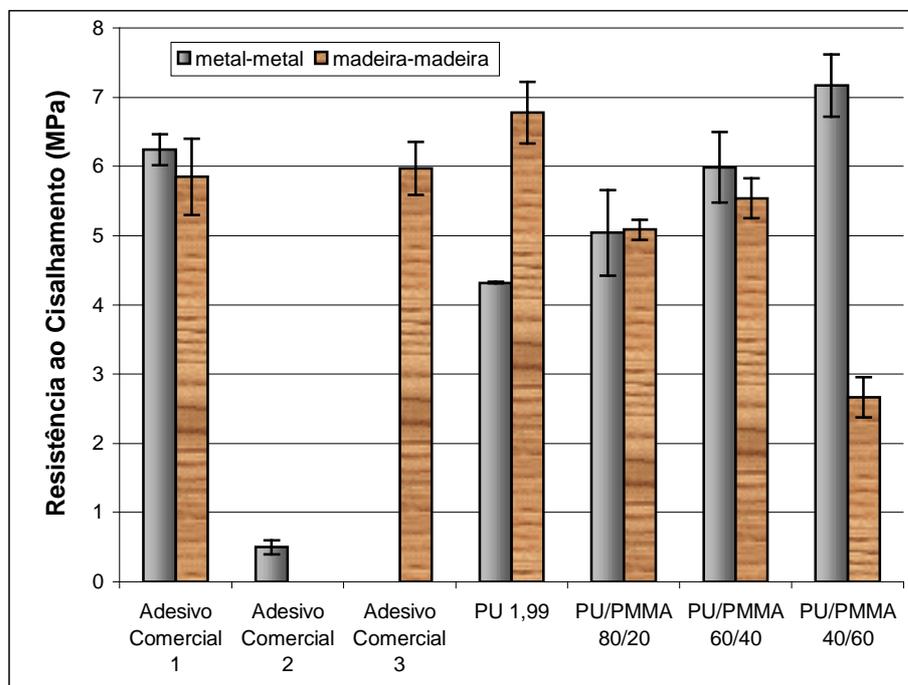
Foi observada uma diminuição relevante do poder adesivo das IPNs com o aumento do percentual de BMA. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento de grupos apolares das butilas do PBMA nas IPNs, diminuindo a concentração de cargas na superfície do filme de adesivo diminuindo a adesão deste. Também pode-se atribuir a diminuição do poder adesivo ao decréscimo do percentual de PU, que por sua vez, apresenta grupos NCO livres e outros grupos polares do óleo que auxiliam na adesão metal-metal.

Da mesma forma que para as outras IPNs e pelos mesmos motivos, o aumento do percentual de acrilato utilizado na obtenção da IPN diminui o poder adesivo quando comparado a PU 1,99. Observa-se uma para a PU/PBMA 40/60 obteve-se uma grande variação nas medidas. Este fato provavelmente ocorreu, pois o material, com alta viscosidade (observada visualmente), apresentou baixa molhabilidade da IPN no substrato, portanto, na adesão formam-se espaços onde não ocorre uma boa adesividade.

#### **5.5.4 IPNs DE PU E POLI(METACRILATO DE METILA)**

Os resultados de resistência ao cisalhamento das IPNs PU/PMMA na adesão metal-metal madeira-madeira estão apresentados no gráfico da Figura 27. Os

dados utilizados na construção do gráfico da Figura 27 se encontram nas Tabelas 9 e 13.



**Figura 27. Poder adesivo das IPNs de PU1,99 e PMMA com relação à PU 1,99 e adesivos comerciais em substratos metálicos e madeira.**

**Tabela 13 Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvios padrão para os testes de poder adesivo das IPNs de PU/PMMA em metal e madeira.**

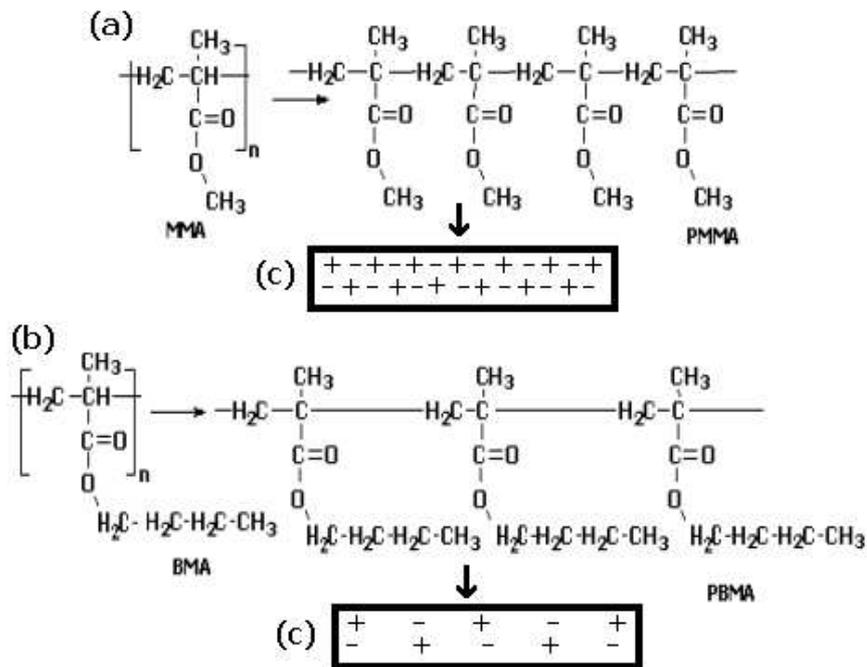
Adesivo - Substrato	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
PU/PMMA 80/20 - Metal	5,04	0,62
PU/PMMA 80/20 - Madeira	5,09	0,15
PU/PMMA 60/40 - Metal	5,99	0,51
PU/PMMA 60/40 - Madeira	5,54	0,29
PU/PMMA 40/60 - Metal	7,17	0,45
PU/PMMA 40/60 - Madeira	2,66	0,29

Diferentemente dos demais acrilatos, o teor de acrilato na IPN aumentou gradualmente o poder adesivo das IPNs PU/PMMA quando comparado ao poder adesivo somente da PU para substratos metálicos.

Pode-se observar também que quando comparadas aos adesivos comerciais 1, 2 e 3 (a base de Cianocrilato, Borracha Natural e Poliacetato de vinila, respectivamente), as IPNs de PU/PMMA apresentam grande competitividade, confirmando as ótimas propriedades destas para aplicação como adesivos.

O aumento do poder adesivo com o acréscimo do percentual de MMA pode ser atribuído ao aumento da concentração de grupos polares, visto que, o PMMA apresenta a repetição do monômero do MMA. Como a adesão do adesivo no metal se dá através principalmente das interações eletrônicas entre cargas do metal e do adesivo (teoria da adesão eletrostática), o fator da distribuição de cargas (energia livre na superfície) do adesivo é de grande importância [53].

O comportamento distinto do poder adesivo das IPNs de PU/PMMA comparado àquelas de PU/PBMA, cujo poder adesivo teve um decréscimo com o aumento do teor de BMA pode ser explicado levando-se em consideração que o tamanho do radical butila presente nas IPNs com PBMA faz com que haja uma distribuição de cargas diferente, tornando o adesivo menos polar do que aquele contendo o radical metila do PMMA. Na IPN com PMMA os grupos funcionais ou eletrônicos devem estar mais expostos. O comentário pode ser melhor visualizado através do esquema mostrado na Figura 28. Pode-se observar que apesar dos acrilatos apresentarem distribuição das cargas na superfície, ocorre uma variação significativa da densidade destas ou em função do tipo do acrilato. Os grupos éster no caso do PMMA estão mais expostos ou menos impedidos quando comparados ao PBMA.



**Figura 28. Comparação hipotética proposta para a polarização de cargas no adesivo com PMMA (a) e com PBMA (b) e (c) distribuição de cargas na interface adesivo-substrato (+) carga positiva e (-) carga negativa**

Da mesma forma que para as outras IPNs e pelos mesmos motivos, o aumento do percentual de acrilato utilizado na obtenção da IPN diminui o poder adesivo no substrato madeira quando comparado à PU 1,99. Observa-se uma queda maior para a PU/PMMA 40/60. Este fato é atribuído à diminuição dos grupos NCO livres provenientes da PU. No entanto, observou-se que o poder adesivo das IPNs PU/PMMA 80/20 e 60/40 apresentaram pequena diminuição do poder adesivo quando comparadas a PU 1,99 e demonstraram competitividade frente aos adesivos comerciais testados, visto que o material poderia ser utilizado tanto na adesão de substratos metal-metal como madeira-madeira, e por consequência na adesão de substratos madeira-metal.

## 5.6 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS IPNS DE PU E ACRILATOS E DOS ADESIVOS COMERCIAIS TESTADOS

Os termogramas de TGA das IPNs de PU 1,99/PEA, PU 1,99/PBA, PU 1,99/PBMA e PU 1,99/PMMA apresentaram o mesmo perfil do termograma de TGA da PU1,99/PMMA 60/40, o qual é apresentado na Figura 29. A Tabela 14 apresenta os valores das temperaturas inicial (Tdi) e final (Tdf) do intervalo de degradação e a temperatura de máxima (Td máxima) da degradação dos adesivos bem como a perda de massa correspondente e o resíduo. Todos materiais foram analisados por TGA, passados dez dias da síntese (após a cura).

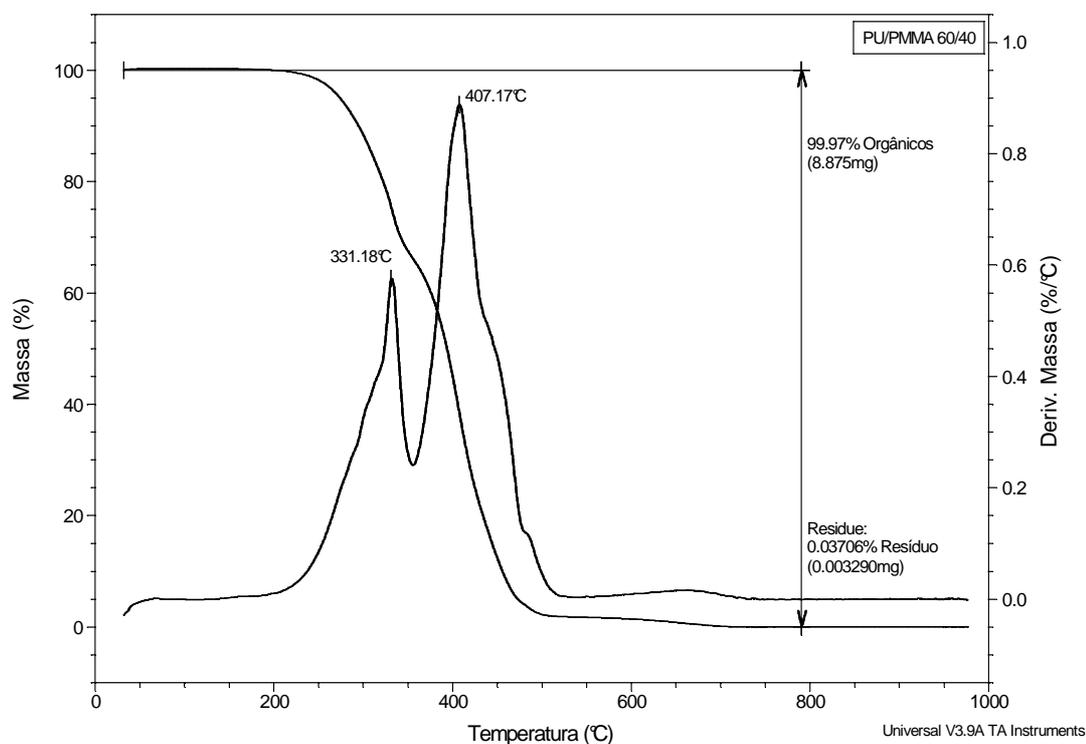


Figura 29. Termograma de TGA da PU1,99/PMMA 40/60.

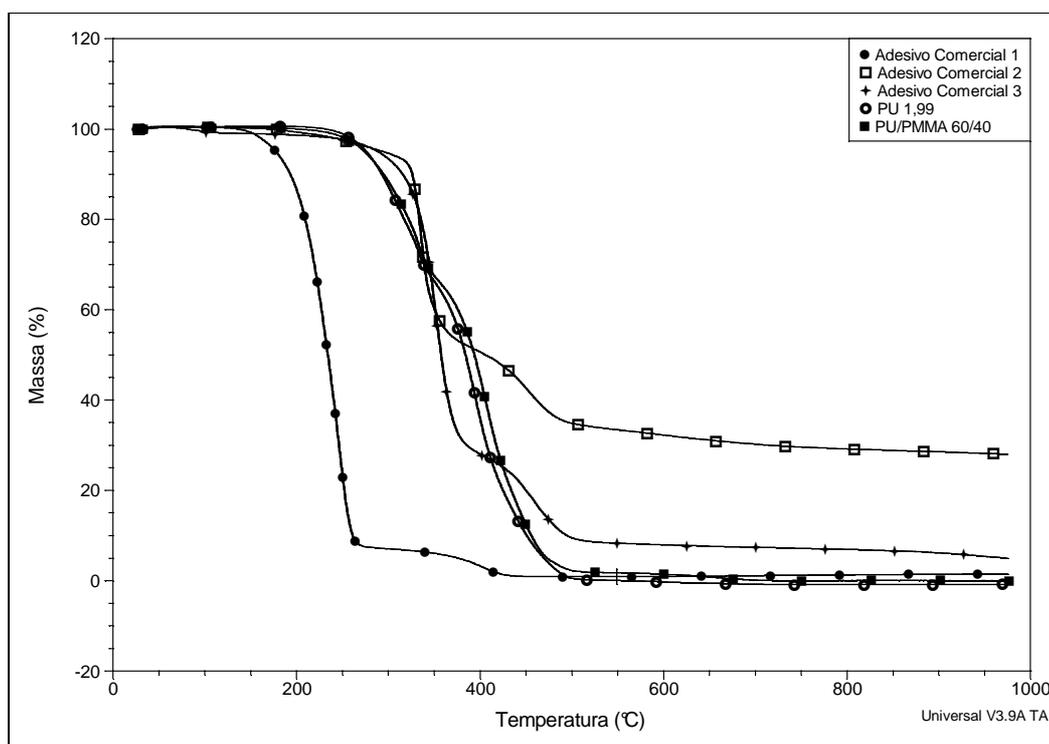
**Tabela 14. Valores das temperaturas de degradação (inicial, final e máxima), perda de massa e resíduo das IPNs de PU1,99/Poliacrilatos.**

PU/Poliacrilato	Tdi	Tdf	Td máxima	Perda de massa	Resíduo
(%)	(°C)	(°C)	(°C)	(%)	(%)
PU/PEA 80/20	250	520	403	99,2	0,8
PU/PEA 60/40	250	520	406	99,2	0,8
PU/PEA 40/60	250	520	402	99,2	0,8
PU/PBA 80/20	250	525	406	100,0	0
PU/PBA 60/40	260	525	411	100,0	0
PU/PBA 40/60	230	518	402	97,0	3,0
PU/PMMA 80/20	260	525	412	100,0	0
PU/PMMA 60/40	260	525	407	100,0	0
PU/PMMA 40/60	260	520	406	98,4	1,6
PU/PBMA 80/20	260	520	402	100,0	0
PU/PBMA 60/40	260	525	396	99,6	0,4
PU/PBMA 40/60	260	521	401	98,4	1,6

Kumar [54] obteve resultados similares para IPNs da mesma família das obtidas neste trabalho, porém utilizando como polioli o polietileno glicol (PEG) ao invés do óleo de mamona. Ele observou temperaturas iniciais de degradação (Tdi) na faixa de 283 a 294°C e temperaturas máximas de degradação na faixa dos 600°C, próximos aos encontrados para as IPNs avaliadas neste trabalho.

Observou-se também, assim como Athawale [56] que o teor de acrilato não altera significativamente a estabilidade térmica da PU. Pode-se afirmar, portanto, que a estabilidade térmica das IPNs analisadas não variou com o aumento do teor de Poliácrlato. Além disso, todos os materiais testados em sua totalidade apresentaram estabilidade térmica superior ou igual aos dos adesivos comerciais testados.

A estabilidade térmica dos adesivos comerciais e dos materiais desenvolvidos que apresentaram melhor poder adesivo, são comparados através das análises termográficas dos materiais [55-58]. A Figura 30 apresenta a sobreposição dos termogramas de TGA destes materiais.



**Figura 30. TGAs dos adesivos comerciais testados, PU e IPN (PU/PMMA 60/40)**

Observou-se que a estabilidade térmica da PU 1,99 e da IPN (PU/PMMA 60/40) é equivalente a dos adesivos comerciais testados, confirmando mais uma propriedade que os torna competitivos frente aos mesmos.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi demonstrada a possibilidade do desenvolvimento de novos adesivos à base de óleo de mamona e acrilatos na forma de IPNs, livres de solventes, com potencial de aplicação na indústria moveleira (adesão madeira-madeira) e nos mais diversos ramos industriais (adesão metal-metal).

A PU com razão molar NCO/OH igual a 1,99 apresentou excelente poder adesivo frente aos adesivos comerciais à base de Cianocrilato, Borracha Natural e Poliacetato de Vinila em substratos de metal e madeira, avaliado pela sua resistência ao cisalhamento, além de estabilidade térmica.

A adição de acrilatos na PU (NCO/OH=1,99) não levou necessariamente à obtenção de IPNs com boas propriedades adesivas. A propriedade de adesividade depende do tipo e da proporção do acrilato na composição da IPN.

As IPNs à base da PU 1,99 e PMMA, apresentaram melhor poder adesivo e estabilidade térmica. Na adesão de substratos metálicos especificamente, apresentam um alto poder adesivo, que é aumentado com o acréscimo do teor de acrilato a IPN.

Quanto à adesão em substratos madeira-madeira, as IPNs PU 1,99/PMMA com formulação até 40% de acrilato, apresentam competitividade frente aos adesivos comerciais testados e frente à PU 1,99. Devido a este fato, uma IPN PU1,99/PMMA 60/40 assim como a PU (NCO/OH=1,99) pode ser utilizada tanto na adesão metal-metal quanto na adesão madeira-madeira, mais um fato que demonstra a competitividade do material.

Pode-se observar o grande potencial de aplicação destes materiais na adesão de outros tipos de substratos, visto que, de acordo com as teorias de adesão, dependendo da formulação deste pode-se variar a polaridade e assim seu poder adesivo.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar as propriedades de cura dos poliuretanos (PUs) à base de óleo de mamona utilizando diferentes catalisadores, controlando a velocidade de cura e avaliando o poder adesivo.
- Estudar e propor métodos eficientes para a utilização e a aplicação dos adesivos PUs obtidos a base de óleo de mamona.
- Testar a eficiência dos PUs na adesão de outros substratos como os cerâmicos e plásticos em geral.
- Produzir IPNs a base de PU associada a acrilatos modificados e avaliar o poder adesivo.
- Testar a utilização das IPNs como vedantes e adesivos, avaliando a resistência mecânica, a química e o envelhecimento do material.

## 8 REFERÊNCIAS

---

- 1 Skeist, I. Handbook of Adhesives New York, 1990.
- 2 Jeevananda, T.; Begum, M.; Siddaramaiah Studies on Polyaniline filled PU/PMA Interpenetrating Polymer Networks. European Polymer Journal, v.37, p.1213-1218, 2001.
- 3 Dias, F.B.; Lahr, F.A.R. Alternative Castor Oil-Based Polyurethane Adhesive Used in Production of Plywood. Materials Research, v.7, n°3, p.413-420, 2004.
- 4 Disponível em <http://www.rsc.org/pdf/books/adhesionsc.pdf> acessado em 02/05/2003.
- 5 Gruber, W. Uma revisão das técnicas de colagem. Plástico Industrial, São Paulo, v. 76, p.76-89, 2001.
- 6 Wistuba, E. Adhesion and Adhesives. Chemie in Unserer Zeit, p.83-108, 1980.
- 7 Especial Adesivos. Borracha Atual, v. 45, p.18-24, 2003.
- 8 Mano, E.B. Introdução a Polímeros 2ed. São Paulo, 1999.
- 9 Disponível em <http://www.specialchem4adhesives.com/resources/adhesionguide> acessado em 19/04/2005.
- 10 Loctite Worldwide Design Handbook 2ed., 1995-1998.
- 11 Baldan, A. Review – Adhesives, Adhesion Theories and Surface Pretreatment. Journal of Materials Science, vol.39, p.1-49, 2004.
- 12 Galembeck, F.; Gandur, M.C. Cientistas Explicam o Fenômeno da Adesão Química e Derivados 393, 2001.

---

13 Mark; Bikales; Overberg; Menges Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2ed., v.1, John Wiley and Sons, Inc; 1987.

14 Ulmann, E. et al. Ullmann's Encyclopedia Industrial Chemistry , Weinbein Germany, 1985.

15 Comyn, J. Moisture Cure of Adhesives in Selants. J. Adhesion and Adhesives v.18, p.247-253, 1998.

16 Kotzev, D.L.; Denchev, Z.Z.; Kabainov, V.S. Adhesive Properties of Ethyl 2-cyanoacrylate Containing Small Amounts of Acetic Acid as Adhesion Promoter. J. Adhesion and Adhesives , v.07, p.93-96, 1987.

17 Disponível em [www.ucs.br/denq/glaucio/aulas/benef/adesivos\\_aditivos.pdf](http://www.ucs.br/denq/glaucio/aulas/benef/adesivos_aditivos.pdf) acessado em 18/02/03.

18 Angelovici, M.; Dodiuk, H.; Kenig, S. Effect of Surface Preparation on Performance of Acrylic Adhesive Joints - Part II. J. Adhesion and Adhesives, v.11, p.43-49, 1991.

19 Charnock, R.S. Structural Acrylic Adhesives for the Sheet Steel Fabrication Industries. J. Adhesion and Adhesives, v.5, p.201-206, 1985.

20 Lyons, E.; Leahy, J.J.; Hayes, K. A Study of Ageing in Acrylic Adhesives. J. Adhesion and Adhesives, v.21, p.35-40, 2001.

21 Hooper, R.A.; Adhesive Bonding of Stainless Steel Water Tubing. J. Adhesion and Adhesives, v.2, p.161-167, 1982.

22 Allen, K.W.; Hatzinikolaou, T.; Armstrong, K.B. A Comparison of Acrylic Adhesives for Bonding Aluminum Alloys After Using Various Surface Preparation Methods. J. Adhesion and Adhesives, v.4, p.133-136, 1984.

---

23 Doudiuk, H.; Kenig, S. The Effect of Surface Preparation on the Performance of Acrylic Adhesive Joints. J. Adhesion and Adhesives, v.8, p.159-166, 1988.

24 Angelovici, M.; Doudiuk, H.; Kenig, S. Effect of Surface Preparation on the Performance of Acrylic Adhesive Joints: Part II. J. Adhesion and Adhesives, v.11, p.43-49, 1991.

25 Kovacevic, V. et al. Role of the Polyurethane Component in the Adhesive Composition on the Hydrolytic Stability of the Adhesive. J. Adhesion and Adhesives, v.13, p.126-136, 1993.

26 Howard, G.T.; Biodegradation of Poliurethane: A Review. International Biodeterioration and Biodegradation, v.49 , p.245-252, 2002.

27 Strobec, C. Polyurethane Adhesives. J. Adhesion and Adhesives, p.225-228, 1990.

28 Cardinot, N.; Boutevin B.; Parisi J.P. Electron-beam Curable Structural Adhesives Part 1: Study of Acrylic Resins for Structural Adhesive Applications. Adhesion and Adhesives, v.14, p.237-241, 1994.

29 Nayak, S.K. et. al. Polymer from renewable resources: XII: Studies on synthesis and thermal properties of Interpenetrating polymer networks derived from castor oil-isophorone diisocyanate-cardanyl methacrylate/poly(cardanyl methacrylate). Thermochimica Acta, v.297, p.101-107. 1997.

30 Nayak, P. et. Al. Polymer from renewable resources. IX. Interpenetrating polymer networks based on castor oil polyurethane poly(hydroxyethyl methacrylate): synthesis, chemical, thermal, and mechanical properties. J. Appl. Polym. Sci., v.63, p.671-679, 1997.

---

31 Sperling, L.H.; Barrett, L.W.; Shaffer, O.L. Semi-interpenetrating polymer networks composed of poly (ethylene teraphthalate) and vernonia oil. J. Appl. Polym. Sci., v.48, p.953-968, 1993.

32 Barrett, L.W. et. al. Crystallization kinetics of poly (ethylene teraphthalate) in compositions containing naturally functionalized triglyceride oil. J. Appl. Polym. Sci., v.48, p.1035-1050, 1993.

33 Disponível em [www.adespec.com.br/tutorial/adesivosintroducao](http://www.adespec.com.br/tutorial/adesivosintroducao) acessado em 25/09/2002.

34 Yenwo, G.M. et. al. Castor-Oil-Based Interpenetrating Polymer Networks: Synthesis and Characterization. J.Appl.Polym. Sci., v.21, p.1531-1541, 1997.

35 Zhang, L.; Ding, H. Study on the properties, morphology, and applications of castor oil polyurethane - poly(methyl methacrylate) IPNs. J. Appl. Polym. Sci, v.64 p.1393-1401, 1997.

36 Tran, N.B.; Vialle, J.; Phan, Q.T. Castor oil – based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil - nature of intact glycerides and distribution of hidroxil groups. Polymer, 38, v.10, p.2467-2473, 1997.

37 Tran, N.B.; Phan, Q.T. Castor oil – based polyurethanes: 2. Tridimensional polyaddiction in bulk between castor oil and diisocyanates – gelation and determination of Fw(OH). Polymer, 38, v.13, p.3307-3314, 1997.

38 Silveira Filho, G.D. Comportamento Mecânico do Poliuretano Reforçado com Óleo de Mamona Reforçado com Fibra de Carbono Contribuição para o Projeto de Hastes de Quadril. São Carlos, SP, 2001 Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos da USP.

---

39 Calixto, R.F.E. Implante Floculado de Resina derivada do óleo de Mamona em Alvéolo de Rato Imediatamente Após A Extração Dental. Ribeirão Preto, SP, 2001 Dissertação de Mestrado - Escola de Odontologia de Ribeirão Preto da USP.

40 da Silva, R.V. Compósito de Resina de Poliuretano Derivada de Óleo de Mamona e Fibras Vegetais. São Carlos, SP, 2003 Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos da USP.

41 Xie, H.K.; Guo, J.S. Adhesives made from interpenetrating polymer networks for bonding rusted iron without pretreatment. J. Adhesion and Adhesives, v.17 p.223-227, 1997.

42 Vlad, S.; Vlad; A.; Oprea, S. Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polyosiloxane. European Polymer Journal, v.38, p.829-835, 2002.

43 Mark, Bikales, Overberg, Menges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. , second edition, v.8, John Wiley and Sons Inc.,1987.

44 Pinto, U.F., Monteiro, E.E.C. Avaliação de propriedades do sistema acrílico/uretano. Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros – 5º CBPol, p.344, 1999.

45 Wang, S.H.; Zawadski, S.; Ackelrud, L. Properties of interpenetrating Polymer Networks Based on Segmented Polyurethanes. Advanced Material and Process, v.282, p.289-294, 1998.

46 FORTE, M. M. C. ; CUNHA, Fernanda Oliveira Vieira da ; MELO, Diogo Henrique Roesler ; VERONESE, Vinicius B . Study of Castor Oil Polyurethane - Poly (Methyl methacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer Network (SIPN) Reaction Parameters Using a 23 Factorial Experimental Design. Materials Research, Brasil, v. 7, n. 4, p. 539-543, 2004.

---

47 CUNHA, F. O. V. ; FORTE, M. M. C. ; Diogo R. Melo . Correlação entre estrutura e propriedade da semi-IPNs seqüenciais de poliuretana-poli ( metil metacrilato)através de um projeto de experimentos fatorial. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencias dos Materiais, 2002, Natal. Anais do, 2002.

48 CUNHA, F. O. V. ; FORTE, M. M. C. ; Diogo R. Melo . Study of castor oil polyurethane-poly(methyl methacrylate) semi-IPN reaction parameters using a 23 factorial experimental design. In: Fourth International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2002, Sao Pedro. Natural Polymers and Composites, 2001. v. IV. p. 133-139.

49 Somani, K.P. et. al. Castor oil Based Polyurethane Adhesives for Wood-to-Wood Bonding J. Adhesion and Adhesives, v.23, p.269-275, 2003.

50 Silvertain, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5ed., New York, NY, John Wiley & Sons, 1991.

51 Bandekar, J.; Klima. S. FTIR Spectroscopic studies of polyurethanes Part. I Bonding Between urethane C-O-C groups and the NH groups. Journal of Molecular Structure, v.263, p.45-57, 1991.

52 Desai, S.D.; Patel, J.V.; Sinha, V.K. Polyurethane Adhesive System From Biomaterial-Based Polyol for Bonding Wood. J. Adhesion and Adhesives, v.23, p.393-399, 2003.

53 Nakamae, K. et. al. Incorporation of Methyl Groups into Hard Segments of Segmented Polyurethane: Microphase Separation and Adhesives Properties. J. Adhesion and Adhesives, v.21, p.71-75, 2001.

---

54 Kumar, H.;Kumar, A.A.; Siddaramaiah Physico-mechanical, Thermal and Morphological behavior of Polyurethane/Poly(methyl methacrylate) Semi-interpenetrating Polymer Networks. *Polymer Degradation and Stability*, In Press, Corrected Proof, Available online 30 August, 2005.

55 Rosu, D.; Ciobanu, C.; Cascaval, C.N. Polyhydroxyacrylate-Polyurethane Semi-Interpenetrating Polymer Networks. *European Polymer Journal*, v.37, p.587-595, 2001.

56 Athawale; V.; Kolekar, S. Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyol Modified Castor Oil Polyurethane and Polymethyl Methacrylate. *European Polymer Journal*, v.34, p.1447-1451, 1998.

57 Nayak, P.L. et. al. Polymer from renewable resources. Part 3. Thermal Analysis of Interpenetrating Polymer Networks Derived from Castor Oil Polyurethane-Polyacrylates. *Thermochimica Acta*, v.228, p.213-218, 1993.

58 Suthar, B.; Dave, M.; Jadav, K. Thermal Stability of Castor Oil-Based Interpenetrating Polymer Networks. *Thermochimica Acta*, v.240, p.235-246, 1994.