



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

Schana Andréia da Silva<sup>1</sup>, Caroline Lemos Marques<sup>2</sup>, Nilo S. M. Cardozo<sup>2</sup>

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

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

**Palavras Chaves:** adesivo, comportamento reológico, propriedades mecânicas.

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

### 1. Introdução

Materiais denominados adesivos são aqueles que promovem a união entre dois substratos pela ação de forças intermoleculares. A adesão pode ser definida a energia de separação de dois substratos, enquanto que adesivo é o material que promove a união entre os mesmos<sup>1</sup>.

Observa-se que os sistemas adesivos vêm substituindo os sistemas de fixação mecânica, como pregos, parafusos e soldas, em aplicações

industriais. As principais vantagens dos sistemas adesivos são o menor custo e melhor desempenho.

Adesivos sensíveis à pressão (PSA), também conhecidos como adesivos de tack permanente, são definidos como adesivos capazes de desenvolver uma adesão mensurável simplesmente pelo contato ou através de uma leve pressão<sup>2</sup>. Geralmente nenhuma reação química ocorre entre o adesivo e o substrato, não ocorre cura do adesivo, e nenhum solvente evapora durante o processo de adesão. As principais aplicações deste tipo de adesivo são na



fabricação de fraldas descartáveis, de rótulos e de etiquetas auto-adesivas.

Um adesivo PSA é composto basicamente por três materiais: um elastômero termoplástico, que pode ser SBS ou SIS, uma resina taquificante e um óleo plastificante. Suas propriedades mecânicas mais importantes são adesão, coesão e tack.

### 1.1 Propriedades mecânicas dos adesivos

Em um processo de colagem, ocorrem dois tipos de fenômenos de superfície: a adesão e a coesão. A adesão é a resistência mecânica da interface entre o filme de adesivo e o substrato, enquanto, a coesão é a resistência mecânica interna do filme de adesivo. Esses dois fenômenos são representados esquematicamente na Figura 1.

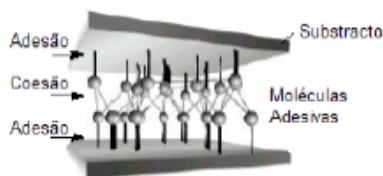


Figura 1: fenômenos de adesão e coesão em uma zona de colagem

Até o presente, dois tipos de adesão são usualmente distinguidos: a adesão específica ou química e a adesão mecânica. A primeira corresponde à força de ligação entre o adesivo e a superfície colada, enquanto a segunda ocorre com a penetração do adesivo nos poros do substrato e posterior retenção do adesivo solidificado nestes poros como se fossem ganchos.

Os primeiros trabalhos de adesão consideraram que a adesão específica está relacionada à diminuição da energia superficial das superfícies em contato. Como indicado por Deryagin<sup>3</sup> uma pobre umectação não pode assegurar um bom contato do adesivo com o substrato. Depois disto, várias teorias foram desenvolvidas para explicar o fenômeno de adesão, sendo que as principais serão apresentadas a seguir.

A teoria da adsorção atribui a adesão às interações de van der Waals entre as moléculas superficiais do adesivo e do substrato. De Bruyne<sup>4</sup> um dos criadores da teoria da adsorção, assumiu que forças atuando na fronteira sólido-líquido são adequadas para assegurar uma boa adesão.

Para explicar os processos que não podem ser explicados pela teoria da adsorção, Deryagin e Krotova<sup>5</sup> propuseram a teoria elétrica da adesão. Na remoção do adesivo do substrato, uma diferença de potencial é estabelecida e a magnitude aumenta com o aumento de separação entre as partes, até o limite em que a descarga ocorre.

A teoria da difusão, que explica a adesão de PSAs, propõe que a força de ligação entre o adesivo e o substrato é originada pela difusão de cadeias poliméricas ou de seus segmentos individuais. Baseia-se nas características essenciais dos polímeros: estrutura da cadeia e flexibilidade das suas moléculas e sua habilidade de exibir movimento microbrowniano.

Por outro lado, a coesão está intimamente relacionada ao tipo de forças intermoleculares atuantes. Dessa maneira, observa-se uma boa coesão em adesivos polares, em que as forças intermoleculares são do tipo Pontes de Hidrogênio ou dipolo-dipolo.

Por fim, o tack pode ser definido como a capacidade do adesivo de estabelecer rapidamente uma ligação mensurável com outro material sob leve pressão. É a característica mais importante dos adesivos PSAs pois diferencia este tipo de adesivo dos demais.

As propriedades de adesão, coesão e tack são fundamentais para definir as características finais de adesivos. Assim, por exemplo, os adesivos PSA podem ser classificados em removíveis, semi-permanentes e permanentes em função da combinação específica destas propriedades, sendo que a composição para cada tipo deve garantir um equilíbrio entre forças adesivas e coesivas e tack.

### 1.2 Testes específicos da indústria de adesivos

Na indústria de adesivos PSAs, a avaliação da resistência mecânica é feita através de métodos padronizados pela PSTC (Pressure Sensitive Tape Council) e ASTM, métodos estes que incluem os testes de *Peel Adhesion*, *Shear Adhesion*, *Loop Tack* e *Rolling Ball*.

O teste de *Peel Adhesion* é realizado para quantificar a adesão. Neste teste, uma fita com o adesivo é aplicada a uma superfície rígida padrão sob uma pressão também padronizada e, após a liberação da pressão e transcorrido um tempo padrão, mede-se a força requerida para remover a fita com o adesivo da superfície.

O teste de *Shear Adhesion* mede a habilidade do adesivo de resistir à deformação quando



submetido a uma tensão constante. No teste, uma fita com o adesivo aplicado é colada a uma superfície padrão, e um peso é suspenso. O resultado do teste é o tempo decorrido entre a suspensão do peso e a queda do mesmo. Normalmente usa-se este teste para avaliar a coesão do adesivo. Este teste pode ser realizado em qualquer temperatura, e uma avaliação específica consiste em aplicar um gradiente de temperatura ao sistema e registrar a temperatura em que ocorre a falha. Esta temperatura é chamada de SAFT (*Shear Adhesion Failure Temperature*), e está relacionada à resistência térmica do adesivo.

O tack pode ser medido por dois métodos distintos: *Rolling Ball* e *Loop Tack*. No *Rolling Ball*, uma esfera de aço inoxidável é largada sobre uma superfície polida inclinada em cujo extremo encontra-se um filme de adesivo depositado sobre uma superfície horizontal. Mede-se a distância que a esfera percorre até ser parada pelo adesivo. Quanto menor a distância, maior é o tack do adesivo.

O *Loop Tack* mede a força necessária para separar o adesivo de uma superfície rígida padrão imediatamente após a colagem, sem que tenha sido aplicada uma pressão. Na Figura 2 apresentamos um esquema dos testes realizados para caracterizar o desempenho dos adesivos PSA.

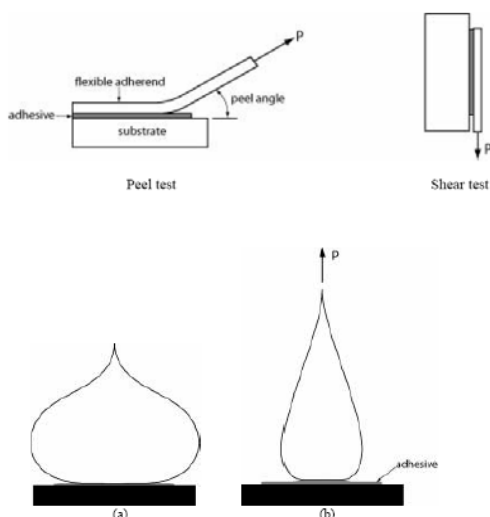


Figura 2: Esquema dos testes de Peel, Shear e Loop Tack (a e b)

### 1.3 Uso de parâmetros reológicos para caracterização das propriedades de adesivos

Considerando os aspectos mencionados na Seção 1.1 com relação à dependência das propriedades de adesão e coesão com as características estruturais e moleculares do adesivo, pode-se esperar que tais propriedades possam ser correlacionadas com parâmetros reológicos do adesivo, principalmente com as suas propriedades viscoelásticas lineares. Assim, Mazeo<sup>6</sup> relacionou várias propriedades reológicas às características dos adesivos. Segundo seus experimentos, um adesivo que apresenta alto tack tem baixo valor de tangente de delta e baixo módulo elástico  $G'$ . Alta coesão, que é medida pelo teste de shear, é verificada em adesivos de alto módulo elástico  $G'$  a baixas frequências e alta viscosidade a baixas taxas de cisalhamento. Maior adesão, medida pelo teste de peel, está relacionada a alto módulo viscoso a frequências mais altas.

Para um PSA com alta força coesiva, o módulo elástico  $G'$  a temperatura ambiente tem um valor entre  $5 \times 10^4$  a  $2 \times 10^5 \text{Pa}$ <sup>7</sup>. Na avaliação das propriedades reológicas, os testes em baixas frequências caracterizam a formação da ligação e descrevem a resistência no teste de shear, enquanto que em altas frequências caracterizam o processo de descolagem e são associadas aos testes de tack e peel.<sup>6</sup>

Apesar de os testes de peel, shear e rolling ball serem amplamente utilizados para avaliar adesão, coesão e tack, a forma como os corpos-de-prova são preparados e as características intrínsecas dos testes geram alguns problemas práticos. Neste sentido, os dois aspectos mais importantes são a grande variabilidade nos resultados obtidos e o fato que para algumas aplicações os resultados obtidos não forneçam uma indicação adequada do desempenho do adesivo.

### 1.4 Objetivos:

O objetivo deste trabalho é estabelecer uma relação entre as propriedades reológicas de diferentes composições adesivas e suas propriedades mecânicas de adesão, coesão e tack. O comportamento reológico será caracterizado através de análise de viscosidade em viscosímetro Brookfield e das propriedades viscoelásticas lineares em reômetro ARES, da Rheometric Scientific. As propriedades de desempenho serão avaliadas através de testes específicos da indústria de adesivos.



## VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

### 2. Metodologia / Materiais e Métodos

Para avaliar a influência da composição nas propriedades reológicas e mecânicas dos adesivos, foi realizado um planejamento fatorial fracionado a três níveis ( $3^{3-1}$ ), num total de 9 experimentos. A matriz de experimentos está indicada na Tabela 1. Os números indicados na primeira coluna da Tabela 1 foram utilizados apenas para referenciar os experimentos, sendo que a ordem de realização dos experimentos foi de acordo a seguinte seqüência aleatória: 8, 2, 3, 4, 7, 5, 9, 6 e 1.

#### 2.1 Materiais:

Elastômero termoplástico de SBS (copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno) e SIS (estireno-isopreno-estireno), com teor de estireno de 30 e 19%, respectivamente, e sem di-blocos. O índice de fluidez destes materiais é de 6 e 10g/10 min, respectivamente. Os níveis avaliados foram: (-1) SIS, (0) SBS/SIS em uma relação 1:1 e (1) SBS.

O óleo plastificante utilizado foi do tipo naftênico, e os teores utilizados foram de (-1) 10%, (0) 15% e (1) 20%.

As resinas utilizadas são resinas hidrocarbônicas, de ponto de amolecimento entre 100 e 110°C. Foram avaliadas as seguintes composições: (-1) copolímero alifático-aromático, (0) blenda de resina alifática e aromática e (1) blenda de resina alifática hidrogenada e aromática.

Tabela 1: Matriz de experimentos

Experimento	Borracha	Óleo	Resina
1	-1	-1	-1
2	0	-1	1
3	1	-1	0
4	-1	0	1
5	0	0	0
6	1	0	-1
7	-1	1	0
8	0	1	-1
9	1	1	1

#### 2.2 Métodos:

##### *Caracterização do comportamento reológico*

A caracterização do comportamento reológico foi feita em medidas de viscosidade em viscosímetro brookfield e de parâmetros viscoelásticos lineares em um reômetro rotacional ARES, da Rheometric Scientific.

A análise no reômetro rotacional foi feita no modo oscilatório com uma varredura de frequência entre 0,1 e 500Hz, com uma deformação que garante um comportamento linear na faixa de frequência analisada. Foram realizadas medidas a 40 e 150°C. A avaliação a 40°C é parâmetro de comparação com os testes de desempenho final do adesivo, pois indica o comportamento viscoelástico a uma temperatura próxima à temperatura de uso. As medições a 150°C serão comparadas com as medições no Brookfield, e é um parâmetro que está relacionado às condições de aplicação do adesivo.

A análise em viscosímetro Brookfield foi feita em temperatura variando de 120 a 160°C, com spindle 29 e a menor rotação possível, de forma a obter resultado na faixa de precisão do equipamento.

##### *Caracterização das propriedades mecânicas*

As propriedades mecânicas dos adesivos foram avaliadas através de análises de desempenho normalmente realizadas na indústria de adesivos.

A adesão foi avaliada através de ensaio de peel a 180° segundo a norma ASTM D3330M.

A coesão foi avaliada pelo teste de *Shear Adhesion*, segundo a ASTM D3654, método A, com peso de 2 kg.

O tack foi medido através de dois métodos diferentes, o *Rolling Ball*, de acordo com a ASTM D3121 e o *Loop Test*, pela ASTM D6195, método A.

A resistência térmica do adesivo foi determinada pelo teste de SAFT (Shear Adhesive Failure Temperature).

### 3. Resultados e Discussão:

#### 3.1 Avaliação reológica

As figuras 3, 4 e 5 trazem os resultados obtidos a 150°C com os adesivos testados em reômetro rotacional e viscosímetro Brookfield. A formulação 3 apresentou a maior viscosidade, maior módulo elástico e viscoso.



# VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

Pela geometria dos equipamentos, a menor frequência utilizada nos equipamentos foram de 1 Hz no reômetro e 0,17 Hz no viscosímetro. A melhor relação rotacional x Brookfield a 160°C.

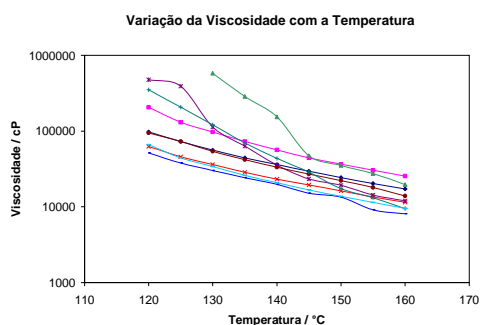


Figura 3: Curva de viscosidade em viscosímetro Brookfield

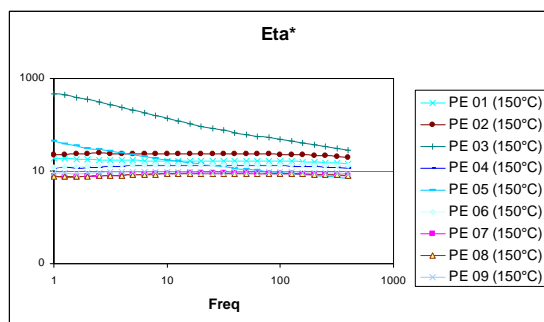


Figura 4: Viscosidade medida no reômetro rotacional, a 150°C

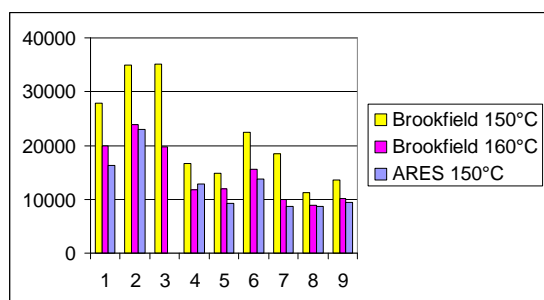


Figura 5: Comparativo entre as viscosidades a 150°C e 160°C medidas em viscosímetro Brookfield e a 150° no reômetro rotacional

A viscosidade a 150°C no reômetro rotacional apresentou um comportamento Newtoniano para a

maioria das amostras. A 40°C as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico, como pode ser visto na Figura 6.

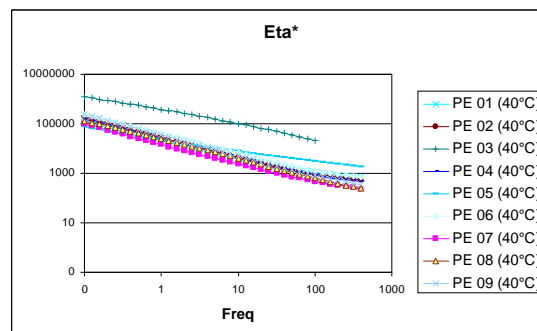


Figura 6: Viscosidade medida no reômetro rotacional a 40°C

Os módulos elástico e viscoso,  $G'$  e  $G''$ , apresentaram crescimento com o aumento da taxa de cisalhamento. As curvas de  $G'$  e  $G''$  apresentaram mesmo comportamento crescente a 40 e 150°C. As Figuras 7 e 8 mostram o módulo elástico  $G'$  e o módulo viscoso  $G''$  a 40°C.

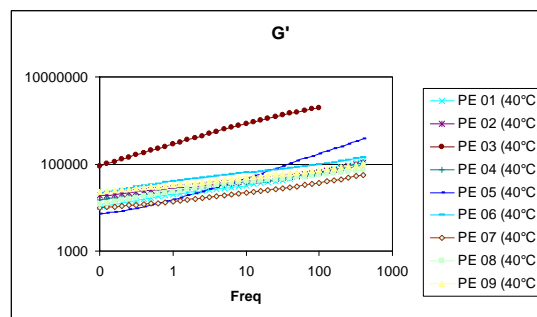


Figura 7: Módulo elástico  $G'$  a 40°C

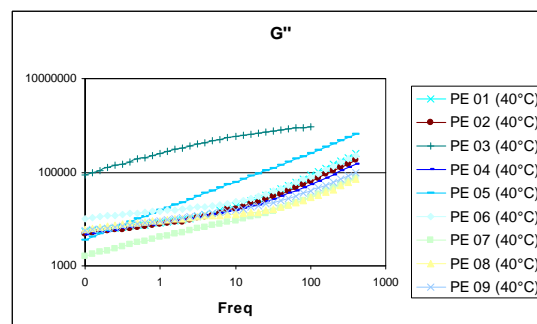


Figura 8: Módulo viscoso  $G''$  a 40°C

Apesar dos formatos semelhantes das curvas



23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

de  $G'$  e  $G''$  nas diferentes temperaturas, a razão entre  $G''$  e  $G'$ , denominada tangente de delta, apresentou formatos bem distintos, como pode ser observado nas figuras 9 e 10.

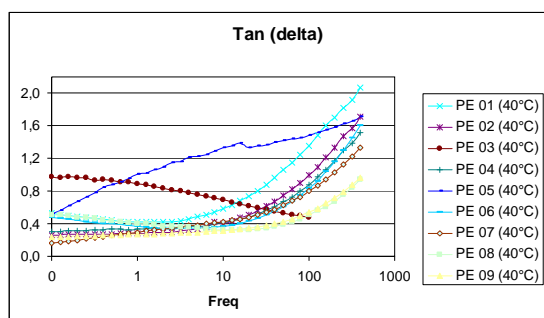


Figura 9:  $\tan\delta$  a 40°C

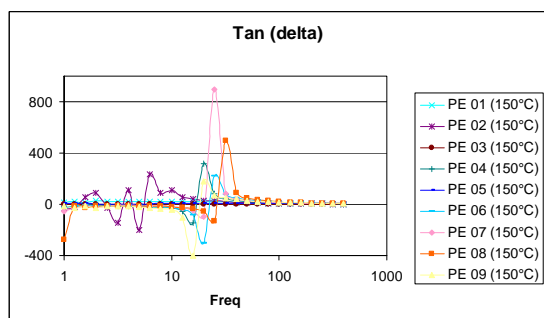


Figura 10:  $\tan\delta$  a 150°C

A 40°C, a curva da  $\tan\delta$  cresce com o aumento da frequência, indicando que o módulo viscoso  $G''$  está crescendo mais que o módulo elástico  $G'$  com o aumento da taxa de cisalhamento. Os experimentos que apresentaram maior  $\tan\delta$  a 40°C a baixas frequências foram os experimentos 3 e 5. A 150°C, a  $\tan\delta$  se mostra constante na maioria do intervalo avaliado, com alguns pontos de máximos e mínimos ao longo da curva.

### 3.2 Relação com as propriedades adesivas:

Em relação às propriedades de desempenho, os principais resultados obtidos estão expressos na Tabela 2.

O experimento 3 não apresentou tack, e por isso não foi possível preparar os corpos-de-prova para avaliação de desempenho.

Tabela 2: avaliação das propriedades mecânicas dos adesivos

Formulação	Peel	Shear	Loop Tack	SAFT
1	32,9	4,6	7,2	49,8
2	28,4	100	12,9	65,4
3	0	0	0	0
4	21,7	6,8	15,4	63,1
5	23,1	3,3	1,1	63,0
6	25,9	19,2	22,1	56,0
7	11,1	3,7	15,2	82,7
8	17,7	3,2	12,6	54,7
9	19,6	48,4	15,7	61,7

Comparando as propriedades reológicas a 40°C e adesivas, os seguintes resultados foram observados:

- Peel: os melhores resultados de peel foram obtidos com adesivos de maior viscosidade, maior módulo elástico e maior módulo viscoso.

- Shear: os melhores resultados de shear foram obtidos com os experimentos de alta viscosidade a baixas frequências. Além disso, maiores valores do módulo elástico  $G'$  conferem maior shear.

- Tack: pelo teste de loop tack, os melhores resultados de tack foram obtidos com os adesivos de menor viscosidade, menor módulo viscoso  $G''$  e maior módulo elástico  $G'$ . Os adesivos que apresentaram menor tack foram os de maior valor de  $\tan\delta$  a baixas frequências.

- SAFT: como foi realizada somente uma temperatura de teste na proximidade da temperatura ambiente, não foi possível estabelecer uma correlação entre o teste de SAFT e as propriedades reológicas avaliadas. Este resultado não é surpreendente, visto que o SAFT é uma medida associada com variação de temperatura. Assim sendo, para estabelecer sua correlação com as propriedades reológicas seria adequado fazer testes reológicos em mais temperaturas, na faixa de 40 a 80 °C, e analisar os parâmetros da curva mestra resultante.

### 3.3 Relação com a composição:

Para avaliar a relação com a composição, determinamos os efeitos primários e secundários dos parâmetros tipo de borracha (x1), teor de óleo (x2) e tipo de resina (x3) nos valores de  $G'$ ,  $G''$  e



## VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

Eta\* e nas propriedades adesivas.

Tabela 3: efeitos primários e secundários nas propriedades adesivas

40°C – Efeitos significativos			
Frequência	G'	G''	Eta*
1 rad/s	x2, x1x3	x1x3	x2, x1x3
100 rad/s	x1x3	x1x3	x1x3
199 rad/s	x1x3	x1x3	x1x3
398 rad/s	x1x3	x1x3	x1x3
150°C – Efeitos significativos			
Frequência	G'	G''	Eta*
1 rad/s	x1, x1x2	-	-
100 rad/s	x1x3	x2, x1x3	x2, x1x3
199 rad/s	x3, x1x3	x2, x1x3	x2, x1x3
398 rad/s	x1x3	x2, x1x3	x2, x1x3
Propriedades adesivas			
Propriedade	Efeitos significativos		
Peel	x2, x1x3		
Shear	x2		
Loop tack	x1x3		
SAFT	x1x3		

Podemos perceber que entre os principais parâmetros que têm efeito significativo no comportamento reológico e nas características adesivas são o teor de óleo (x2) e a combinação de borracha / resina (x1x3).

À medida que o teor de óleo aumenta, a viscosidade e o módulo viscoso do adesivo diminuem e, conseqüentemente, sua adesão também diminui. Isso pode ser entendido se for lembrado que adesão depende de dois fatores que são: i) a interação interfacial entre o adesivo e o substrato e ii) a resistência da camada de adesivo à deformação. Portanto, como a adição de óleo tem um efeito plastificante na massa de adesivo, seu efeito final é diminuição da adesão.

O parâmetro combinado borracha/resina está relacionado à compatibilidade entre os dois materiais e à capacidade da resina de *taquificar* a borracha. Sendo um parâmetro de segunda ordem, a análise do seu efeito sobre as propriedades reológicas é mais difícil. Entretanto, em relação às propriedades mecânicas podemos perceber que as melhores combinações de borracha/resina foram os seguintes: (-1/1), (0/1) e (1/-1) para uso como adesivo PSA. Os piores sistemas foram os seguintes: (-1/-1), (0/0) e (1/0).

#### 4. Conclusão

Ao término deste trabalho, podemos concluir que as propriedades mecânicas dos adesivos estão relacionadas às suas características reológicas, que, por sua vez, são determinadas pela sua composição. A utilização de plastificante na quantidade adequada para assegurar boas condições de aplicação e a escolha do par borracha / resina são os principais fatores que devem ser considerados na formulação dos adesivos PSAs.

#### 5. Bibliografia

- <sup>1</sup> PIZZI, A.; MITTAL, K.L. **Handbook of Adhesive Technology**. New York: Hardcover, 1994
- <sup>2</sup> WILLIAMS, NuRocha Lyn. **Elastic Analysis of the loop tack test for pressure sensitive adhesives**. Virginia: Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000. 94 p. Dissertação
- <sup>3</sup> Deryagin, B.V., and Krotova, N.A. , Doklady Akad. Nauk, M-L, 1949 (em russo)
- <sup>4</sup> De Bruyne, N.A., Aircraft Eng. 16, 115, 140, (1944)
- <sup>5</sup> Deryagin, B.V., Krotova, N.A., **Adhesion**, Izd. Akad. Nauk, M-L., 1949
- <sup>6</sup> Mazeo, F.A., “*Characterization of Pressures Sensitive Adhesives by Rheology*” T A Instruments, New Castle, DE
- <sup>7</sup> Class, J., Chu, S. J. Appl. Pol. Sci., 30, (1985) pp 805-842