

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

Desenvolvimento de Adesivos Nanocompósitos de Poliuretano à Base de Óleo de  
Mamona

Jeanne Letícia da Silva Marques

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre  
2009

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

Desenvolvimento de Adesivos Nanocompósitos de Poliuretano à Base de Óleo de  
Mamona

Jeanne Letícia da Silva Marques  
Engenharia Química

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: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2009

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte  
Co-orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Márcia Regina Becker – CETEPO / SENAI

Prof<sup>a</sup>. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall – Instituto de Química / UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dra. Isabel Cristina Riegel – Departamento de Química - Setor de Ciências Exatas / UFPR

Prof. Carlos Perez Bergman  
Coordenador do PPGEM

*"Sonha e serás livre de espírito...  
luta e serás livre na vida."  
Ernesto Che Guevara*

*Ao meu esposo e filhas, meu  
alicerce, Claudio, Luana e Mariana*

## Agradecimentos

Agradeço ao meu esposo e filhas por todo apoio, amizade, incentivo e amor sempre transmitidos e principalmente pela total compreensão durante toda minha pós-graduação.

À minha querida mãe pela grande força e irrestrita abnegação, exemplo de vida, sempre ao meu lado nos momentos mais importantes, participando dos meus sonhos e me apoiando.

Agradeço à professora Maria Madalena pela oportunidade, orientação, confiança e amizade neste período. Ao professor Sandro Amico, pela colaboração e pelos ensinamentos para o desenvolvimento do trabalho.

À Caroline, pelo incentivo, companheirismo, amizade e disposição em ajudar.

Aos amigos e colegas de Lapol, Carol, Laíse, Micheli, Fábio e Bianca pela ajuda frequente nas análises térmicas e espectroscópicas.

Agradeço aos professores Carlos Ferreira e Ruth Campomanes e a todos os colegas do LAPOL pela agradável convivência. Aos meus companheiros de sala: Dinha, Eliane, Cris, Carol, Franciéli, Claudia e José pela ajuda, amizade e pelos momentos de descontração.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS que possibilitou a preparação de amostras e a realização das análises de MEV.

Ao Antônio pelas dicas para a realização das análises de Raios-X.

À empresa Artecola pelo apoio nos testes físico-mecânicos.

À banca examinadora pela participação e contribuição.

À UFRGS, PPGEM, LAPOL, CNPq pelo suporte técnico e financeiro.

## Trabalhos apresentados em congressos

MARQUES, J. L. S.; FORTE, M. M. C; AMICO, S. C. **Adesivos nanocompósitos de poliuretano à base de óleo de mamona.** 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, Porto de Galinhas, novembro 2008.

MARQUES, J. L. S.; BORBA, L. C.; FORTE, M. M. C; AMICO, S. C. **Propriedades térmicas de adesivos nanocompósitos de poliuretano à base de óleo de mamona.** 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Foz do Iguaçu, outubro 2009.

# SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT .....	xvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Adesivos.....	4
2.1.1 Adesão, Coesão e Molhabilidade.....	5
2.1.2 Vantagens e desvantagens do uso de adesivos .....	7
2.2 Componentes de um adesivo.....	8
2.2.1 Polímero base .....	8
2.2.2 Catalisador .....	9
2.2.3 Resina .....	9
2.2.4 Solventes.....	10
2.2.5 Aditivos e Outros .....	10
2.3 Classificação dos adesivos .....	11
2.3.1 Segundo a origem .....	11
2.3.2 Segundo a aplicação .....	11
2.3.3 Segundo o tipo de colagem.....	11
2.3.4 Segundo o estado de agregação .....	12
2.3.5 Segundo a composição química .....	13
2.4 Adesivos de poliuretano (PU).....	14
2.4.1 Composição básica dos adesivos de PU .....	16
2.4.2 Tipos de adesivos de PU.....	30
2.5 Métodos de preparação das superfícies e de aplicação dos adesivos.....	33
2.6 Ensaio de adesão.....	34
3 OBJETIVO.....	37
4 EXPERIMENTAL.....	38
4.1 Materiais.....	38



4.2	Preparação dos adesivos .....	39
4.2.1	Adesivos de PU puros .....	39
4.2.2	Adesivos nanocompósitos de PU – Procedimento 1 .....	40
4.2.3	Adesivos nanocompósitos de PU – Procedimento 2 .....	41
4.3	Caracterização das nanoargilas e dos adesivos de PU .....	43
4.3.1	Tempo de <i>Tack-Free</i> .....	43
4.3.2	Dureza .....	43
4.3.3	Espectroscopia no infravermelho (FTIR) .....	43
4.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	44
4.3.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	44
4.3.6	Análise Dinâmica Mecânica (DMA) .....	44
4.3.7	Resistência ao cisalhamento – <i>Lap Shear</i> .....	44
4.3.8	Ensaio de tração .....	46
4.3.9	Difração de Raios-X (DRX) .....	47
4.3.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	48
5.1	Procedimentos adotados na preparação dos adesivos de PU .....	48
5.2	Avaliação da reação de graftização do MDI na OMMT .....	50
5.3	Efeito da graftização da OMMT no seu comportamento térmico .....	54
5.4	Avaliação da morfologia dos adesivos nanocompósitos de PU .....	55
5.5	Efeito da nanocarga na estabilidade térmica dos adesivos .....	61
5.6	Avaliação da cura dos adesivos e Transição vítrea .....	64
5.7	Avaliação do tempo de tack-free dos adesivos de PU .....	68
5.8	Avaliação das propriedades de tensão e dinâmico-mecânica dos adesivos .....	69
5.9	Avaliação da resistência mecânica dos adesivos nanocompósitos .....	74
5.9.1	Resistência ao cisalhamento .....	74
5.9.2	Avaliação dos tipos de fratura dos adesivos .....	77
5.9.3	Dureza dos adesivos .....	78
5.9.4	Resistência a tração .....	79
6	CONCLUSÕES .....	83
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Desenho representativo das forças de adesão e coesão entre substrato e adesivo.....	6
Figura 2: Ilustração figurativa do tipo de interação adesivo-substrato com relação à molhabilidade . ....	7
Figura 3: Reações básicas do isocianato com diferentes reagentes e formação de uretano (a), uréia (b,d), amina (c), biureto (e), alofanato (f), dímero (g), trímero (h) e carbodiimida (j).....	15
Figura 4: Esquema das reações do álcool (a), amina (b e c) ou água (d) com isocianato . ....	17
Figura 5: Representação da fórmula estrutural do óleo de mamona .....	19
Figura 6: Representação das fórmulas estruturais do MDI. ....	20
Figura 7: Representação das diferentes tipos e dimensões de nanocargas. ....	23
Figura 8: Representação dos tipos de morfologia de interação polímero-argila.....	24
Figura 9: Representações de DRX e MET de três tipos de nanocompósitos.....	26
Figura 10: Representação das formas de preparação de nanocompósitos polímero/argila.....	26
Figura 11: Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.....	28
Figura 12: Representação estrutural e molecular da montmorilonita. ....	28
Figura 13: Esquema do mecanismo de reação de adesivo de PU mono-componente com cura pela umidade. ....	31
Figura 14:Esquema do mecanismo de reação de adesivo de PU mono-componente bloqueado.....	31
Figura 15: Esquema do mecanismo de reação de adesivo de PU bi-componente. ...	32
Figura 16: Ilustração da junta adesiva de área quadrada submetida a esforço em ensaio de descascamento a 180° (a), cisalhamento (b, c), tração (d), compressão (e) e torção (f).....	35
Figura 17: Ilustração da junta adesiva de área circular submetida a esforço em ensaio de cisalhamento (a), tração (b), clivagem (c) e descascamento a 90° (d) .....	35
Figura 18: Imagem fotográfica do sistema reacional utilizado na síntese do adesivo de PU. ....	39
Figura 19: Esquema das rotas de obtenção dos adesivos PU/OMMT – Procedimento 1. ....	40

Figura 20: Fluxograma da preparação da OMMT modificada previamente com MDI: amostra A (com solvente); amostra B (sem solvente).....	41
Figura 21: Esquema das rotas de obtenção dos adesivos PU/GOMMT – Procedimento 2. ....	42
Figura 22: Dimensões do corpo de prova (a) e imagem fotográfica do ensaio de cisalhamento (b) .....	45
Figura 23: Dimensões corpo de prova do adesivo (a) e imagem fotográfica do ensaio de tração (b). ....	46
Figura 24: Esquema da reação entre MDI e hidroxilas do sal quaternário da MMT..	48
Figura 25: Fluxograma da preparação da OMMT graftizada com MDI. ....	49
Figura 26: Espectros de FTIR da OMMT (a), MDI (b) e OM(c). ....	50
Figura 27: Espectros de FTIR de amostras durante a reação de graftização da OMMT com MDI OMMT/MDI-A (a), OMMT/MDI-B (b), OMMT/MDI-C (c) e OMMT/MDI-D (d).....	52
Figura 28: Espectros de FTIR das misturas B.1 (a), B.2 (b) e B.3 (c) do Procedimento 2. ....	53
Figura 29: Espectros de FTIR dos adesivos PU puro - PU-SS (a) e nanocompósito de PU -PU/GOMMT5-SS (b). ....	53
Figura 30: Termograma de TGA da OMMT e da GOMMT-SS.....	55
Figura 31: Difractogramas de raios-X da OMMT e adesivos nanocompósitos de PU preparados conforme o Procedimento 1. ....	55
Figura 32: Difractogramas de raios-X da OMMT pura, graftizada (GOMMT-SS) e dos adesivos nanocompósitos preparados conforme o Procedimento 2 (PU/GOMMT1-SS e PU/GOMMT5-SS). ....	57
Figura 33: Micrografias dos adesivos nanocompósitos de PU com 1% (a), 3% (b) e 5% de OMMT (c) Procedimento 1 (Rota 2). ....	59
Figura 34: Fotomicrografias das regiões de fratura do adesivo PU puro (a) e do nanocompósito de PU com 5% de OMMT (b) Procedimento 1 (Rota 1). ....	59
Figura 35: Fotomicrografias dos adesivos nanocompósitos de PU com 1% (a), 3% (b) e 5% GOMMT (c) Procedimento 2 (Rota 2). ....	60
Figura 36: Termograma de TGA do adesivo PU puro conforme o Procedimento 1.	61
Figura 37: Termograma de TGA do adesivo comercial (Com 1). ....	61
Figura 38: Termograma de TGA dos adesivos conforme o Procedimento 1.....	63

Figura 39: Termograma de TGA dos adesivos preparados conforme Procedimento 2. .....	64
Figura 40: Curvas de DSC dos adesivos preparados conforme o Procedimento 1...64	64
Figura 41: Curvas de DSC dos adesivos preparados conforme o Procedimento 2...65	65
Figura 42: Curvas de DSC dos adesivos preparados conforme Procedimento 1.....66	66
Figura 43: Curvas de DSC dos adesivos preparados conforme Procedimento 2.....67	67
Figura 44: Tempo de <i>tack-free</i> dos adesivos de PU em função do teor de OMMT e método de preparação. ....	69
Figura 45: Curvas de tensão x deformação dos adesivos preparados conforme Procedimento 1. ....	70
Figura 46: Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos adesivos obtidos pelos Procedimento 1 (a) e Procedimento 2 (b) em função da temperatura.....	71
Figura 47: Termograma de DMA da variação da Tan delta ( $\delta$ ) dos adesivos, Procedimento 1, em função da temperatura. ....	72
Figura 48: Termograma de DMA da variação da Tan delta ( $\delta$ ) dos adesivos, Procedimento 2, com solvente (a) e sem solvente (b), em função da temperatura...73	73
Figura 49: Variação da resistência ao cisalhamento em função do tempo de cura dos adesivos de PU com inchamento em óleo (a) e inchamento em MDI (b).....	76
Figura 50: Fotografia dos corpos de prova colados com os adesivos PU/OMMT5-OM (a) e PU/OMMT5-MDI (b), após teste de cisalhamento em 14 dias de cura. ....	77
Figura 51: Fotografia de corpos de prova após ensaio de cisalhamento: falhas adesivas (a) e falhas coesivas (b). ....	77
Figura 52: Dureza dos adesivos de PU em função do percentual de OMMT e da forma de inchamento após 7 dias da cura. ....	78
Figura 53: Tensão de ruptura (a), módulo de elasticidade (b) e deformação na ruptura (c) em função do percentual de OMMT e da forma de inchamento. ....	80
Figura 54: Tensão de ruptura (a), módulo de elasticidade (b) e deformação na ruptura (c) dos adesivos de PU em função do percentual de GOMMT com e sem solvente. ....	81
Figura 55: Fotomicrografias dos adesivos nanocompósitos de PU com 1% (a), 3% (b) e 5% GOMMT (c) sem solvente após fratura. ....	82

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição do óleo de mamona .....	19
Tabela 2: Dados físicos de alguns diisocianatos monoméricos .....	22
Tabela 3: Formulações dos adesivos PU/OMMT – Procedimento 1 (razão molar NCO/OH=1,5).....	40
Tabela 4: Formulações dos adesivos PU/GOMMT – Procedimento 2 (razão molar NCO/OH=1,5).....	42
Tabela 5: Principais bandas de absorção e modos vibracionais do óleo de mamona na região do infravermelho.....	51
Tabela 6: Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos adesivos PU puro e nanocompósito de PU (PU/OMMT).....	54
Tabela 7: Valores de $2\theta$ e distância interplanar na nanoargila pura e nos adesivos nanocompósitos de PU preparados conforme Procedimento 1 .....	56
Tabela 8: Valores de $2\theta$ e distância interplanar na nanoargila pura, graftizada com MDI e nos adesivos nanocompósitos de PU preparados conforme Procedimento 2 .....	58
Tabela 9: Temperaturas e perdas de massa dos adesivos de PU por TGA .....	62
Tabela 10: Temperatura máxima do intervalo ( $T_{max}$ ) e entalpia ( $\Delta H_{cura}$ ) da reação de cura dos adesivos de PU.....	65
Tabela 11: Valores de $T_g$ dos adesivos determinados por DSC .....	67
Tabela 12: Valores do tempo de tack-free dos adesivos PU obtidos segundo o Procedimento 1 .....	68
Tabela 13: Módulo de armazenamento ( $E'$ ) à 10oC, Tan Delta máx e $T_g$ dos adesivos de PU obtidos segundo o Procedimento 2.....	73
Tabela 14: Resistência ao cisalhamento dos adesivos de PU (Procedimento 1) e dos adesivos comerciais Com 1 e Com 2.....	75
Tabela 15: Dureza Shore A dos adesivos de PU após 7 dias de cura .....	78
Tabela 16: Tensão, deformação e módulo de elasticidade dos adesivos de PU .....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – Área do corpo de prova de madeira unida pelo adesivo

Al – Alumínio

ASTM – American Society for Testing and Materials

$\sigma$  - Tensão

BDO – 1,4-Butanodiol

$c_i$  – Comprimento inicial do corpo de prova de adesivo

$c_f$  – Comprimento final do corpo de prova de adesivo

Com 1 – Adesivo comercial utilizado para colagem de tacos de madeira

Com 2 - Adesivo comercial utilizado para colagens de madeiras em geral

DBTL – Dibutil Dilaurato de Estanho

Def - Deformação

DMEA – N,N-Dimetiletanolamina

DMA – Análise Dinâmica Mecânica

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

$\varepsilon$  - Deformação elástica

E – Módulo elástico

EVA – Copolímero de acetato de vinila

F – Força máxima na separação dos corpos de prova

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho

GOMMT - Montmorilonita modificada graftizada

GOMMT-CS - Montmorilonita modificada graftizada com solvente

GOMMT-SS - Montmorilonita modificada graftizada sem solvente

HDI – Hexano diisocianato

HMDI – Hexametileno diisocianato

IPDI – Isoforona diisocianato

MDI – Difenilmetano diisocianato

MEK – Metil etil cetona

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT – Montmorilonita

N - Newton

N<sub>2</sub> - Nitrogênio

NCO/OH – Razão molar entre grupamentos NCO do isocianato e OH do poliol

OM – Óleo de mamona

OMMT – Montmorilonita modificada

PFTE – Poli- tetrafluoretileno

PP - Polipropileno

PPG – Polipropileno glicol

PU – Poliuretano

PU-CS - Adesivo de PU com solvente

PU/GOMMT1-CS - Adesivo nanocompósito de PU com 1% de GOMMT e 10% de solvente

PU/GOMMT3-CS - Adesivo nanocompósito de PU com 3% de GOMMT e 10% de solvente

PU/GOMMT5-CS - Adesivo nanocompósito de PU com 5% de GOMMT e 10% de solvente

PU/GOMMT1-SS - Adesivo nanocompósito de PU com 1% de GOMMT e sem solvente

PU/GOMMT3-SS - Adesivo nanocompósito de PU com 3% de GOMMT e sem solvente

PU/GOMMT5-SS - Adesivo nanocompósito de PU com 5% de GOMMT e sem solvente

PU/OMMT1-OM - Adesivo nanocompósito de PU com 1% de OMMT e inchamento em óleo de mamona

PU/OMMT3-OM - Adesivo nanocompósito de PU com 3% de OMMT e inchamento em óleo de mamona

PU/OMMT5-OM - Adesivo nanocompósito de PU com 5% de OMMT e inchamento em óleo de mamona

PU/OMMT1-MDI - Adesivo nanocompósito de PU com 1% de OMMT e inchamento em difenil metano diisocianato

PU/OMMT3-MDI - Adesivo nanocompósito de PU com 3% de OMMT e inchamento em difenil metano diisocianato

PU/OMMT5-MDI - Adesivo nanocompósito de PU com 5% de OMMT e inchamento em difenil metano diisocianato

PU-SS - Adesivo de PU sem solvente  
PSA – Adesivo sensível a pressão  
PVA – Poliacetato de vinila  
SBP – Combinação de naftas derivadas do petróleo  
SER – Taxa de emissão de isocianato por área específica  
TDI – Tolueno diisocianato  
 $T_{d_i}$  – Temperatura de degradação inicial  
 $T_{d_f}$  – Temperatura de degradação final  
 $T_{d_p}$  – Temperatura no pico de derivada de perda de massa  
TEDA – Trietileno Diamina  
 $T_g$  – Temperatura de transição vítrea do polímero  
TGA – Análise Termogravimétrica  
TR – Borracha termoplástica  
UV - Ultravioleta  
WAXD – Difração de raios-X  
XDI – *m*-xileno diisocianato



## RESUMO

Os nanomateriais têm sido cada vez mais estudados e utilizados em aplicações para diversos segmentos. Neste trabalho foram desenvolvidos adesivos nanocompósitos de poliuretano a partir de óleo de mamona e montmorilonita organicamente modificada (OMMT) com o objetivo de se avaliar o efeito da nanocarga no desempenho dos adesivos de PU. Sabe-se que nanocargas do tipo modificada, para serem efetivas no meio em que se encontram ou modificar uma propriedade, devem se encontrar finamente dispersas. Assim, neste trabalho foram avaliadas rotas de preparação ou formas de inchamento diferenciadas da nanocarga em polioli (óleo de mamona) e em diisocianato (MDI), na presença de solvente ou não, com possibilidade de haver graftização do MDI na nanocarga. A OMMT antes e após inchamento foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios-x (DRX). Os adesivos de PU/OMMT foram caracterizados por FTIR, tempo de *tack-free*, dureza, TGA, calorimetria diferencial de varredura, análise dinâmico-mecânica (DMA) e tração (filmes), DRX e microscopia eletrônica de varredura. A ocorrência da reação entre os grupos NCO do isocianato e do OH da OMMT foi evidenciada através de análises de infravermelho, termogravimétricas e morfológicas, confirmando a graftização da OMMT pelo MDI. Dependendo da forma de preparação pôde se observar homogeneidade com relação à dispersão das nanopartículas na matriz polimérica; e a estabilidade térmica em geral dos adesivos nanocompósitos foi superior. O tempo de *tack-free* diminuiu com o aumento da concentração da nanoargila. A performance dos adesivos nanocompósitos nos testes de resistência da colagem (tensão de cisalhamento) foram razoáveis, porém inferiores aos adesivos comerciais. Resultados comparativos entre os adesivos de PU com e sem nanocarga, mostraram que a OMMT modificou o comportamento mecânico dos adesivos nanocompósitos, com melhoria das propriedades de tração e dureza.

## ABSTRACT

Nanomaterials have been studied and used in several applications, in different segments. In this work adhesives of polyurethane (PU) consisting of castor oil and organic modified montmorillonite nanoclay (OMMT) were obtained with the objective of evaluating the effect of the nanoclay in these adhesives. The adhesives were prepared by swelling the nanofiller, in the castor oil and in the MDI. In the latter the nanoclay was previously treated or not with solvent. The OMMT swelling was characterized using infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD). The adhesives were characterized by FTIR, tack-free time, hardness, TGA, differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), physical and mechanical analysis, XRD and scanning electronic microscopy (SEM). The reaction between NCO groups and OH groups of the OMMT was evidenced by FTIR, TGA and XRD. Depending on the preparation route the nanoclay homogeneously dispersed could be observed in the polymer matrix, and the thermal stability of the nanocomposites adhesives was in general higher than the ones without nanoclay. The *tack-free* time of the adhesives decreased as higher the nanoclay concentration. The shear strength of the nanocomposites adhesives in bonding resistance tests was reasonable, although it has been lower than the values showed by commercial adhesives. Comparing the PU adhesives with and without nanoclay it could be stated that OMMT modified the mechanical behavior of the nanocomposites adhesives, improving tensile properties and hardness.

# 1 INTRODUÇÃO

O uso de adesivos remonta de 8000 a.C. com emprego de resinas extraídas de árvores para uso na fabricação de lanças e machados. Os adesivos eram de origem natural até o início do século 19 quando começaram a surgir os adesivos sintéticos. Os primeiros estudos sobre adesivos a base de poliuretanos surgiram na Alemanha no início da década de 40<sup>1,2,3</sup>, quando usados em artesanato, em aplicações domésticas e na indústria de transformação e de construção civil. Nos últimos 50 anos houve um enorme crescimento com relação à ciência e tecnologia de adesão; hoje os adesivos são utilizados inclusive em cirurgia para certas junções de tecidos vivos internos e externos, e em estruturas sofisticadas, como nos casos da indústria aeronáutica, automotiva, de calçados e da construção civil; além de inúmeras aplicações em eletrodomésticos, componentes eletro-eletrônicos, embalagens, latas de comestíveis, móveis, carpetes, livros, roupas, fraldas e descartáveis. Consequentemente, o impacto destes materiais na economia industrial é enorme, tanto devido à variedade de usos, como à economia resultante do seu emprego<sup>1,2</sup>.

Os adesivos são substâncias que permitem unir diferentes partes ou materiais, introduzindo novas funções e propriedades que dão ao conjunto final um maior valor agregado em relação aos seus componentes separados. Estes materiais são essenciais em diversas áreas, embora representem um pequeno volume se comparados às partes em metal, vidro, madeira, papel, fibra, borracha e plástico unidas pela sua ação. Embora a sua presença seja pouco notada, encontra-se presente em inúmeros ambientes, desde aqueles produzidos na natureza, até aqueles produzidos atualmente pelo homem, utilizando as mais avançadas tecnologias. Os fatores determinantes na escolha de um adesivo são as vantagens técnicas relacionadas ao desempenho das uniões adesivas, associados ao potencial de produtividade e do menor custo dos adesivos<sup>1</sup>.

A existência de centenas de formulações adesivas, as constantes inovações tecnológicas que surgem continuamente e, por fim, a globalização da economia requer um estudo detalhado da relação custo benefício na escolha do material adesivo a ser utilizado, visto que diferentes adesivos podem ser empregados para unir peças diferentes. Além disso, a crescente restrição ecológica a produtos que

emitem solventes na atmosfera tem acelerado o desenvolvimento de adesivos livre de solventes <sup>1</sup>. No estado da Califórnia, nos Estados Unidos os adesivos à base solvente já foram completamente banidos. Os adesivos de base aquosa e *hot melts* são as alternativas atuais mais promissoras, porém ainda tem o custo como principal barreira. Outros desenvolvimentos têm sido a definição de funções especiais aos adesivos através do uso de materiais que de alguma forma incrementam a performance do mesmo, como por exemplo, o uso de materiais condutores de eletricidade, materiais que dissipam vibrações, ou ainda materiais que quando incorporados a uma matriz polimérica possam aperfeiçoar propriedades térmicas, mecânicas e de barreira como no caso das nanocargas <sup>4,5</sup>.

O desenvolvimento comercial dos poliuretanos (PU's) ocorreu na Alemanha no final da década de 1930, inicialmente com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas, em 2006 o consumo mundial alcançou 11,6 milhões de toneladas <sup>6</sup>. As resinas de poliuretano (PU) são amplamente utilizadas em revestimentos e adesivos devido a sua alta reatividade, grande flexibilidade de formulações e de aplicações e devido as suas propriedades mecânicas, de adesão e resistência às intempéries <sup>7</sup>. A química dos poliuretanos é considerada uma das mais versáteis e, devido à variedade de estruturas moleculares, suas propriedades podem ser controladas pela variação da estrutura dos segmentos rígidos e flexíveis do PU <sup>8</sup>.

A tendência de redução do tempo dos processos de produção que utilizam adesivos tem acelerado o desenvolvimento de sistemas eficazes de cura para estes. Atualmente já se encontram no mercado alternativas como adesivos bicomponentes de cura química (epóxis, acrílicos e poliuretanas) e sistemas de cura por radiação UV. Outro fator que tem aumentado a busca de novos adesivos é o fato de que processos de preparação de superfícies para a colagem sejam preferencialmente eliminados; já existe o crescente uso dos plásticos de energia superficial. Os adesivos sensíveis à pressão quando comparados aos adesivos estruturais que curam quimicamente e podem estabelecer ligações covalentes com os substratos, têm como grande vantagem a praticidade de aplicação e a rápida adesão inicial; embora a adesão final seja limitada <sup>4</sup>.

A previsão da finitude dos combustíveis e a aceleração do aquecimento global têm levado a novas pesquisas sobre materiais de fontes renováveis e neste contexto os PUs têm sido obtidos à base de óleos vegetais desde os anos 60, sendo estes principalmente óleos de cártamo, girassol, soja e mamona (OM). Há diversos

trabalhos sobre PU à base de óleo de mamona reportados na literatura mas poucos destes versam sobre o seu uso em adesivos, sendo este promissor por tratar-se de um polioliol de fonte renovável<sup>9</sup>.

A mamona (*Ricinus communis*) é uma planta de clima tropical de grande potencial oleoquímico que pode fornecer polióis a partir de seus ácidos graxos, sua semente é a fonte mais importante na obtenção do óleo de mamona. Com a elevação dos preços internacionais do óleo de mamona, sua produção passou a despertar grande interesse dos produtores, exportadores e indústrias. O Brasil devido às suas características climáticas e por sua grande extensão territorial, apresenta-se como uma das grandes reservas mundiais, ocupando um lugar de destaque<sup>10,11</sup>. Quimicamente o OM é um triglicerídeo do ácido ricinoléico (~90%), contendo três grupos hidroxila com funcionalidade efetiva de 2,7<sup>12,13</sup>, o que permite seu emprego como monômero em diversas reações.

Nas últimas duas décadas, materiais inorgânicos lamelares de pelo menos uma grandeza nanométrica têm sido utilizados como cargas para realçar as propriedades dos materiais poliméricos. A intercalação das camadas inorgânicas com polímero para formar nanocompósitos delaminados e intercalados representa um aperfeiçoamento ou confere novas propriedades ao polímero original<sup>14,15,16</sup>. A argila conhecida como Montmorilonita (MMT) tem sido um agente de reforço ou nanocarga comumente usada em sistemas poliméricos devido a sua disponibilidade e baixo custo. Assim, neste trabalho se buscou utilizar um componente de origem vegetal, passível de biodegradação, e uma nanocarga para desenvolvimento de adesivos de base poliuretânica, que pudesse ter propriedades competitivas frente a adesivos já utilizados comercialmente.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão se define brevemente os adesivos, a interação adesivo-substrato, os componentes usuais de uma formulação, as formas de preparação e classificação dos adesivos e aborda, de maneira mais detalhada, aqueles de natureza poliuretânica e métodos de caracterização.

### 2.1 Adesivos

Adesivo é o termo atribuído ao material que tem a propriedade de juntar, ligar, colar, unir e aderir substratos de composições diversas e inclui todos os produtos comumente conhecidos como colas, cimentos, pastas e selantes. Vários mecanismos básicos explicam esses processos de união. Em alguns casos estabelecem-se ligações químicas, em outras forças intermoleculares ou ainda efeitos de ancoragem mecânica, ou o que é mais comum, a combinação de todos os fatores citados anteriormente. Para quaisquer tipos de substratos a serem aderidos, tem-se que analisar determinadas características como: composição química, solubilidade, ângulo de contato entre o adesivo e a superfície, diferenças de polaridade entre estes, a rugosidade da superfície e também, de um fator muito importante, a força de coesão na camada de adesivo e sua capacidade de interação com a superfície a ser colada <sup>4,17,18</sup>. O termo *adesão* pode assumir significados distintos, pois a adesão pode ser causada por forças intermoleculares atuantes em uma interface (fenômeno interfacial) ou então faz referência à energia necessária para se romper uma junta adesiva <sup>4</sup>.

Substâncias naturais vêm sendo utilizadas na união de materiais desde 8000 a.C e já em 4000 a.C. cimentos betuminosos eram usados para unir ossos de marfim em estátuas da Babilônia. No século 19 foram utilizadas colas de origem animal principalmente a base de colágeno, que é a principal proteína da pele e ossos; e as de origem vegetal a base de amido e dextrina provenientes do milho, trigo, batatas e arroz. A borracha natural foi utilizada pela primeira vez em torno de 1830 e a descoberta da borracha vulcanizada por Goodyear em 1841 levou ao desenvolvimento dos adesivos sintéticos durante o século 20.

A tecnologia mais usual é a dos adesivos à base solvente, os quais oferecem grandes vantagens como serem aplicados por máquinas, pincéis, rolos, régua ou rolos. Molham e penetram superfícies com as mais diferentes características e formam filmes aderentes logo após a evaporação do solvente. Provocam adesão por contato sob pressão, são reativados por calor ou não, desenvolvendo rapidamente resistência inicial, permitindo longos tempos com adesividade (*open time*) para se trabalhar a junta adesiva. Atualmente pesquisas na área dos adesivos têm sido feitas para o desenvolvimento de adesivos linha base aquosa, linha *hot melt* e linha de sistemas mais eficazes de cura e a de incorporação de materiais que proporcionem funções especiais aos adesivos <sup>4,18</sup>. Vários métodos de fixação mecânica como rebites, parafusos, grampos, costuras, soldas e suturas foram substituídos por adesivos em diversas situações. Este processo de substituição de técnicas de fixação tradicionais por adesivos tenderá nos próximos anos a ser bastante expressivo em processos de adesão com uso desses adesivos pela durabilidade e confiabilidade das juntas adesivadas <sup>1</sup>.

Os adesivos podem se apresentar sob as mais diversas formas <sup>19</sup>; a saber:

- Emulsões
- Soluções;
- Dispersões;
- Misturas 100% sólidas;
- Mistura de dois componentes (catalisáveis);
- Soluções vulcanizáveis.

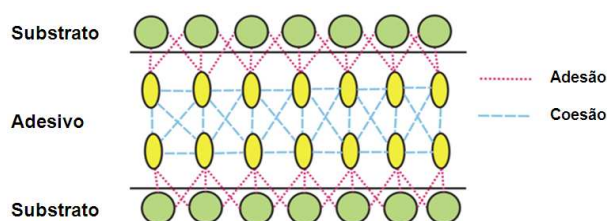
A interação entre adesivo-substrato requer conhecimento sobre a natureza química dos seus constituintes, a geometria de contato e as propriedades físico-químicas das superfícies.

### 2.1.1 Adesão, Coesão e Molhabilidade

Adesão é o fenômeno pelo qual se mantêm superfícies unidas pela ação de forças interfaciais de atração ou de energia de ligação e estas forças podem ser do tipo mecânica, eletrostática ou de atração molecular. As forças eletrostáticas resultam da interação entre átomos ou moléculas carregados eletricamente e de sinais opostos, e as forças de atração molecular podem ser do tipo van der waals e

interações por pontes de hidrogênio ou por compartilhamento de pares de elétrons. As forças mecânicas se manifestam baseadas principalmente na rugosidade ou porosidade do substrato a ser colado; a rugosidade da superfície do substrato pode propiciar ganchos mecânicos para a ancoragem da substância adesiva, enquanto que a porosidade propicia a menor ou maior penetração do adesivo nos poros do substrato dependendo da viscosidade do adesivo <sup>4</sup>.

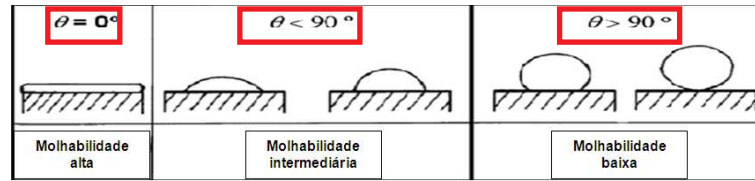
Coesão, por outro lado, é a atração entre moléculas ou átomos de uma mesma substância, ou seja, é a força interna que age nos adesivos, mantendo as partículas unidas. Essa força está relacionada com a organização molecular e com a intensidade das ligações internas <sup>20</sup>. A Figura 1 mostra a representação das forças de adesão e coesão em um sistema de dois substratos unidos por adesivo, onde se pode perceber a atuação de cada uma destas forças.



**Figura 1: Desenho representativo das forças de adesão e coesão entre substrato e adesivo <sup>18</sup>.**

A molhabilidade é a propriedade que um material líquido tem de se espalhar sobre a superfície de qualquer sólido, promovendo íntimo contato entre ambos. Se as moléculas de adesivo têm mais atração por elas mesmas do que pela superfície do sólido, elas tendem a não conectar inteiramente ao sólido. O ângulo de contato permite quantificar a afinidade do líquido pelo sólido. É nulo quando a molhabilidade é perfeita e indica a máxima afinidade do adesivo pelo substrato. Para uma boa adesão, o adesivo deve apresentar no momento de sua aplicação uma energia de coesão menor que a energia de adesão; além de ter afinidade química com o substrato, pois a amplitude da força entre o adesivo e a superfície depende da penetração deste na superfície que é diretamente proporcional a facilidade do material em espalhar-se na superfície <sup>17</sup>. A Figura 2 mostra esquematicamente condições de molhabilidade alta, intermediária e baixa da superfície pelo adesivo levando em consideração ângulo de contato teta ( $\theta$ ) na interface adesivo-substrato.





**Figura 2: Ilustração figurativa do tipo de interação adesivo-substrato com relação à molhabilidade<sup>21</sup>.**

Em função da natureza química dos materiais a serem unidos, pode ser feito um tratamento superficial no substrato a fim de se melhorar a afinidade com o adesivo e se obter alta molhabilidade. A preparação de superfície pode ser por meio mecânico ou químico (uso de primer) variando de acordo com o substrato; este deve apresentar superfície perfeitamente limpa com forma geométrica com o mínimo de ondulações. Tensões superficiais semelhantes entre o adesivo e o substrato facilitam a aderência e em alguns casos estas tensões podem ser alteradas com tratamentos químicos ou mecânicos. A adesão entre substratos por promotores de reação na superfície reduz a tensão superficial e melhora a adesividade. Os promotores de adesão mais usados são os aminosilanos, mercaptosilanos, epoxisilanos e metacriloxisilanos<sup>19</sup>.

### 2.1.2 Vantagens e desvantagens do uso de adesivos

As vantagens em se usar adesivos para a união de dois ou mais substratos podem ser listadas, podendo se destacar<sup>17</sup>:

- Adesivos podem ser usados para unir diferentes materiais nos quais a soldagem não seja praticável;
- A maioria dos adesivos podem ser empregados à temperatura ambiente ou moderadamente alta, ao contrário da soldagem que necessita altas temperaturas;
- Os adesivos possibilitam maior uniformidade na distribuição da tensão; redução da massa de material na área a ser unida e os elastoméricos apresentam resistência à vibração quando comparados a outros tipos de materiais de ligação;
- Os adesivos evitam a concentração de tensões nas regiões de trancas, rebites, parafusos; como observado nos métodos de fixação mecânica;

- Adesivos frequentemente são mais leves do que montagens ou fixações mecânicas;
- Os adesivos podem também atuar como um selo contra o ingresso do ar, misturas ou outras contaminações;
- Adesivos podem absorver vibrações dentro de uma montagem e promover isolamento elétrico;
- Na ligação de substratos com adesivo basta ter-se acesso somente a um dos lados destes, diferentemente dos métodos de junção mecânica;
- A taxa de colagem ou junção de substratos pode ser acelerada, especialmente se adesivos de cura rápida como *hot-melts*, cianoacrilatos e acrílicos de segunda geração forem empregados.

Pode-se citar como desvantagens no uso ou emprego de adesivos <sup>17</sup>:

- Não existe um sistema único de adesivo capaz de aderir diferentes materiais, sendo necessária a seleção de um sistema apropriado;
- A preparação das superfícies antes da aplicação do adesivo é crucial para uma boa adesão;
- A cura total do adesivo requer um período de tempo antes que se possa considerar que a união esteja pronta;
- Muitos adesivos apresentam diferentes propriedades e limitações como: resistência ao calor e a umidade, ou a outras condições externas o que requer uma seleção e teste dos adesivos apropriados para usos particulares;
- De forma geral montagens aderidas com auxílio de adesivos não são desmontáveis, são unidos permanentemente.

## **2.2 Componentes de um adesivo**

Os componentes principais de um adesivo são polímero base, catalisador, solvente (adesivos em solução), aditivos e outros.

### **2.2.1 Polímero base**

O polímero base é o agente de união propriamente dito, determina normalmente a polaridade do adesivo, o teor de sólidos, a força de adesão, a taxa

de cristalização no caso de polímeros semicristalinos, tempo de pegajosidade, poder de molhabilidade e a viscosidade. É componente principal de um adesivo, ocupando os interstícios dos substratos e promovendo a ligação entre os mesmos. Vários polímeros são utilizados nos adesivos, como amido, dextrina, policloropreno, poliuretano, PVA (poliacetato de vinila), borracha natural, EVA (etileno vinil acetato), poliamida, borracha termoplástica, entre outros <sup>19,22</sup>.

### 2.2.2 Catalisador

Catalisadores como as aminas terciárias e os compostos organometálicos são usados para acelerar a cura do adesivo. Os organometais, como o dibutil dilaurato de estanho, são catalisadores mais eficientes e utilizados com os polióis poliéter menos reativos, porém aceleram o processo de envelhecimento mais rapidamente do que as aminas terciárias <sup>6</sup>.

### 2.2.3 Resina

As resinas utilizadas como agentes taquificantes são normalmente de origem natural e possibilitam ajustar ou melhorar a pegajosidade do adesivo auxiliando no processo de adesão. A resina auxilia na ancoragem do adesivo e influencia a resistência inicial deste na colagem. Têm influencia na resistência ao calor do adesivo, em função do seu maior ponto de fusão e amolecimento. A resistência ao calor e as propriedades mecânicas do filme adesivo também podem ser melhoradas quando resinas combinadas com óxido de magnésio ou zinco (resinas reforçantes) são utilizadas. Além disso, as resinas têm influência fundamental no tempo em aberto dos adesivos, permitindo ainda um alto poder de aderência após a secagem do filme (resinas de alta pegajosidade). As resinas naturais como o breu são extraídas de árvores tipo pinus, enquanto que as resinas sintéticas podem ser do tipo alquídicas, fenólicas, hidrocarbônicas, ésteres de breu, terpênicas, maleicas, etc. Podem ser utilizadas em separado ou combinadas conforme as características diversas <sup>19,22</sup>.

#### 2.2.4 Solventes

A função básica do solvente é dissolver o polímero base, a resina e os aditivos, bem como melhorar a dispersão dos óxidos de zinco, de magnésio e outras cargas usadas no adesivo. Normalmente os polímeros são solúveis em um ou mais solventes, e em outros solventes apresentam menores graus de solubilidade, os quais podem ser utilizados em diferentes composições no adesivo. O solvente influencia no tempo de secagem do adesivo, o qual varia dependendo do tipo e quantidade de solvente, em função da taxa de evaporação deste. Além disso, o solvente serve para controlar a viscosidade do adesivo já que o polímero base pode ter maior ou menor solubilidade. Em função de restrições toxicológicas, o tolueno, muito utilizado como solvente por ser um ótimo dissolvente e possuir baixo custo, teve o seu uso proibido (Projeto de Lei nº 323 de 2002 <sup>23</sup>) na fabricação e comercialização de adesivos. No entanto, outros solventes são utilizados em adesivos como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, glicóis, cetonas, ésteres, água, SPB (combinação de naftas derivadas do petróleo, com pontos de ebulição especiais e que possuem baixo poder de solvência), etc. <sup>19,22</sup>.

#### 2.2.5 Aditivos e Outros

São produtos naturais ou sintéticos que têm como finalidade melhorar o desempenho do adesivo, podem ser utilizados para proteger o polímero, impedindo a degradação deste pela ação de agentes como o oxigênio, o ozônio, o calor, a luz, etc., ou mesmo para aumentar a resistência ao envelhecimento do filme adesivo. Os tipos de aditivos usados com maior frequência são as cargas, retardantes de chama, antioxidantes, aceptores ácidos, pigmentos, etc.

As cargas são utilizadas com diversos propósitos em uma composição de adesivo. Podem ser utilizadas com a finalidade de melhorar alguma propriedade específica do adesivo, como por exemplo, nos adesivos de policloropreno, os óxidos de magnésio e de zinco, melhoram a resistência ao calor destes. Além do que o óxido de zinco é um agente reticulante do policloropreno, produzindo colagens com alta resistência. As cargas podem também ser utilizadas para reduzir o custo, por exemplo; carbonato de cálcio, sulfato de bário, pó de quartzo, xisto, etc. <sup>19,22</sup>.

## **2.3 Classificação dos adesivos**

Os adesivos podem ser classificados de diferentes formas, segundo a origem, finalidade de aplicação, tipo de colagem, estado de agregação e de composição química<sup>20,24,25,26</sup>.

### **2.3.1 Segundo a origem**

Os adesivos segundo a origem podem ser naturais, semi-sintéticos e sintéticos. Os adesivos naturais podem ser obtidos de fontes animais, como peixes, ossos, etc.; de vegetais como dextrina e amido são obtidos do arroz, trigo, milho, batata, mandioca; e os inorgânicos como fosfatos e silicatos obtidos de minerais. Os adesivos semi-sintéticos são derivados dos produtos naturais que sofreram modificação química, como por exemplo, nitrato de celulose, PU baseado em óleo de mamona, etc. Os adesivos sintéticos são obtidos via reações de poliadição e policondensação, como por exemplo, PVA e copolímeros acrílicos e PU, etc.

### **2.3.2 Segundo a aplicação**

Os adesivos podem ser permanentes ou temporários, sendo que os primeiros têm a função de manter duas superfícies juntas, com alta resistência ao cisalhamento, à tensão e ao descascamento como, por exemplo, a adesão de substratos metálicos. Os adesivos temporários ou sensíveis à pressão aderem à superfície à temperatura ambiente, mediante pressão e têm a função de unir temporariamente duas superfícies, onde não se requer resistências significativas a esforços externos, porém devem apresentar pegajosidade como, por exemplo, fita adesiva, esparadrapo e rótulos.

### **2.3.3 Segundo o tipo de colagem**

De acordo com o tipo de colagem os adesivos podem ser subdivididos em:

- Adesivos sensíveis à pressão (*PSA*): aderem à uma superfície à temperatura ambiente, mediante leve pressão (fita adesiva, dispersões acrílicas, *hot melt* a base de borracha TR);

- Adesivos de contato: aderem pelo contato após decorrido o tempo de secagem (policloropreno, poliuretano, copolímero estireno butadieno/isopreno);
- Adesivos termofusíveis (*hot melts*): adesivos sólidos quando em temperatura ambiente, sendo aplicado na forma fundida, promove a união dos substratos após sua solidificação por resfriamento (EVA, poliamida, poliéster);
- Adesivos estruturais: adesivos com mais de um componente, que após mistura prévia são aplicados sobre a superfície a ser colada ocorrendo uma reação de cura (epóxi, poliuretano).

#### 2.3.4 Segundo o estado de agregação

Um adesivo deve ser aplicado como um líquido preferencialmente de baixa viscosidade. O líquido formado pelo adesivo é obtido por aquecimento, dissolução ou dispersão deste em algum solvente ou pela reação inicial de monômeros líquidos que reagem após a aplicação. A mudança de fase líquido-sólido do adesivo pode ocorrer por resfriamento, evaporação do solvente ou através de reação química. De acordo com o estado físico do adesivo estes podem ser classificados em:

- Estado fundido: polímero termoplástico aquecido até atingir a viscosidade ideal que após a aplicação, torna-se sólido por resfriamento. Adesivos utilizados neste estado de agregação são conhecidos como *hot-melt*. Os mais populares desta classe são os de base de polietileno, copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), poliamidas, poliésteres, entre outros;
- Em solução: podem ser aplicados como uma solução aquosa ou em solvente orgânico. Neste caso, o solvente deve ser removido após a aplicação para que o material adquira a forma sólida. Nesta classe estão incluídos os acrílicos, poliuretanos, poliamidas, fenólicos, poliacetato de vinila, entre outros. Apesar da grande importância industrial dos adesivos em solução de solvente orgânico, seu uso vem caindo devido ao custo e à preocupação ambiental;
- Em emulsão: adesivos preparados por polimerização em emulsão, incluindo acrílicos, cloropreno e poliacetato de vinila.

### 2.3.5 Segundo a composição química

De acordo com a composição química os adesivos podem ser classificados em inorgânicos ou orgânicos.

Os adesivos inorgânicos são geralmente à base de silicone ou silanos, e provocam ligação de elevada resistência mecânica, que ocorre pela desidratação do solvente. São utilizados na colagem de vidros, metais e madeira.

Os adesivos orgânicos são divididos em adesivos sintéticos e adesivos de origem natural. Na classe de adesivos de origem natural têm-se os protéicos à base de proteínas animais como: colágeno, caseína e albumina e os a base de sacarídeos tais como: amido e celulose - utilizados na colagem de papéis, vidros e cerâmicos.

Os adesivos de origem sintética podem ser termorrígidos, os quais apresentam elevada resistência ao calor e umidade e reticulam por reações químicas ativadas pela temperatura ou por catalisadores; e termoplásticos, os quais são fusíveis e são utilizados em solução ou dispersão em água. Entre estes adesivos, é possível citar:

- Adesivos fenólicos: a base de resinas fenólicas são formados por reação de condensação entre o fenol e o formaldeído. Bastante utilizados em colagens de madeira e metal (ex: resol e novolacas);
- Adesivos amínicos: curam em estrutura tridimensional e são utilizados quando o alto desempenho requerido justifica o maior custo;
- Adesivos de copolímeros etileno: utilizados em encadernação, em adesivos sensíveis à pressão, na indústria de calçados, entre outros. Ex: *hot melt* de EVA;
- Adesivos de poliacetato de vinila – comumente usados na forma de emulsão para papéis, na indústria de embalagens, em selos, em materiais de celulose e na indústria de móveis, entre outras utilidades;
- Adesivos epóxis – são muito versáteis e de desempenho satisfatório. Têm grande aceitação na indústria de adesivos, pois apresentam alta adesão a muitos substratos e boas propriedades;
- Adesivos acrílicos – são utilizados em solução e emulsão. Adesivos acrílicos apresentam como característica geral a estabilidade térmica e à luz. Existem em

diferentes versões e podem ser utilizados em materiais cerâmicos, chapas de alumínio, filmes plásticos, têxteis, entre outros;

- Adesivos de poliamida – comumente utilizados na indústria de móveis, calçados e eletrônicos, podem ser encontradas em solução;
- Adesivos de poliéster – o principal uso destes adesivos é na indústria têxtil e de calçados;
- Adesivos de silicone – apresentam elevado alongamento, inércia química, resistência ao calor e boa adesão a muitos substratos;
- Adesivos de copolímeros de policloreto de vinila – bastante utilizados na indústria automotiva;
- Adesivos de borracha nitrílica: estes adesivos têm características que superam a de outros adesivos na colagem de juntas de motor, devido a sua boa resistência ao calor e a gasolina;
- Adesivos de borracha natural: são em sua maioria a base de solventes orgânicos voláteis ou água, podem ser utilizados na adesão de chapas metálicas e de carpetes;
- Adesivos de cianoacrilato: são adesivos cujo componente fundamental não é um polímero, é um monômero muito reativo, que polimeriza quase instantaneamente na junta adesiva, sem necessidade de catalisador ou aquecimento, por simples pressão e unidade atmosférica;
- Adesivos poliuretânicos – são adesivos amplamente utilizados devido à sua versatilidade química; são formados por reação de condensação entre um poliálcool e um isocianato.

## **2.4 Adesivos de poliuretano (PU)**

A química dos adesivos de poliuretano é basicamente a reação de um isocianato com materiais que contenham hidrogênio ativo; os isocianatos são altamente reativos e geram diversos produtos quimicamente diferentes quando combinados com substâncias com funcionalidade –OH e –NH. As reações básicas que ocorrem com o isocianato estão figurativamente mostradas no esquema da Figura 3 (a-j) <sup>27,28</sup>.



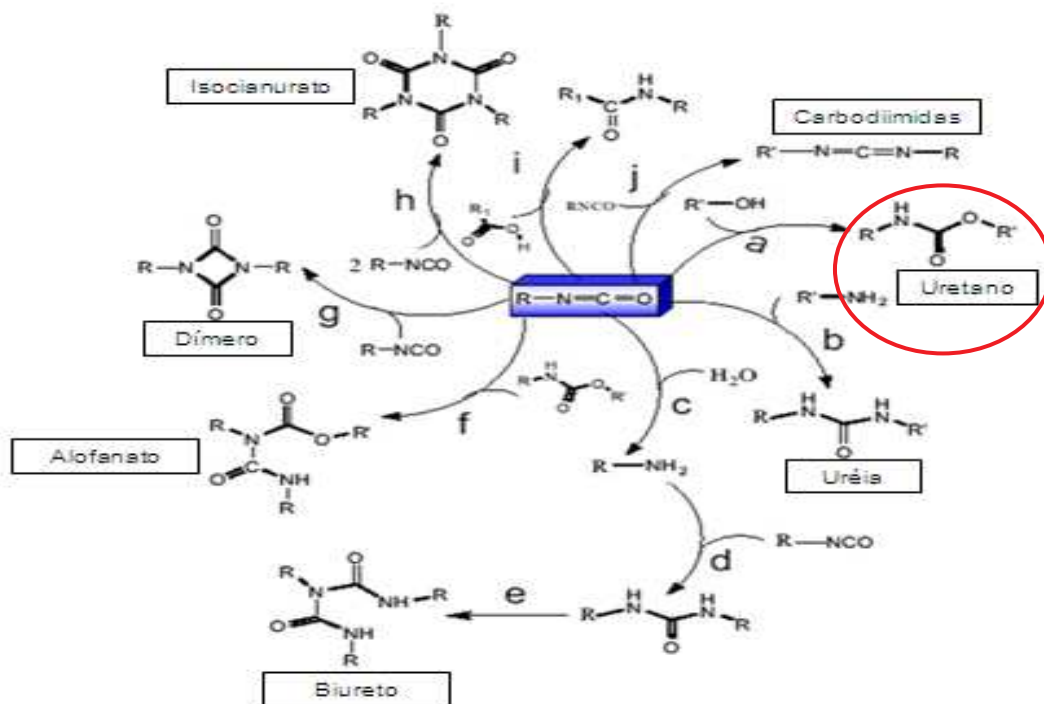


Figura 3: Reações básicas do isocianato com diferentes reagentes e formação de uretano (a), uréia (b,d), amina (c), biureto (e), alofanato (f), dímero (g), trímero (h) e carbodiimida (j) <sup>27</sup>.

A química das uretanas teve início em 1849 onde Wurtz e Hofmann relataram pela primeira vez a reação entre um isocianato e um grupo hidroxílico; até que em 1937 Otto Bayer e colaboradores encontraram na Alemanha uso comercial para a uretana que era à base de polióis e poliésteres; a produção em escala industrial iniciou em 1940 e o crescimento do PU foi seriamente impactado devido a II Guerra Mundial <sup>1,27</sup>.

Os poliuretanos a base de polióis poliésteres foram introduzidos em 1957 e, devido a vantagens técnicas e comerciais estes PUs foram preferencialmente utilizados, pois a imensa variabilidade na preparação e estrutura dos polióis poliésteres proporcionou uma ampliação no espectro dos poliuretanos a custos mais baixos <sup>29</sup>.

A disponibilidade do 4,4 difenilmetano diisocianato (MDI) acelerou o uso do isocianato na manufatura de elastômeros, termoplásticos de engenharia e fibras. O elastômero de PU foi introduzido no início dos anos 50, já os termoplásticos por serem feitos por processos de polimerização foram introduzidos nos anos 70, enquanto que os plásticos de engenharia surgiram nos anos 80 <sup>28</sup>.

Infinitas variações de poliuretanos são possíveis de serem obtidos, devido à ampla combinação de matérias primas como polióis, isocianatos, aditivos, entre

outros. As aplicações foram surgindo para atender os segmentos de mercado, onde por exemplo, a espuma flexível se popularizou no segmento de colchões, estofados e assentos automotivos, a espuma semi-rígida na indústria automotiva com painéis, pára-choques, etc., a espuma micro-celular em calçados e a rígida no isolamento térmico. Além destes, os PU's sólidos são usados como elastômeros, tintas, revestimentos, adesivos, selantes, fibras, impermeabilizantes, encapsulamento elétrico <sup>6</sup>.

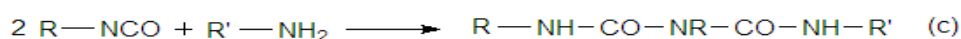
As aplicações de adesivos base PU iniciaram na Alemanha na colagem de borracha não vulcanizada com aço usando trifenilmetano triisocianato; esta tecnologia foi ampliada para aviões de madeira no início dos anos 40. Atualmente, adesivos de poliuretano são usados em inúmeras formas para os mais variados mercados, conhecido por sua excelente adesão, boa flexibilidade, dureza, alta coesão, resistência à abrasão e cura rápida. Os principais setores nos quais se utiliza os adesivos de PU são embalagens, aparelhos, livros, calçados, compensados, moveleiro, medicina, laminados flexíveis, montagens diversas, eletro-eletrônico, aeroespacial, automotivo, abrasivos, têxteis e outros <sup>6, 26, 28</sup>.

Os adesivos base poliuretano formam ligações com alta resistência ao descascamento, superior ao de outros adesivos a baixas temperaturas. Poliuretanos não possuem resistência a altas temperaturas com limite máximo em torno de 149°C. Alguns adesivos se degradam substancialmente quando expostos a alta umidade, tanto para adesivos curados quanto não curados <sup>26</sup>.

#### 2.4.1 Composição básica dos adesivos de PU

Os adesivos de PU normalmente são preparados utilizando polioli, isocianato, aditivos e outros componentes. A estrutura molecular do PU pode variar desde polímeros rígidos reticulados, até elastoméricos de cadeias lineares e flexíveis. Essas cadeias flexíveis são provenientes dos polióis ou poli-aminas e unidas por segmentos rígidos oriundos do diisocianato. As ligações uretânicas (-NH-COO-) resultam da reação entre grupos isocianatos de um diisocianato (-NCO) e grupos hidroxilas dos polióis (-OH), que é a etapa mais importante na formação dos poliuretanos. Aminas também reagem com o isocianato para formar compostos de poliuréia. Na reação com aminas uma estrutura de biureto é obtida se dois

isocianatos estão envolvidos. Ao ar isocianatos podem sofrer hidrólise com a água para formar aminas primárias, que subsequentemente reagem<sup>9,30</sup>. A representação das equações das reações com o isocianato se encontra Figura 4 (a-d).



**Figura 4: Esquema das reações do álcool (a), amina (b e c) ou água (d) com isocianato<sup>31</sup>.**

#### 2.4.1.1 Polioli

Os polióis podem ser um poliéter polifuncional (polietileno glicol, polipropileno glicol, policaprolactama diol), polioli poliéster, polioli acrílico, polioli policarbonato, óleo de mamona ou uma mistura destes. Na preparação de poliuretanas podem ser usados dióis simples, como o etilenoglicol, 1,4-butanodiol (BDO) e 1,6-hexanodiol. A baixa massa molar dos reagentes resulta em polímeros duros e rígidos por causa da maior proporção relativa de grupos uretano. Por outro lado, o uso de polióis com alto peso molecular como principal reagente produz cadeias poliméricas com menos grupos uretânicos, na proporção e mais cadeias flexíveis. Polióis de longas cadeias com baixa funcionalidade (1,8 – 3,0) produzem PUs flexíveis, enquanto que polióis de cadeias curtas e alta funcionalidade (> 3,0) formam PUs rígidos devido a maior reticulação<sup>27</sup>.

Os polióis poliéteres são os mais utilizados e são obtidos pela polimerização dos óxidos de propileno, etileno e butileno, onde os mais empregados são os derivados do poli-óxido de propileno glicol e copolímeros de poli-óxido de propileno/etileno glicol (PPG). Outros polióis poliéteres como o poli-óxido de tetrametilenoglicol são utilizados em fibras e elastômeros de PU de alto desempenho; e os polióis poliméricos são usados em espumas flexíveis de alta resiliência. Além desses, dióis alifáticos como o etilenoglicol, dietileno e, propileno, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol são utilizados em PU flexível e os aromáticos como

politereftalatoglicol e polisoftalatoglicol são utilizados em revestimentos, adesivos duros de alto desempenho e espumas rígidas <sup>6</sup>.

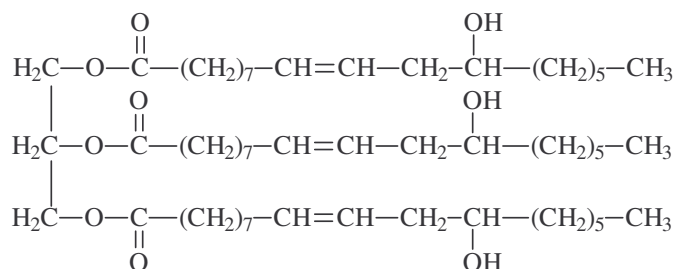
Os polióis poliésteres são componentes particularmente valiosos na reação de adesivos, pois a alta polaridade de seus grupos ésteres aumenta a adesão específica em muitos materiais, especialmente para plásticos. Em comparação com polióis poliésteres, os polióis poliéteres são particularmente usados por causa de sua baixa viscosidade, são adequados para a produção de adesivos reativos com pouco ou nenhum solvente. Alcoóis graxos, entre eles o óleo de mamona são usados na produção de adesivos. O óleo de mamona reage com poliisocianato muito vagorosamente e, por isso produz adesivos de reação lenta em situações sem o uso de catalisadores. Devido às suas longas cadeias de ácido graxo, as regiões de reticulação são flexíveis e tem boa resistência à hidrólise, no entanto, por causa de seu caráter insaturado são sensíveis a oxidação <sup>29</sup>.

Cui e colaboradores <sup>32</sup> investigaram a estrutura molecular e propriedades físico-químicas de uma série de adesivos pré-polímeros reativos do tipo *hot melt* com isocianatos curados pela umidade, obtidos a partir de diferentes polióis poliésteres. Nas composições a partir de misturas de um poliéster de alta cristalinidade e um poliéster amorfo com 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI) foi verificado que quanto maior o percentual do polímero cristalino maior a tendência de cristalizar cristalitos menores, pois o polioli amorfo inibe a cristalização.

Estudos <sup>9,33</sup> sobre sínteses de diferentes tipos de adesivos de PU à base de fontes renováveis remontam dos anos 60. Desde então, uma ampla variedade de óleos vegetais têm sido utilizados para a preparação de PU segmentado incluindo cártamo, girassol, e principalmente mamona e soja. O óleo de mamona é um triglicerídeo composto de ácido ricinoléico, que possui três grupos hidroxila e três duplas ligações e corresponde a aproximadamente 90% da composição, e de outros ácidos não funcionais (10%), com funcionalidade média de aproximadamente 2,7, cuja composição está indicada na Tabela 1. A massa molar do óleo de mamona é 933g/mol e o índice de hidroxilas situa-se entre 160 e 180mg KOH/g. O óleo de mamona tem sido principalmente usado na preparação de espumas rígidas e semi-rígidas. Entretanto, para esta finalidade o óleo de mamona apresenta duas principais desvantagens são o baixo número de hidroxilas e a baixa taxa de cura devido à presença de hidroxilas secundárias. A Figura 5 mostra a representação da fórmula estrutural do óleo de mamona <sup>13,33</sup>.

**Tabela 1: Composição do óleo de mamona<sup>34</sup>**

Componente	Porcentagem
Ácido ricinoléico	84 - 91
Ácido oléico	3,1 - 5,9
Ácido linoléico	2,9 - 6,5
Ácido estereático	1,4 - 2,1
Ácido palmítico	0,9 - 1,5



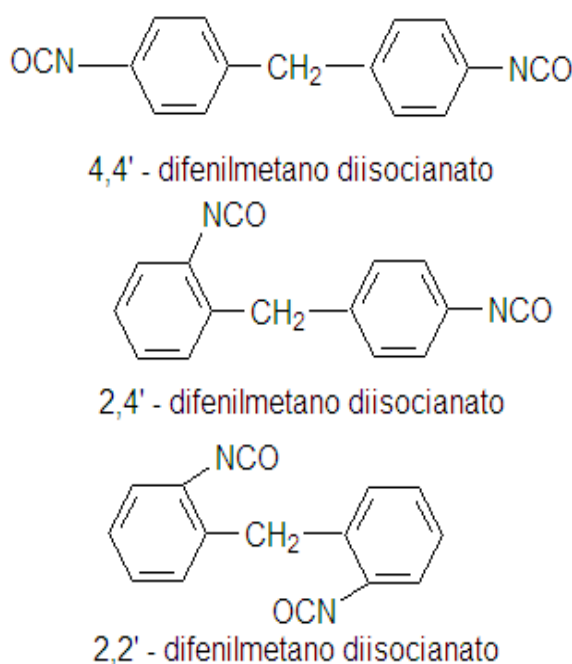
**Figura 5: Representação da fórmula estrutural do óleo de mamona<sup>35</sup>.**

Cangemi e colaboradores<sup>12</sup> compararam o comportamento de espumas poliuretânicas derivadas de óleo de mamona e espumas comerciais sintéticas frente à degradação biológica com diferentes microorganismos; verificaram que espumas de origem vegetal se comportam similarmente a gorduras sob a degradação de microorganismos; onde suas taxas de biodegradação foram superiores as das espumas sintéticas. Foi importante constatar que a estrutura das espumas a base de óleo de mamona são suscetíveis ao ataque de microorganismos e podem ser considerados polímeros com características biodegradáveis, além disso, este estudo mostrou as possibilidades de trabalhos avançados com plásticos biodegradáveis permitindo assim uma maior preservação do meio ambiente. O uso de óleo de mamona em adesivos PU livre de solvente tem sido uma opção de uso de matérias-primas de fontes renováveis em substituição as de origem petroquímica<sup>9,36</sup>.

#### 2.4.1.2 Isocianato

Os isocianatos usados para preparar adesivos podem ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos ou policíclicos. Os isocianatos mais usados em adesivos de PU são tolueno diisocianato (TDI), difenilmetano diisocianato (MDI), isoforona diisocianato (IPDI), hexametileno diisocianato (HDI), hexametileno diisocianato (HMDI) e os isocianatos modificados. Em sistemas de dois componentes reativos

são mais usados o MDI polimérico e isocianatos modificados. A Figura 6 mostra a estrutura química do MDI, sendo um isômero 4,4' de coloração branca ou amarela, com ponto de fusão em cerca de 38°C, com a tendência a formar um dímero solúvel quando estocado acima de 40°C, MDI's modificados são líquidos à temperatura ambiente e apresentam pouca tendência a dimerizar. A mistura de MDI's, com alto teor dos isômeros orto-orto e orto-para têm estabilidade durante a estocagem e não cristalizam na temperatura ambiente <sup>6,27</sup>.



**Figura 6: Representação das fórmulas estruturais do MDI <sup>6</sup>.**

Isocianatos aromáticos apresentam maior reatividade do que os diisocianatos alifáticos ou cicloalifáticos e influenciam de forma diferenciada as propriedades do PU, como por exemplo, diisocianatos aromáticos produzem PU's mais rígidos do que os diisocianatos alifáticos, no entanto a estabilidade destes aos raios ultravioleta e a oxidação é menor <sup>6,27</sup>.

O estudo das estruturas de ressonância no grupo NCO mostra que a densidade eletrônica é maior no oxigênio, menor no carbono e intermediária no nitrogênio. Sendo assim, grande parte das reações ocorre numa adição à dupla ligação C=N pelo ataque de um centro nucleofílico que contenha um hidrogênio ativo, de modo que este átomo de hidrogênio é adicionado ao nitrogênio. A reatividade dos compostos isocianato é aumentada por grupamentos aceptores de

elétrons ligados ao NCO, além de também ser influenciada por fatores estéricos, por isso os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos <sup>6</sup>.

O comportamento de adesivos de PU para substrato de madeira foi avaliado por Somani e colaboradores <sup>9</sup>, onde ambos os tipos de isocianatos alifático e aromático foram utilizados. Foi constatada a influência da estrutura ligada ao NCO, onde os adesivos sintetizados com isocianato aromático apresentaram menor tempo de cura que os com isocianato alifático. Além disso, adesivos produzidos com o isocianato aromático apresentaram forças de ruptura em cisalhamento bem superior aos produzidos com o isocianato alifático, em função principalmente da maior rigidez da estrutura.

O efeito da estrutura do isocianato na estabilidade térmica de poliuretanos foi analisado por Song e colaboradores <sup>37</sup>, através da comparação da energia de ativação da degradação de três poliuretanos sintetizados com os compostos MDI, TDI e XDI (*m*-xileno diisocianato). Foi constatado que o PU produzido com MDI apresentou o maior grau de cristalinidade de segmento rígido e o menor grau de segmento rígido e flexível na interface da mistura, enquanto que para o PU produzido com TDI observou-se inverso. O PU produzido com XDI apresentou o comportamento intermediário aos outros dois e melhor estabilidade térmica.

Pandya e colaboradores <sup>38</sup> avaliaram o efeito da estrutura do isocianato nas propriedades mecânicas de PUs preparados com TDI, MDI, HDI e IPDI, e constataram que houve variação na dureza e opacidade dos polímeros atribuída à cristalização do segmento rígido uretânico. Os resultados mostraram que devido à alta funcionalidade do MDI utilizado no experimento (uma mistura de di e triisocianatos) o adesivo obtido teve um alto grau de reticulação com redução na alongação e aumento no módulo e dureza.

A Tabela 2 mostra dados físicos de alguns diisocianatos monoméricos. Os adesivos de PU com aminas, solventes, isocianatos, etc. devem ser manipulados com cuidado pois estes são nocivos à saúde devido à alta toxicidade. O efeito tóxico da inalação dos diversos isocianatos é similar, e as diferenças de toxicidade ficam por conta das diferentes pressões de vapor. Por exemplo, na temperatura ambiente, o TDI é mais tóxico que o MDI, devido a sua maior pressão de vapor. Todavia se o MDI for aquecido, poderá atingir a mesma pressão de vapor do TDI na temperatura ambiente tornando-se então, igualmente tóxico <sup>6,39</sup>. A alta reatividade dos diisocianatos oferece riscos à saúde e medidas da taxa de emissão de isocianato

durante a cura de adesivos de poliuretano (sintetizados com MDI), mono e bi-componentes foram investigadas por Wirts e colaboradores <sup>31</sup>. As emissões foram observadas com o uso de uma cápsula na qual os voláteis emitidos passam através de um filtro e os resultados de liberação são expressos em *taxa de emissão por área específica* (SER). Os adesivos mostraram baixas emissões devido às pressões de vapor das espécies, com comportamentos decrescentes, sendo que à medida que o tempo foi aumentando as taxas de emissão foram ficando mais estáveis, que pode ser explicado pela dificuldade de difusão das emissões do interior dos materiais para a superfície.

**Tabela 2: Dados físicos de alguns diisocianatos monoméricos <sup>39</sup>**

Diisocianato básico	Tipo	Peso Molecular	Ponto de fusão (°C)	Pressão de vapor a 25°C hPa	Concentração de saturação a 25°C	
					ppm	mg/m <sup>3</sup>
1,6 - Hexametileno diisocianato HDI	Alifático	168,2	-67	$1,4 \times 10^{-2}$	13,6	95
Isoforona diisocianato IPDI	Cicloalifático	222,3	aprox. - 60	$1,2 \times 10^{-3}$	1,2	10,8
Tolueno diisocianato TDI (mistura de isômeros)	Aromático	174,1	< 14	$2,5 \times 10^{-2}$	24,3	176
4,4' Difenilmetano diisocianato MDI	Aromático	250,3	39 - 43	$< 1 \times 10^{-5}$	< 0,01	< 0,1
4,4' Diciclohexilmetano diisocianato H <sub>12</sub> MDI	Cicloalifático	262,4	aprox. 25	$2,1 \times 10^{-5}$	0,02	0,23

#### 2.4.1.3 Cargas

Uma variedade de cargas sob a forma de partículas ou fibras são normalmente empregadas em adesivos para reduzir custos e melhorar propriedades. São adicionadas ao polioli para aumentar dureza e resistência a contração durante o enrijecimento do adesivo, alterando, porém o desempenho e as propriedades físicas. Exemplos deste tipo de cargas são: carbonato de cálcio, talco, sílica, argila, negro de fumo, pós de quartzo e de ardósia, etc. <sup>6</sup>. Geralmente as



propriedades dos PU's com carga dependem da forma, tamanho médio de partícula e da interação interfacial.

#### 2.4.1.3.1 Nanocargas

Na nanotecnologia o tamanho dos materiais deve ser reduzido para a escala nanométrica; e então altas áreas superficiais nestes nanomateriais são obtidas, isto resulta em alta reatividade, forte tendência a aglomeração e rápido crescimento do grão. Dos nanomateriais pré-formados disponíveis, destacam-se os silicatos lamelares (filossilicatos), dentre eles a montmorilonita sódica (MMT, principal constituinte da bentonita) e seus derivados intercalados <sup>27</sup>.

As inclusões em tamanho nano são definidas como aquelas que tem no mínimo uma dimensão no intervalo de 1 a 100 nm, sendo que em quase todos os casos as cargas consistem de uma associação de nanopartículas, sendo necessário dispersá-las na matriz polimérica. A Figura 7 (a-c) mostra a representação das diferentes dimensões na escala nanométrica que as nanocargas podem possuir, onde <sup>40</sup>:

- a) Lâminas - somente uma das dimensões está no intervalo nanométrico;
- b) Nanotubos - quando duas dimensões estão na escala nanométrica e a terceira é maior (estrutura alongada);
- c) Isodimensionais - quando as três dimensões da partícula estão na ordem de nanômetros (esféricas).

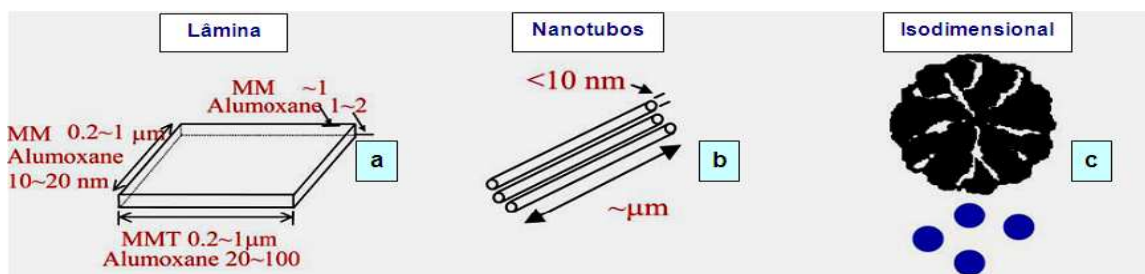
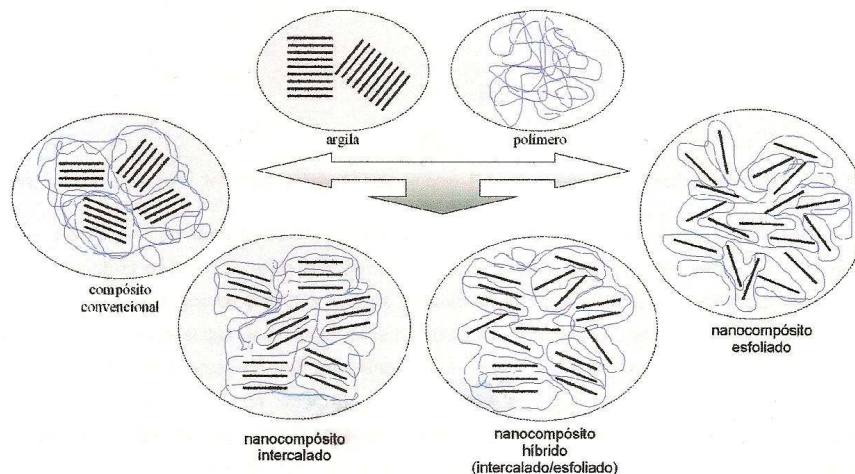


Figura 7: Representação das diferentes tipos e dimensões de nanocargas <sup>35</sup>.

Três morfologias podem ser distinguidas quando nanocompósitos são preparados, a Figura 8 mostra a representação das morfologias de interação da argila-polímero, conforme a seguinte classificação <sup>40</sup>.

- a) Intercalada – uma ou mais camadas moleculares de cadeias de polímeros estão inseridas entre as folhas ou galerias da argila;
- b) Esfoliada – onde as camadas de argila estão dispersas homogêneas em uma matriz polimérica na forma de folhas individuais;
- c) Híbrida – são observadas ambas as morfologias, intercalada e esfoliada.



**Figura 8: Representação dos tipos de morfologia de interação polímero-argila <sup>40</sup>.**

Numerosos estudos têm mostrado que a adição de percentagens muito pequenas de silicatos lamelares pode conduzir para o incremento significativo de muitas propriedades, tais como dureza e resistência, retardamento a chama, propriedades de barreira aos gases, condutividade iônica, estabilidade térmica e maior biodegradabilidade <sup>41,42</sup>. O efeito da adição de nanoargilas no aperfeiçoamento das propriedades está relacionado à morfologia e a eficiência da dispersão das partículas de nanocarga na matriz polimérica, que é associada à compatibilidade entre o polímero e a nanocarga. Geralmente a estrutura de nanocompósitos tem sido estudadas por observação difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A difração de raios-X é a técnica mais utilizada para caracterizar híbridos de surfactantes e argila. A técnica permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais  $d(001)$ , da argila não modificada com a argila modificada quimicamente. Em difratogramas de raios-X de argilas organofílicas podem aparecer múltiplos picos, que podem ser tanto de interferência ou da indicação da existência de várias populações com diferentes distâncias basais <sup>43</sup>. Na difração de raios-X por

monitoramento da posição, forma e intensidade da reflexão basal da distribuição das camadas de silicato, as estruturas intercalada ou esfoliada podem ser identificadas. Quando a estrutura esfoliada é formada, picos de difração não são mais visíveis no difratograma de raios-X por causa do espaçamento muito largo entre camadas (excedendo 8 nm no caso da estrutura esfoliada) ou porque o nanocompósito não apresenta ordem. Neste caso, microscopia eletrônica de transmissão (MET) é usada para caracterizar a morfologia do nanocompósito <sup>44</sup>. Por outro lado, por MET se observa de forma qualitativa a estrutura interna e distribuição espacial das várias fases e a imagem dos defeitos estruturais através da visualização direta <sup>45</sup>. Espectrogramas de DRX e imagens de MET de três tipos de nanocompósitos são mostrados na Figura 9.

Vários métodos têm sido usados para preparar nanocompósitos de polímero/argila conforme representado esquematicamente na Figura 10 sendo utilizada preparação em solução, por intercalação sob fusão e via polimerização *in situ* para incorporação do polímero entre as camadas do silicato. Outros métodos como: técnicas de sonicação, absorção via sonicação, extrusão e spin casting também têm sido reportados como métodos auxiliares para a preparação de nanocompósitos com nanocargas lamelares <sup>46,47</sup>.

Geralmente para que a compatibilidade entre a matriz polimérica e a nanocarga seja melhor; agentes de inchamento são utilizados para modificar a argila organicamente modificada e nanocargas contendo grupos finais reativos do tipo hidroxila (OH) mais efetivos na formação do nanocompósito PU/nanocarga. Estudos prévios mostram que nanocompósitos deste tipo quando preparados por método convencional, mistura de nanoargila com o polímero ou por *polimerização in situ* de monômeros ou pré-polímeros, apresentam propriedades físicas melhores com o uso de até 1 % de nanocarga na composição; e piores quando esta excede este percentual devido à agregação da nanocarga <sup>46</sup>.

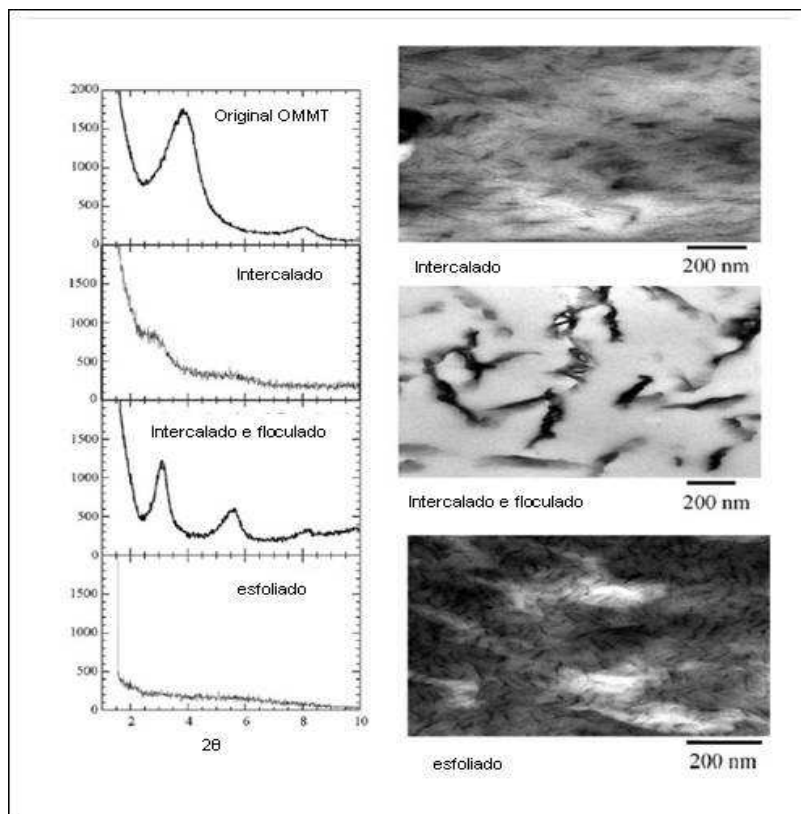


Figura 9: Representações de DRX e MET de três tipos de nanocompósitos <sup>45</sup>.

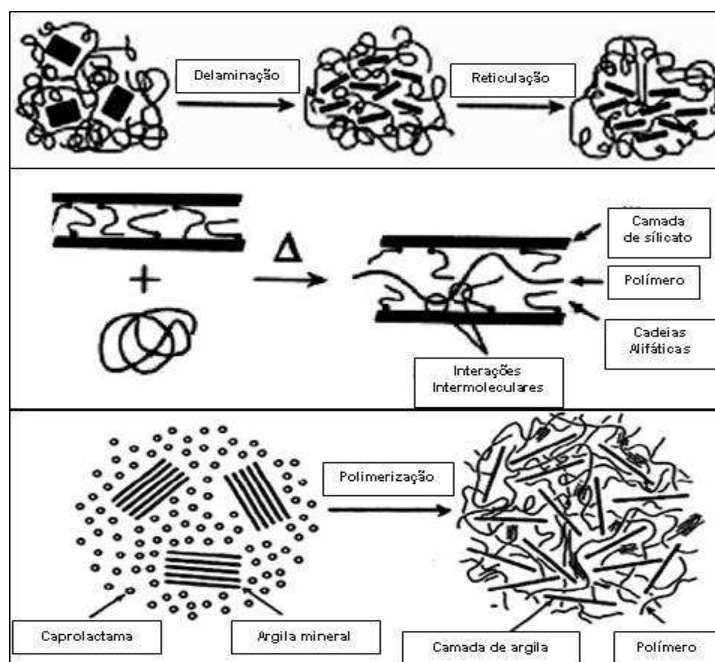


Figura 10: Representação das formas de preparação de nanocompósitos polímero/argila <sup>47</sup>.

Montmorilonita (MMT) é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é  $M_x (Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20} (OH)_4$ . Possui partículas de tamanhos que podem variar de  $2\mu m$  a  $0,1\mu m$ , com tamanho médio de  $0,5\mu m$  e

formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1 composta por camadas lamelares de 1 nm de óxido com cátions entre as camadas, cuja estrutura química consiste de duas lâminas de sílica unidas em sanduíche com uma lâmina central octaédrica de hidróxido de magnésio ou alumínio. As argilas de montmorilonita entre outras são muito utilizadas na preparação das argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions, e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa. O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma dispersão e esfoliação bem sucedida das partículas da argila na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila, mais compatível com polímeros orgânicos e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. A síntese de bentonitas organofílicas ou montmorilonitas propriamente ditas é geralmente feita com a técnica de troca de íons. Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila bentonita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente  $\text{Na}^+$  que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. Dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante, diferentes arranjos podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica. Os íons alquilamônio podem ter orientação paralela à superfície das camadas de argila como monocamada ou bicamada, ou dependendo da densidade de empacotamento os íons podem ficar em posições pseudo-tricamada ou ainda ficar inclinados como parafínica, podendo ser monocamada ou bicamada, conforme ilustrado na Figura 11.

A montmorilonita pode ser organicamente modificada (OMMT), quando os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  nas regiões entre camadas são trocados por cátions orgânicos como os íons alquilamônio via reação de troca catiônica para proporcionar propriedades organofílicas nas camadas hidrofílicas da sílica, esta modificação torna a argila mais compatível com os polímeros orgânicos<sup>43,48,49</sup>. A Figura 12 mostra a representação molecular e estrutural da montmorilonita.

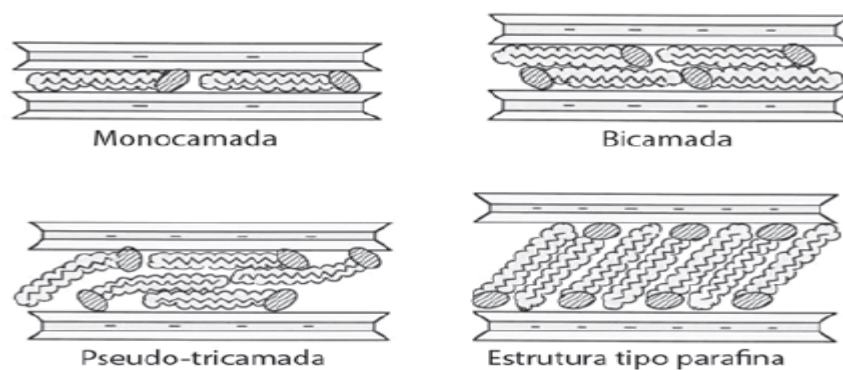


Figura 11: Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila <sup>43</sup>.

A chave para se obter nanocompósitos com melhores propriedades está na dispersão e esfoliação das camadas ou lâminas da nanocarga na matriz polimérica que confere como vantagem a alta orientação e área superficial. A afinidade do polímero com a superfície da argila e/ou com o surfactante orgânico da organoargila é essencial para promover interações entre as espécies e, portanto obter alto nível de esfoliação <sup>41, 46,49</sup>.

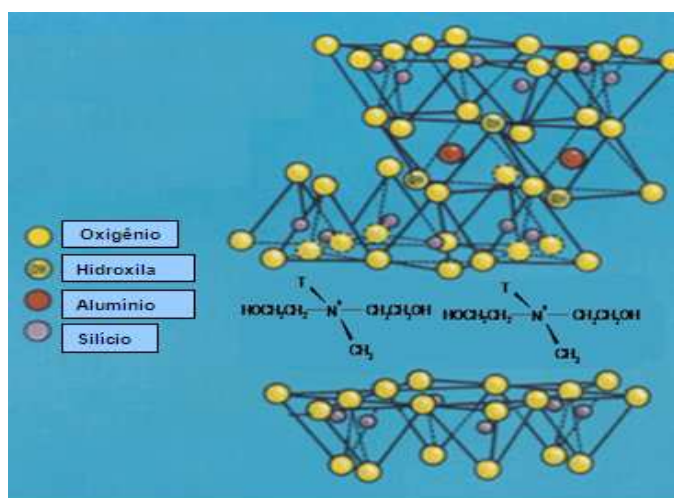


Figura 12: Representação estrutural e molecular da montmorilonita <sup>35</sup>.

#### 2.4.1.4 Outros componentes

Além dos dois componentes básicos para formar um adesivo de PU, uma variedade de outros componentes podem ser utilizados nestes adesivos para controlar ou modificar tanto a reação de formação do PU's quanto as suas propriedades finais; entre estes se pode citar, extensores de cadeia, catalisadores,

agentes de expansão, surfactantes, agentes antienvelhecimento, corantes, pigmentos, retardantes de chama, plastificantes, desmoldantes, etc.<sup>6</sup>.

**Extensores de cadeia** normalmente são polióis ou poliamidas de baixa massa molecular e são utilizados para melhorar as propriedades dos PU's. Os polióis de baixa massa molar e/ou de cadeias curtas e alta funcionalidade resultam em polímeros rígidos e duros por causa da alta concentração de grupos uretanos e a alta reticulação, este fato faz com que o módulo e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material aumentem. Os extensores de cadeia normalmente são substâncias difuncionais, como glicóis, no caso de PUs, e diaminas ou hidroxiaminas, no caso de poliuréias poliuretano/uréias<sup>6,27</sup>.

**Catalisadores** aceleram a cura do adesivo em temperaturas mais baixas, além disso, são utilizados para aumentar a seletividade quando diferentes reações químicas ocorrem ao mesmo tempo. As propriedades finais dos PU's são dependentes das ligações uretano, uréia, alofanato, biureto, ao longo da cadeia polimérica, que ocorrem de acordo com o tipo e quantidade de catalisadores utilizados. Para a reação de um isocianato com um álcool, muitos catalisadores eficazes de uretano estão disponíveis. Os catalisadores mais frequentemente utilizados são as aminas terciárias alifáticas ou aromáticas e compostos organo metálicos. As aminas terciárias são usadas na catálise da reação entre isocianatos e polióis (ex.: Trietilenodiamina – TEDA, N,N dimetiletanolamina – DMEA) que também catalisam a reação de expansão (isocianato com água), formando poliuréia e gás carbônico. A efetividade do catalisador de amina geralmente aumenta com a basicidade e também é influenciada pelo efeito estérico. Os catalisadores organo metálicos (Dibutil dilaurato de estanho – DBTL, Octoato de estanho – SnOct), geralmente mais reativos que as aminas, são principalmente empregados na catálise da reação de polimerização do isocianato com o polioliol, formando o PU<sup>6,27</sup>.

**Plastificantes** como ftalatos, benzoatos e parafinas cloradas, reduzem a viscosidade e custo do adesivo, ao mesmo tempo em que reduzem a tensão de ruptura, a temperatura de transição vítrea e a dureza. O aumento da fluidez causada por este tipo de aditivo facilita a formação de uma camada coesa de adesivo sobre a superfície do substrato. Exemplos são os poliuretanos hidroxilados ou derivados de celulose e ainda copolímeros de acetato de vinila/cloreto de vinila/ácido maleico<sup>6</sup>.

**Agentes antienvelhecimento** (antioxidantes e fotoprotetores) podem evitar ou minimizar o fenômeno de que os PU's aromáticos tendem a amarelar quando

expostos à luz, sem perda mensurável das propriedades mecânicas, este amarelecimento é causado pela oxidação fotoquímica das ligações uretânicas dos isocianatos aromáticos. Dentre os antioxidantes pode-se destacar os hidroxibenzotrazóis, dibutil tiocarbamato de zinco, 2,6-diterciário butilcatecol, hidroxibenzofenonas, aminas impedidas e fosfitos ou pelo uso de isocianatos alifáticos<sup>6</sup>.

**Retardantes de chamas**, como compostos halogenados e fosforados, também são utilizados. O composto halogenado atua na fase gasosa, pela interrupção do processo de combustão por radicais livres. Os compostos fosforados conduzem à formação de uma superfície carbonizada protetora por reações de desidrogenação e desidratação<sup>6</sup>.

**Solventes** são utilizados para facilitar o processamento e reduzir a viscosidade dos componentes. Normalmente utiliza-se acetato de etila, acetona, metil etil cetona (MEK) e água. O Projeto de lei de nº 712 de 2003<sup>50</sup> dispõe sobre a substituição gradativa, pela indústria de adesivos à base de solventes orgânicos por adesivos à base de água ou livre de solvente. Este projeto tem a preocupação de evitar o uso indevido de adesivos à base de solvente orgânicos por crianças e adolescentes, como alucinógeno. Outra preocupação é devido à volatilização dos solventes; legislações em muitos países têm o interesse de reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis<sup>51</sup> conseqüentemente incentivam cada vez mais pesquisas no desenvolvimento de adesivos sem solventes.

#### 2.4.2 Tipos de adesivos de PU

Os adesivos de poliuretano se apresentam em três classes que são: a) os adesivos reativos (mono e bi-componentes), b) polímeros plenamente formados aplicados em solução ou usados como filme, e c) dispersões aquosas<sup>52</sup>.

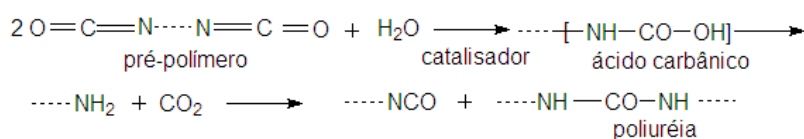
##### 2.4.2.1 Adesivos PU reativos

Nos adesivos reativos os grupos isocianatos ( $-NCO$ ), reagem com os grupos hidroxila ( $-OH$ ) dos polióis gerando os chamados pré-polímeros. Dependendo da razão molar  $NCO/OH$ , os pré-polímeros podem ser terminados em –

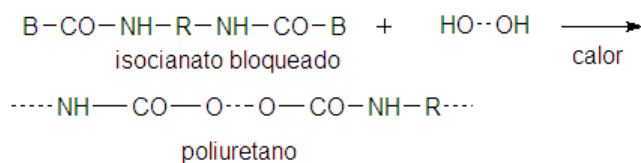


NCO ou –OH. Os pré-polímeros terminados em isocianato são usualmente os adesivos monocomponentes, e são aplicados usualmente em solução, estes curam por reação com a umidade, predominantemente da atmosfera, em 2-24 horas dependendo da espessura da linha de colagem e são usados extensivamente na indústria de embalagens. Também podem ser curados pelo calor, neste caso são baseados em isocianatos bloqueados por grupos como fenol, cetoxima, ou caprolactama que a altas temperaturas são removidos, liberando o isocianato para a formação do uretano e alofanato.

Nas formulações mono-componente, normalmente o adesivo é líquido e aplicado manualmente ou por spray. O fator mais importante no processo de produção deste tipo de adesivo é o tempo em que o frasco pode permanecer aberto e o tempo de cura à temperatura ambiente. Durante a cura por umidade, ocorre liberação de dióxido de carbono fazendo o adesivo espumar ligeiramente<sup>52,53</sup>. As Figuras 13 e 14 mostram respectivamente as representações dos mecanismos de reação destes tipos de adesivos.



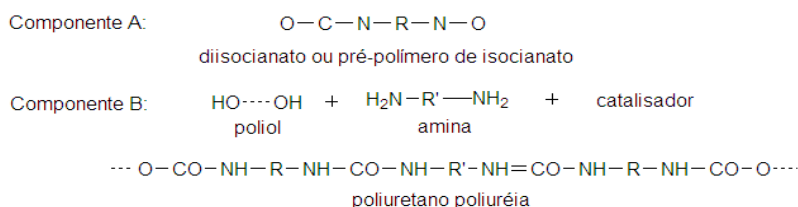
**Figura 13: Esquema do mecanismo de reação de adesivo de PU mono-componente com cura pela umidade<sup>26</sup>.**



**Figura 14: Esquema do mecanismo de reação de adesivo de PU mono-componente bloqueado<sup>26</sup>.**

Os adesivos bi-componentes são à base de pré-polímeros com terminações isocianato sendo um dos componentes e um poliol ou poliamina como segundo componente; ou pode ser a combinação de poliisocianato-poliol, estes podem curar em tempos curtos como 15 segundos até mais longos como 16 horas, dependendo do tipo de reagente e catalisador utilizado e são como adesivos estruturais na indústria automotiva e de construção. Estes adesivos são normalmente aplicados

por pincel, rolo ou spray, de modo que são produzidos em diferentes formas de acordo com a necessidade de aplicação<sup>52,54</sup>. A Figura 15 mostra a representação do mecanismo de reação deste tipo de adesivo.



**Figura 15: Esquema do mecanismo de reação de adesivo de PU bi-componente<sup>26</sup>.**

Com a versatilidade química do PU pode-se obter diferentes tipos de adesivos adequados para um determinado uso. Os sistemas mono e bi componentes<sup>52</sup> os mais importantes são:

- Mono-componente com cura por umidade, sem solvente;
- Mono-componente com cura por umidade, com solvente;
- Mono-componente com cura por umidade, elástico;
- Mono-componente com cura por umidade, *hot melt*;
- Adesivo de contato mono-componente com solvente;
- Bi-componente sendo rígido;
- Bi-componente sendo elástico;
- Adesivo de contato bi-componente com solvente.

#### 2.4.2.2 Poliuretanos termoplásticos

Estes são polímeros solúveis preparados pela reação de diisocianato com um pequeno excesso (~0,1%) de um poliéster diol para obter um poliuretano com terminação hidroxil com massa molar em torno de  $10^5$  g/mol, dependendo da linearidade da cadeia dos materiais de partida. Estes polímeros diferem grandemente no grau de cristalinidade, pois; de acordo com a funcionalidade do poliol e do composto isocianato, polímeros lineares, ramificados ou entrecruzados podem ser formados. Nos materiais poliuretânicos a razão entre duas estruturas básicas pode alterar suas propriedades, onde uma das estruturas é flexível referente aos segmentos longos do poliol e a outra referente aos segmentos curtos e rígidos

formados pelos grupos isocianato. Vários solventes têm sido usados para aplicar os adesivos deste tipo, entre eles metil etil cetona (MEK) ou misturas com ésteres ou tolueno. Estes adesivos são de particular importância na indústria calçadista, similarmemente elastômeros de poliuretano também podem ser dissolvidos, com plastificantes e outras resinas e utilizados como adesivos para couro, borracha, plásticos, madeira e metal <sup>52</sup>.

#### 2.4.2.3 Dispersões aquosas de PU

Dispersões aquosas podem ser obtidas pelo uso de surfactantes, mas a mais importante classe de dispersões são as feitas pela incorporação da função iônica na cadeia principal. Reação de um pré-polímero com terminação de isocianato com uma diamina contendo ácido carboxílico ou ácido sulfônico em um solvente miscível em água produzindo um ionômero, que é então misturado com água. O solvente é removido e uma dispersão de 40 – 50% de sólidos livre de surfactante é obtida. As dispersões de poliuretano podem ser misturadas a outras dispersões poliméricas, tais como acrílicas, de poliacetato de vinila, borracha natural, borracha nitrílica e copolímero de etileno vinil acetato <sup>52</sup>.

Estas dispersões vêm sendo utilizadas por várias décadas em revestimentos industriais e domésticos para uma variada gama de materiais como madeira, metal, couro, plásticos e concreto, como adesivos para carpetes, na indústria automotiva e aeroespacial em moldagens à vácuo, na laminação de filmes para embalagens; em calçados; no recobrimento de fibra de vidro e em outros usos têxteis <sup>6</sup>.

## ***2.5 Métodos de preparação das superfícies e de aplicação dos adesivos***

A preparação de superfícies tem por finalidade remover pó, desmoldantes, plastificantes, polimentos, acabamentos, oxidações, graxas que possam influenciar negativamente no processo de colagem. A preparação pode ser feita através de <sup>1</sup>:

- Limpeza Química: são utilizados meios químicos como solventes, ácidos, detergentes que limpam e provocam um “ataque” na superfície beneficiando a colagem, ou mudam a tensão superficial do substrato a ser colado,
- Limpeza Mecânica: é o método mais usual e utiliza meios como lixamento com lixas, lixadeiras, rebolos de esmeril, jateamento de areia ou esfera de vidro, escovas de aço e limpeza com lavagem, escovas, panos, pincéis, jato de ar, vácuo, entre outros.

A aplicação do adesivo é o processo pelo qual uma camada uniforme do produto é espalhada sobre a superfície a ser colada. Os métodos mais utilizados para aplicação de adesivos são os seguintes <sup>1</sup>:

- Métodos Manuais: métodos onde o operador exerce função fundamental utilizando utensílios simples como espátulas, dentadas, pincéis, rolos, *silkscreen*, frascos plásticos, inserção manual entre outros,
- Métodos Semi-Automáticos: são métodos que fazem uso de ar comprimido e pressão com manipulação direta do operador. Ex.: pistolas industriais,
- Métodos Automáticos: são sistemas recontínuos de aplicação spray, cilindros de transferência e sistemas robotizados onde não há manipulação direta do operador.

## **2.6 Ensaios de adesão**

A tecnologia de adesão é uma técnica de sistema de união que é baseada numa variedade de processos de inter-relações. Além das propriedades do filme de adesivo, o material a ser colado e a tensão e carga na união, é de importância fundamental para que a colagem seja efetiva a geometria do material. O principal requerimento em uma colagem é a transmissão de forças e a capacidade de resistir a tensões causadas por estas forças por um longo período de tempo.

As colagens são essencialmente avaliadas pelos tipos de tensões que a junta adesiva é submetida quando sofre esforços. Os esforços mecânicos básicos que podem ser aplicados a uma junta adesiva são a tração, o descascamento, o cisalhamento, a compressão, a torção e a clivagem. Existem normas utilizadas para padronização destes ensaios, que diferem entre si pelo tipo de substrato e geometria dos corpos de prova <sup>55</sup>. A Figura 16 mostra ilustrações de juntas adesivas

submetidas a esforços de ensaio de descascamento a  $180^\circ$  por cisalhamento, tração, compressão e torção; enquanto a Figura 17 mostra ilustrações de juntas adesivas com outra geometria, submetidas a esforços de ensaio de cisalhamento, tração, clivagem e descascamento a  $90^\circ$ .

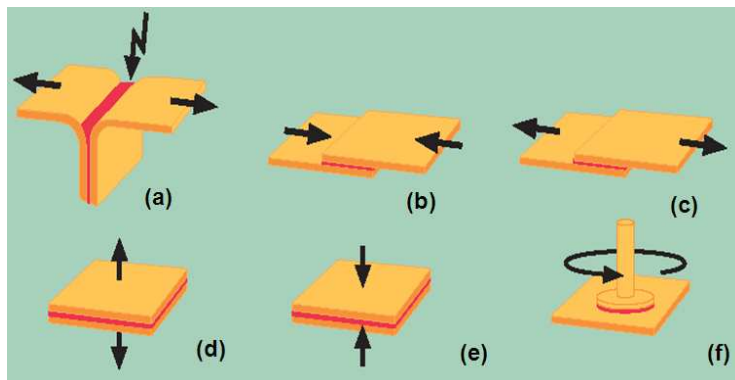


Figura 16: Ilustração da junta adesiva de área quadrada submetida a esforço em ensaio de descascamento a  $180^\circ$  (a), cisalhamento (b, c), tração (d), compressão (e) e torção (f) <sup>55</sup>.

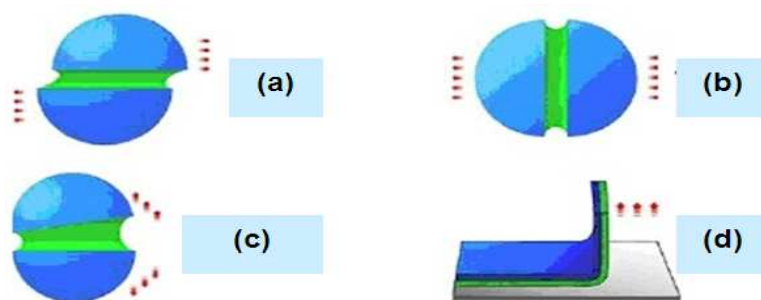


Figura 17: Ilustração da junta adesiva de área circular submetida a esforço em ensaio de cisalhamento (a), tração (b), clivagem (c) e descascamento a  $90^\circ$  (d) <sup>56</sup>.

Em um ensaio de cisalhamento, o esforço é paralelo ao plano da junta, toda a camada adesiva contribui com a adesão. A tensão de cisalhamento se produz no momento em que a força atua paralelamente ao plano da junta e se distribui uniformemente sobre a zona de colagem. No ensaio de descascamento, a aplicação de tensão ocorre nas extremidades dos substratos, quando pelo menos um deles é flexível. É considerado o esforço com maior concentração localizada de tensão na linha adesiva, a ação do esforço está restringida sob uma camada muito fina de adesivo, para manter a união dos substratos <sup>1,4,55</sup>.

O ensaio de tração é realizado pela aplicação de esforço de modo perpendicular ao plano da junta, sendo distribuído uniformemente em toda área dos substratos; a tensão de tração se produz como resultado de uma distribuição uniforme sobre a zona de colagem, por isso é considerado o esforço menos danoso,

pois, a energia é dissipada ao longo da linha adesiva. No ensaio de clivagem, a aplicação do esforço é feita perpendicularmente ao plano da junta e na extremidade de substratos rígidos. Ocorre uma distribuição de tensão não uniforme ao longo da linha adesiva. No caso de esforços de compressão as juntas coladas são pouco sensíveis a tensão; enquanto que o comportamento das juntas coladas sob tensão torcional é similar ao de esforços de cisalhamento <sup>1,4,55</sup>.

A escolha adequada da geometria de uma junta adesiva pode contribuir significativamente para seu desempenho. Fatores como temperatura, taxa de ruptura, contato com contaminantes (solventes, óleos, plastificantes, etc.) e tempo de vida útil são frequentemente analisados. A grande maioria das técnicas de ensaio de adesão são destrutivas, porém existem técnicas pouco comuns não-destrutivas acústicas e ultra-sônicas <sup>1,4,55</sup>.

### **3 OBJETIVO**

Tendo em vista que adesivos poliuretanos formam ligações resistentes e curam a baixas temperaturas, além do fato do óleo de mamona ser um poliálcool de fonte renovável sendo um substituto aos de origem petroquímica; o objetivo deste trabalho foi desenvolver adesivos poliuretânicos bi-componentes à base de óleo de mamona com inserção de nanocarga do tipo montmorilonita modificada e avaliar o uso e efeito desta nas características físico-mecânicas, térmicas e morfológicas dos adesivos para aplicação em substratos de madeira.

## 4 EXPERIMENTAL

Neste capítulo, estão citados os materiais utilizados na preparação de adesivos de PU e descreve a metodologia adotada no desenvolvimento do trabalho.

### 4.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes compostos químicos, nanocarga e substratos:

a) Óleo de mamona (OM), fornecido pela Delaware com funcionalidade  $\text{OH}=2,7$  ( $\text{PM} \cong 930 \text{ g/mol}$ ; índice  $\text{OH} = 160$  a  $180 \text{ meq/g}$ );

b) Destilado de isômeros de difenilmetanodiisocianato (MDI), contendo elevado teor de orto isômeros ( $50 \pm 5\%$ ) fornecido pela Bayer ( $\text{PM} \cong 250 \text{ g/mol}$ ; teor de  $\text{NCO} = 33,4\%$ ; densidade  $1,21 \text{ g/cm}^3$ );

c) Acetato de etila P.A., ACS F. Maia com pureza mínima de  $99,5\%$  e densidade  $0,9 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ ;

d) Montmorilonita natural organicamente modificada (OMMT) com um sal quaternário de amônio (Cloisite<sup>®</sup> 30B), fornecida pela empresa Southern Clay Products com funcionalidade  $\text{OH}=2,0$  (concentração de modificador =  $90 \text{ meq/100 g}$  de montmorilonita);

e) Corpos de prova em madeira dura do tipo Ipê com  $\pm 14\%$  de umidade, nas dimensões de  $100 \times 25 \times 5 \text{ mm}$ .

O óleo de mamona, o difenilmetanodiisocianato e o acetato de etila foram utilizados como recebidos. A argila Cloisite<sup>®</sup> 30B foi seca em estufa a vácuo  $80^\circ\text{C}$  por 24 horas.

A fim de comparação foram utilizados dois adesivos comerciais, sendo um à base de PU bi-componente, utilizado para colagem de tacos de madeira, cedido pela Empresa Ipa Representações e outro à base de PVA utilizado para colagens de madeira em geral, denominados de Com 1 e Com 2, respectivamente.



## 4.2 Preparação dos adesivos

### 4.2.1 Adesivos de PU puros

Os adesivos de poliuretano puros foram preparados segundo os procedimentos, nos quais foram feitas as misturas diretas dos componentes, poliol (óleo de mamona) e MDI. As quantidades de óleo de mamona e isocianato foram calculadas para se obter uma razão molar teórica NCO/OH de 1,5. Esta razão foi determinada através da relação molar entre os grupos NCO do MDI (2 mols de NCO / mol de MDI) e os grupos OH do óleo de mamona (2,7 mols de OH / mol de óleo). O sistema reacional utilizado na preparação dos adesivos está mostrado na Figura 18, sendo utilizado um balão de vidro de três bocas e agitador mecânico em banho ultra-sônico. A preparação dos adesivos foi realizada sob agitação de 500 rpm, à temperatura ambiente ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ) e em atmosfera inerte de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). O tempo reacional ou de agitação da mistura poliol e isocianato foi de 30 min.



Figura 18: Imagem fotográfica do sistema reacional utilizado na síntese do adesivo de PU.

#### 4.2.2 Adesivos nanocompósitos de PU – Procedimento 1

Nesta preparação dos adesivos nanocompósitos de poliuretano (PU/OMMT), a adição ou incorporação de OMMT 1, 3 e 5 % na mistura do óleo de mamona com MDI foi feita seguindo duas rotas conforme o esquema mostrado na Figura 19. Na Rota 1, a nanocarga foi inchada no óleo de mamona por 30 min, sob agitação, seguido da adição do MDI permanecendo a mistura reagindo por mais 30 min. Na Rota 2 a nanocarga foi inchada no MDI durante 30 min. sob agitação, sendo após esta etapa adicionado o óleo de mamona permanecendo reagindo a mistura por 30 min. Ambas as rotas foram executadas sob as mesmas condições de agitação, ambiente inerte e banho de ultra-som que para os adesivos PU puros de forma que a razão molar teórica se manteve também na mesma proporção, ou seja, razão molar NCO/OH igual a 1,5.

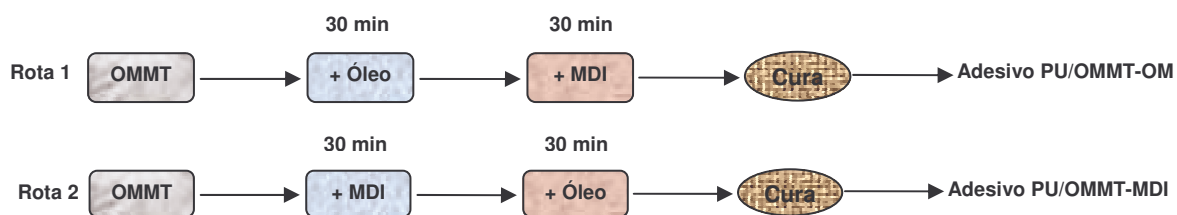


Figura 19: Esquema das rotas de obtenção dos adesivos PU/OMMT – Procedimento 1.

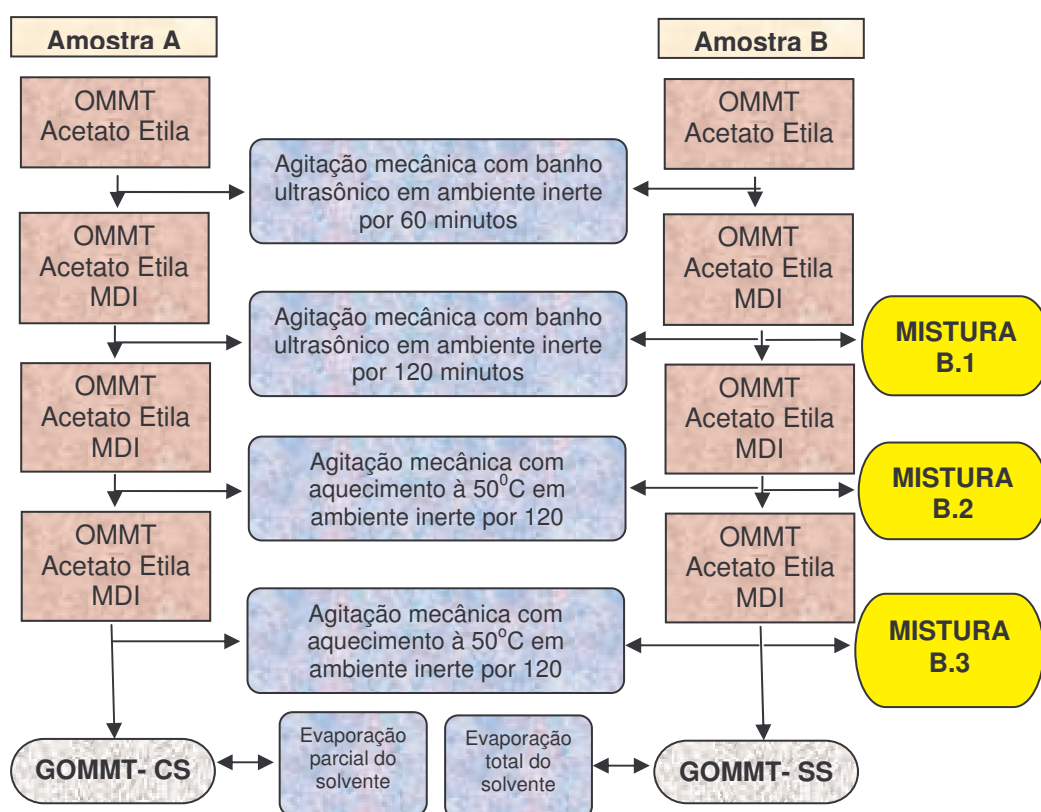
A formulação dos adesivos com e sem OMMT encontram-se descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Formulações dos adesivos PU/OMMT – Procedimento 1 (razão molar NCO/OH=1,5)

Adesivo	OMMT (%)	Inchamento inicial
PU puro	0	---
PU/OMMT1-OM	1	óleo
PU/OMMT3-OM	3	óleo
PU/OMMT5-OM	5	óleo
PU/OMMT1-MDI	1	MDI
PU/OMMT3-MDI	3	MDI
PU/OMMT5-MDI	5	MDI

### 4.2.3 Adesivos nanocompósitos de PU – Procedimento 2

A preparação dos adesivos nanocompósitos de PU neste procedimento foi baseada na possibilidade da graftização do MDI na montmorilonita modificada (OMMT). A graftização da OMMT com o MDI foi feita previamente em acetato de etila e os parâmetros de controle foram o tempo e temperatura de mistura. As argilas modificadas graftizadas (GOMMT) antes da adição do óleo de mamona tiveram como diferencial a presença (GOMMT-CS) ou não de solvente (GOMMT-SS). O fluxograma na Figura 20 mostra detalhes dos procedimentos de graftização das amostras A e B, e as misturas obtidas da Amostra B (Misturas B.1, B.2 e B.3) para acompanhamento da real graftização da OMMT por FTIR.



**Figura 20: Fluxograma da preparação da OMMT modificada previamente com MDI: amostra A (com solvente); amostra B (sem solvente).**

O sistema reacional adotado foi o mesmo do procedimento 1, sendo que a graftização foi feita sob atmosfera de N<sub>2</sub>, agitação de 500 rpm, onde nas primeiras 3h de reação o sistema foi mantido a temperatura ambiente (25 ± 3°C) em banho

ultra-sônico e no tempo de reação restante (4h) o sistema foi mantido na mesma velocidade de agitação em uma temperatura de  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  e sem ultra-som. A razão teórica NCO/OH entre o MDI e a OMMT da reação de graftização foi 6,0 e a quantidade inicial do solvente o suficiente para preencher 2/3 do balão de vidro utilizado; sendo que pelo fluxograma, na amostra A, a quantidade final de solvente foi em torno de 10% e na amostra B o solvente foi totalmente evaporado.

As amostras obtidas no fluxograma mostrado na Figura 20 (GOMMT-CS e GOMMT-SS) foram então utilizadas para preparação dos adesivos nanocompósitos de PU, esta preparação foi realizada através de duas rotas, como mostrado na Figura 21. Na Rota 1 foi utilizada a OMMT graftizada com solvente (GOMMT-CS), que foi adicionada na mistura MDI/óleo de mamona e a suspensão agitada por 30 min. Na Rota 2 foi utilizada a OMMT graftizada sem solvente (GOMMT-SS) que foi adicionada inicialmente no MDI e agitada por 30 min. Após esse período foi adicionado à suspensão o óleo de mamona, seguido de agitação por mais 30 min.



**Figura 21: Esquema das rotas de obtenção dos adesivos PU/GOMMT – Procedimento 2.**

As formulações dos adesivos nanocompósitos PU/GOMMT estão descritas na Tabela 4.

**Tabela 4: Formulações dos adesivos PU/GOMMT – Procedimento 2 (razão molar NCO/OH=1,5)**

Adesivo	% GOMMT	% Solvente	Inchamento inicial
PU-CS	0	10	---
PU/GOMMT1-CS	1	10	---
PU/GOMMT3-CS	3	10	---
PU/GOMMT5-CS	5	10	---
PU-SS	0	0	---
PU/GOMMT1-SS	1	0	MDI
PU/GOMMT3-SS	3	0	MDI
PU/GOMMT5-SS	5	0	MDI

### **4.3 Caracterização das nanoargilas e dos adesivos de PU**

A montmorilonita modificada (OMMT) e a graftizada (GOMMT) bem como os adesivos de PU produzidos com as mesmas foram avaliadas quanto às suas características químicas (FTIR), térmicas (TGA, DSC) e morfológicas (DRX, MEV). Os adesivos foram, ainda, avaliados quanto à dureza, tempo de *tack free*, cura (DSC), resistência ao cisalhamento e comportamento dinâmico mecânico (DMA).

#### **4.3.1 Tempo de *Tack-Free***

O tempo de *tack-free* dos adesivos preparados foi medido em filmes de 250 µm de espessura segundo a norma ASTM C679-87, utilizando-se um cronômetro. O tempo de *tack-free* está relacionado à pegajosidade da superfície do adesivo e representa o menor tempo no qual a superfície exposta do adesivo perde sua pegajosidade, deixando de aderir quando tocado levemente<sup>57</sup>.

#### **4.3.2 Dureza**

A dureza dos adesivos com e sem nanocarga e dos adesivos comerciais foi determinada em um Durômetro Shore A Teclock segundo a norma ASTM D 2240, após 7 dias de preparação dos mesmos. Os corpos de prova dos adesivos foram moldados com dimensões de 100 x 20 x 3 mm e mantidos à temperatura ambiente ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ) e umidade relativa de  $50 \pm 5$  por 24 h antes da medição.

#### **4.3.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)**

Os espectros no infravermelho obtidos por transformada de Fourier (FTIR) da nanocarga (OMMT) dos reagentes (MDI, OM) e dos adesivos de PU foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 1000, à temperatura ambiente ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Os reagentes de partida, as nanocargas e os adesivos obtidos foram analisados sob a forma de pastilhas de KBr, concentração em torno de 1%.

#### 4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico da nanocarga e dos adesivos foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA), em um analisador termogravimétrico modelo 2050 da TA Instruments no intervalo de temperatura de 0 a 1000°C. A análise dos adesivos após 10 dias de cura e das nanoargilas foi realizada em atmosfera de N<sub>2</sub> sob taxa de aquecimento de 20°C/min, em cadinho de platina.

#### 4.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC dos adesivos de PU foi realizada em um calorímetro diferencial de varredura modelo 2010 da TA Instruments. Os adesivos, após 10 minutos e 10 dias da mistura dos componentes foram analisados para temperatura máxima e intervalo de cura, na faixa de temperatura de 25 a 250°C, e para a determinação da temperatura de transição vítrea na faixa de temperatura de -70 a 70°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, com duas corridas de temperatura.

#### 4.3.6 Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

As propriedades viscoelásticas dos adesivos nanocompósitos foram caracterizadas por DMA em um analisador dinâmico mecânico, modelo 2980, da TA Instruments. Os tipos de ensaios utilizados foram do cisalhamento (*shear sandwich*) e tração (*dual cantilever*). Para o ensaio de cisalhamento as dimensões dos corpos de prova foram de  $\pm 10 \times 10 \times 3$  mm, sendo analisado em amplitude de 10 mm e frequência de 1 Hz, na faixa de -70°C até +70°C de temperatura sob taxa de aquecimento de 5°C/min. Para o ensaio de tração, os corpos de prova com dimensões de  $\pm 15 \times 5 \times 0,20$  mm foram ensaiados em amplitude de 10 mm e frequência de 1 Hz, à temperatura ambiente de 25°C ( $\pm 3$ °C).

#### 4.3.7 Resistência ao cisalhamento – *Lap Shear*

A resistência ao cisalhamento dos adesivos em substrato de madeira Ipê dura contendo 14% de umidade foi analisada em um dinamômetro Emic DL 2000

segundo a norma ASTM D 1002 - 94. As dimensões dos corpos de prova de madeira foram de 100 x 25 x 5 mm, colados e ensaiados conforme mostrado na Figura 22. Os corpos de prova foram levemente lixados na área a ser colada com lixa de gramatura 120 e limpos com pincel para retirada de vestígios de poeira da superfície. Uma quantidade de adesivo pesada entre 40 e 60 mg foi espalhada sobre a área a ser colada de 625 mm<sup>2</sup> em um dos corpos de prova. O adesivo foi espalhado pelo deslizamento de um segundo corpo de prova sendo estes unidos e mantidos por 24 h sob pressão de +/- 1 g/mm<sup>2</sup> à temperatura ambiente (25 ± 3°C) e umidade relativa de 50 (± 5%). Todos os cinco (5) conjuntos de corpos de prova colados com os adesivos desenvolvidos foram mantidos nestas condições até o momento do teste de cisalhamento. Este mesmo procedimento foi realizado para os adesivos comerciais.

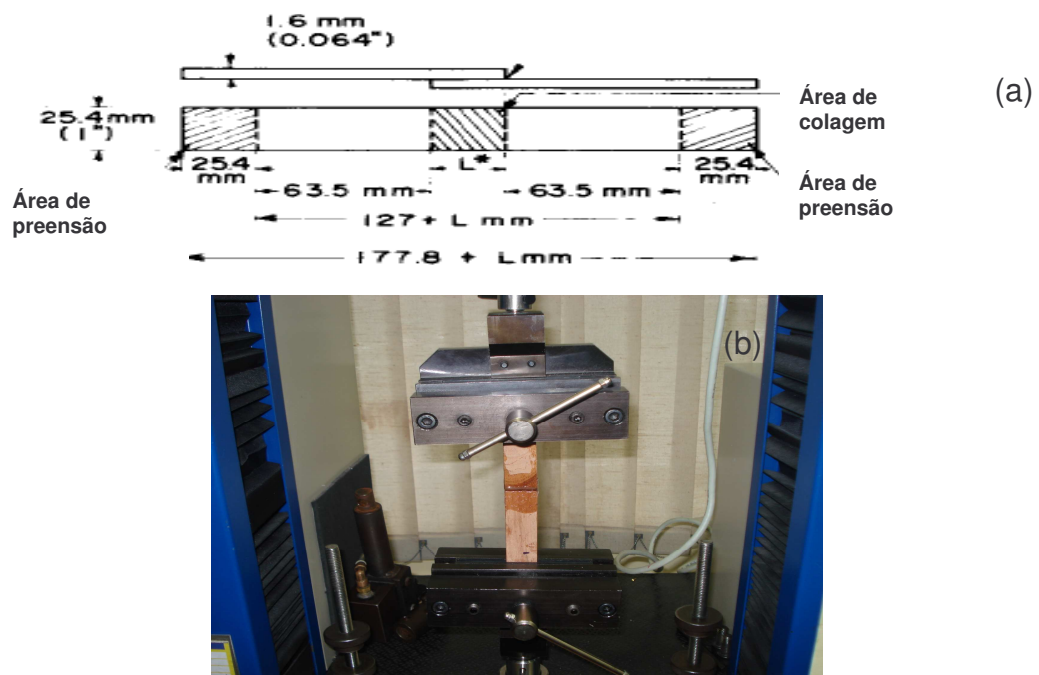


Figura 22: Dimensões do corpo de prova (a) e imagem fotográfica do ensaio de cisalhamento (b)<sup>58</sup>.

Para o ensaio dos corpos de prova as extremidades de cada um foram presas nas garras da máquina de ensaio a uma distância entre garras de 125 mm. A velocidade do ensaio foi 50 mm/min e a célula de carga utilizada foi de 1000 kg. A Figura 22 mostra um corpo de prova de madeira fixado no equipamento de ensaio antes do teste de cisalhamento do adesivo. Os ensaios foram realizados no 7°, 14° e

21º dia da colagem, sendo realizados 5 ensaios a cada semana. A partir dos dados de força máxima (F) em Newton (N), obtidos na separação das peças, calculou-se a tensão de cisalhamento através da relação  $\sigma = F/A$ , onde A é a área superficial relativa à superfície de colagem, ou seja, a área contendo o adesivo (mm<sup>2</sup>). Os valores de tensão de cisalhamento correspondem à média obtida dos valores em cinco ensaios.

#### 4.3.8 Ensaio de tração

O ensaio de tração dos filmes dos adesivos foi realizado em um dinamômetro Emic DL 2000 segundo a norma ASTM D 638 – 97. Com dimensões de 115 (LO) x 19 (W<sub>0</sub>) x 3 (T) mm, tendo as extremidades presas nas garras da máquina de ensaio a uma distância de 65 mm conforme pode ser visto na Figura 23. A velocidade do ensaio foi de 50 mm/min e a célula de carga utilizada foi de 1000 kg. Os corpos de prova antes do ensaio foram mantidos à temperatura ambiente (25 ± 3°C) e umidade relativa de 50 ± 5% por 24 h, sendo utilizados 5 corpos de prova moldados para cada formulação avaliada.

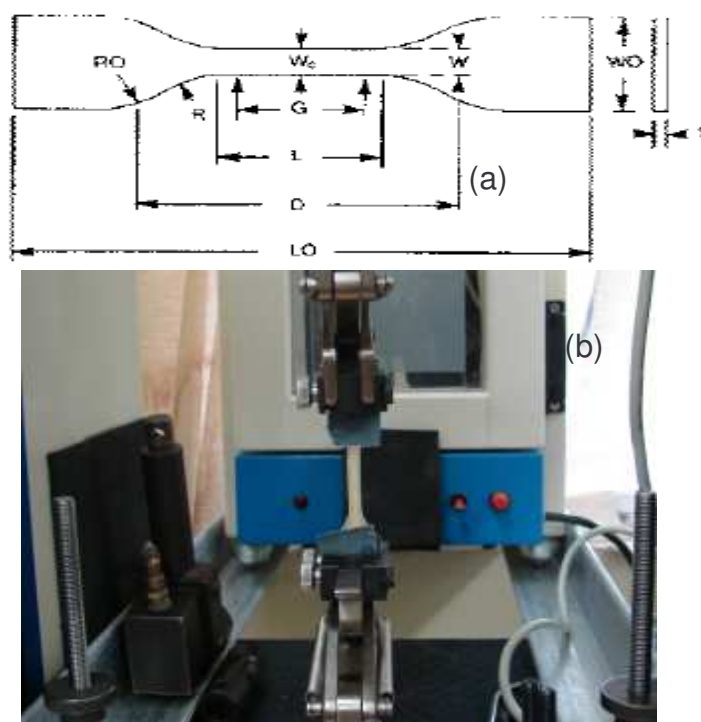


Figura 23: Dimensões corpo de prova do adesivo (a) e imagem fotográfica do ensaio de tração (b)<sup>59</sup>.



A partir do ensaio de tração foi obtida a força (em N) necessária para romper o adesivo e a deformação sofrida por este. A tensão ( $\sigma$ ), em MPa, foi obtida a partir da relação  $\sigma = F/A$ , onde  $F$  é força na ruptura (N) e  $A$  é a área da seção transversal antes da aplicação de qualquer carga (em mm<sup>2</sup>). A deformação elástica ( $\epsilon$ ) em percentual foi calculada pela relação  $\epsilon = [(c_f - c_i) \times 100] / c_i$ , onde  $c_i$  é o comprimento inicial e  $c_f$  é o comprimento final do corpo de prova na região elástica, ambos em mm. O módulo elástico ( $E$ ) em MPa foi calculado pela relação  $E = \sigma/\epsilon$ <sup>60</sup>.

#### 4.3.9 Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X da nanocarga e dos adesivos de PU foi realizada em um difratômetro Philips X-PERT modelo MPD com tubo de Cu com comprimento de onda  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , em um intervalo de 1 a 10<sup>o</sup>, com passo 0,02 e 4 s/passos. A Lei de Bragg ( $\lambda=2d\text{sen}\theta$ ) foi utilizada para calcular o valor da distância  $d$  entre as camadas da nanoargila.

#### 4.3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos adesivos de PU foram obtidas em um microscópio Jeol, modelo JSM 6060, com feixe de elétrons de 10 kV. Analisou-se a superfície das amostras na forma de filmes de 250  $\mu\text{m}$  e das amostras fraturadas no ensaio de tração, sendo todas revestidas com uma camada de ouro antes da caracterização.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo se discute os procedimentos adotados na preparação dos adesivos nanocompósitos de PU bem como os resultados obtidos comparativamente a sem nanocarga e dois comerciais. Nos adesivos desenvolvidos, objetivou-se estudar que estes enquanto adesivos nanocompósitos tivessem comportamento diferenciado aos correspondentes puros e desempenho igual ou similar ao de adesivos comerciais. Em função disto, foram avaliadas características, tais como poder adesivo e *tack free* além de propriedades químicas, térmicas, físicas, mecânicas e morfológicas.

### 5.1 Procedimentos adotados na preparação dos adesivos de PU

Neste trabalho foram adotados dois procedimentos para a preparação dos adesivos nanocompósitos de PU. No Procedimento 1, a preparação dos adesivos de PU/OMMT foi feita pela dispersão inicial da OMMT no óleo de mamona (Rota 1) ou no MDI (Rota 2) (Figura 19), utilizando-se 1 ou 3 ou 5% da nanocarga; sendo uma preparação direta ou em uma única etapa.

No Procedimento 2, a OMMT foi previamente tratada com MDI visando-se a graftização deste na nanocarga, utilizando-se acetato de etila para promover o inchamento da mesma, obtendo-se uma amostra com solvente e outra sem solvente (Amostras A e B, Figura 20). Neste caso espera-se que a interação dos grupos NCO do MDI com as hidroxilas do sal quaternário da OMMT seja mais efetiva, ocorrendo reação significativa entre estes, com a graftização do MDI na OMMT, conforme a estrutura química mostrada na Figura 24.

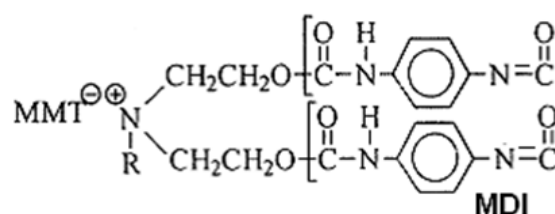


Figura 24: Esquema da reação entre MDI e hidroxilas do sal quaternário da MMT <sup>35</sup>.

Os adesivos de PU com OMMT preparados segundo Procedimento 1 não apresentaram a nanocarga com morfologia esfoliada, segundo a análise de difração de raios-X para todas as concentrações testadas. Verificou-se também que a ordem de adição dos componentes, o tempo e agitação da mistura não foram suficientes para promover o processo de esfoliação da nanocarga. Com o objetivo de se melhorar o Procedimento 1, adotou-se um tratamento prévio da OMMT para a produção de uma amostra de GOMMT<sup>61,62,63</sup>; conforme mostra o fluxograma na Figura 25; cujo método de modificação foi posteriormente adotado como referência para o Procedimento 2. Neste tratamento prévio procurou-se intensificar ou forçar a interação da OMMT com o MDI. Para tanto, se utilizou acetato de etila para forçar um inchamento da nanocarga no mesmo e assim tornar os grupos hidroxilas da OMMT mais acessíveis à reação com os grupos isocianatos do MDI. Além do inchamento inicial da OMMT no acetato de etila, as variáveis consideradas foram a razão NCO/OH entre a montmorilonita e o MDI, a temperatura e o tempo de reação. Amostras deste tratamento prévio OMMT/MDI-A, OMMT/MDI-B, OMMT/MDI-C e OMMT/MDI-D foram analisadas por FTIR (item 5.2), para avaliação da reação entre os grupos OH do sal quartenário da OMMT e os grupos NCO do MDI.

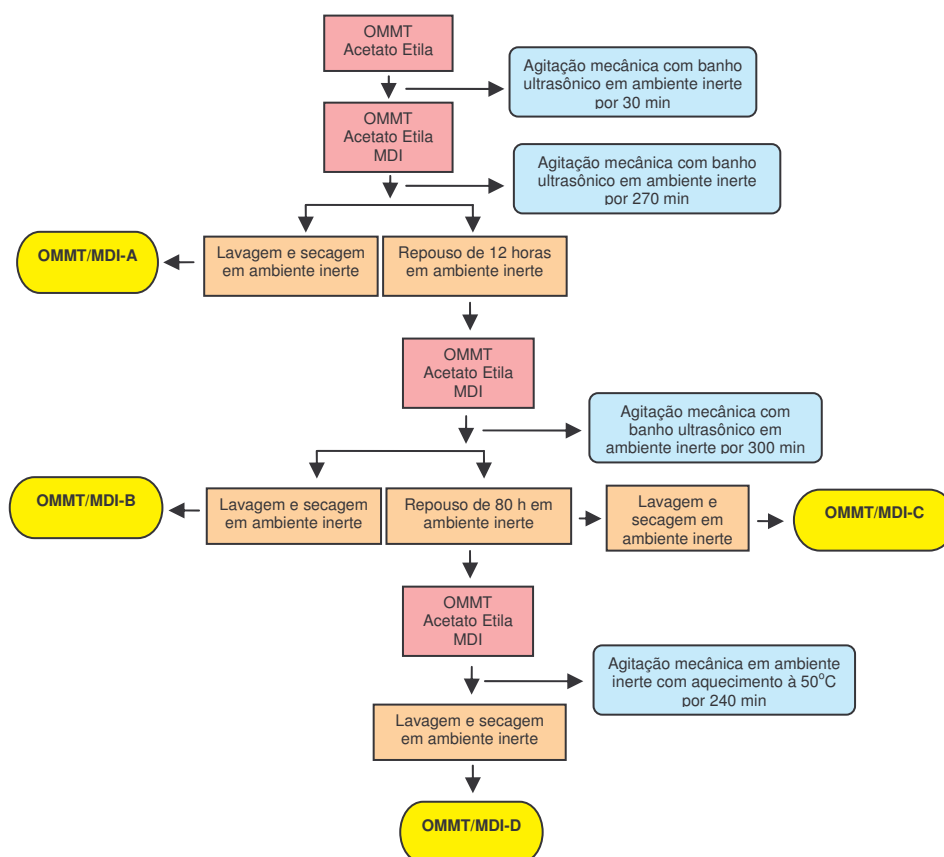


Figura 25: Fluxograma da preparação da OMMT grafitada com MDI.

## 5.2 Avaliação da reação de graftização do MDI na OMMT

A Figura 26 mostra os espectros de FTIR dos componentes utilizados na preparação dos adesivos de nanocompósitos de PU, ou seja da nanocarga, do diisocianato e do óleo de mamona (OM).

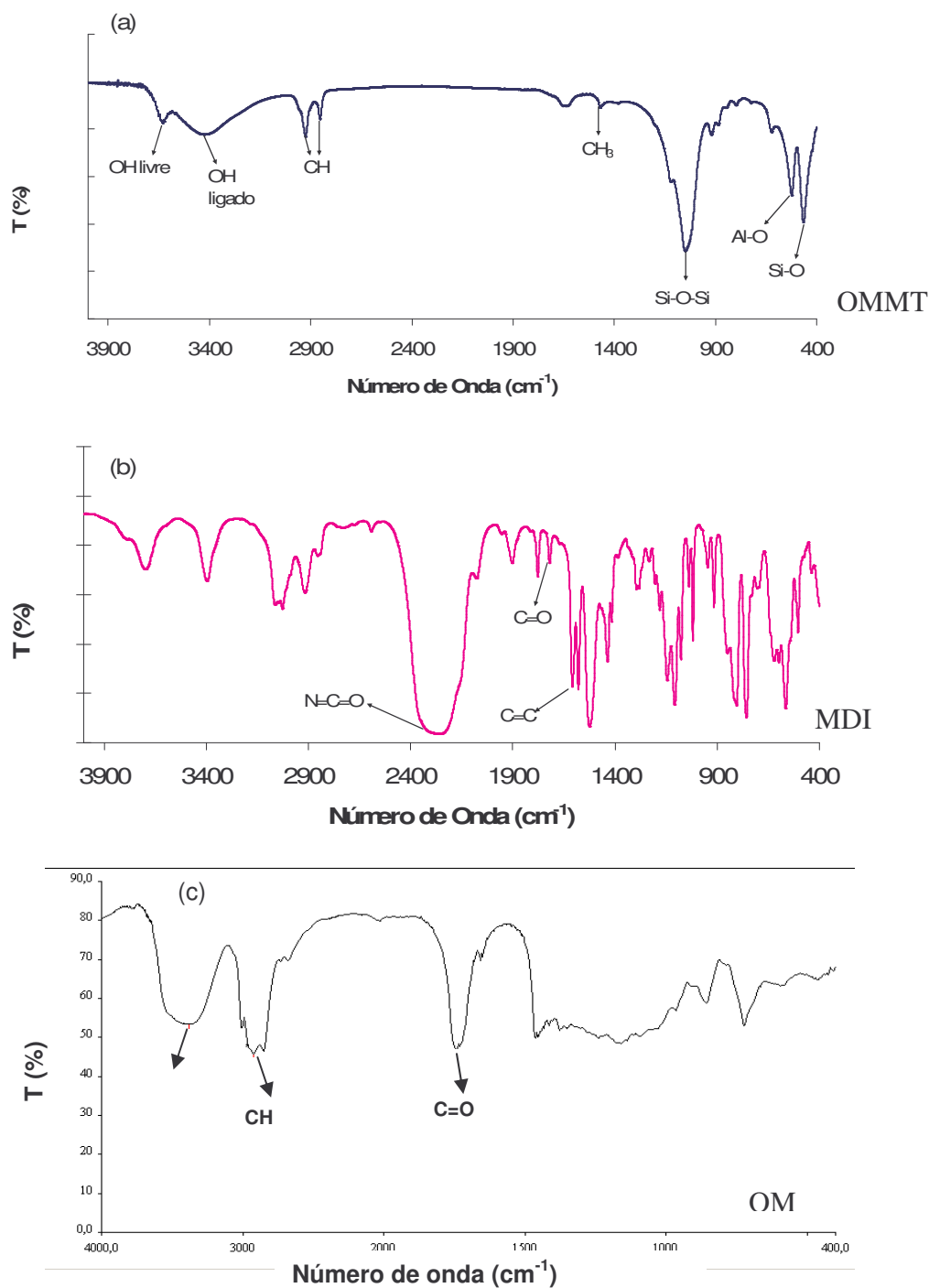


Figura 26: Espectros de FTIR da OMMT (a), MDI (b) e OM(c).

As bandas de absorção em aproximadamente 3621 e 3400 correspondem a vibração dos estiramentos das ligações O-H livre e pontes de hidrogênio (ligado), e as absorções em 2920 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento C-H simétrico e assimétrico. As absorções em 1470, 1040, 512 e 460  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem às vibrações de CH<sub>3</sub>, Si-O-Si, Al-O e Si-O, respectivamente, presentes no espectro de FTIR da OMMT<sup>63,64</sup> (Figura 26 a). As bandas de absorção características do MDI<sup>65</sup> (Figura 26 b) aparecem em 2270, 1725 e 1609  $\text{cm}^{-1}$  e correspondem aos estiramentos das ligações N=C=O, C=O e C=C do anel aromático, respectivamente. Conforme o espectro da Figura 26 (c) se observa as bandas de absorção características do óleo de mamona<sup>9,10,20,66</sup> em aproximadamente 3382, 2925 e 2854, e 1745  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes aos estiramentos dos grupos OH, C-H simétrico e assimétrico e C=O de éster, respectivamente.

A Tabela 5 contém as principais ligações e bandas de absorção relativas aos grupos funcionais, bem como os modos de deformação referentes ao óleo de mamona.

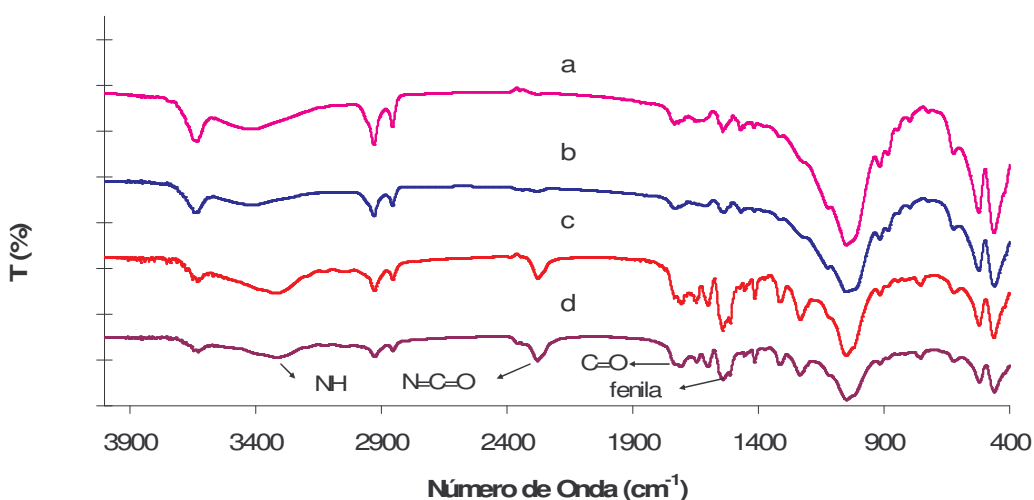
**Tabela 5: Principais bandas de absorção e modos vibracionais do óleo de mamona na região do infravermelho<sup>10</sup>**

Tipo de ligação	Grupo funcional	Modo vibracional	Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H	Hidroxila	Estiramento Axial	3200-3600
C-H alifático	Metil/metileno	Estiramento Axial	2925 e 2854
C=O	Éster	Estiramento Axial	1739
C-H	Metil	Deformação Axial	1453
C-O	Éster	Deformação Axial	1168
CH <sub>2</sub>	Metileno de cadeias longas	Deformação Axial	726

A Figura 27 mostra os espectros de FTIR das amostras OMMT/MDI-A, OMMT/MDI-B, OMMT/MDI-C e OMMT/MDI-D referentes às alíquotas retiradas durante a graftização da OMMT com MDI (Figura 25). O andamento da reação entre os grupos NCO do isocianato e OH da OMMT pode ser acompanhado pela variação do perfil das curvas e análise comparativa com os espectros das amostras de MMT com MDI puras (Figura 26).

Verifica-se que nos espectros das amostras OMMT/MDI-C e OMMT/MDI-D há um desaparecimento da banda de absorção em aproximadamente 3418  $\text{cm}^{-1}$ , devido à vibração axial da ligação –OH e o aparecimento da absorção em 3300  $\text{cm}^{-1}$ , relativo às vibrações de estiramento axial da ligação –NH<sup>13</sup>. Ocorre também a

formação das bandas de absorção em aproximadamente 2270 e 1708-1725  $\text{cm}^{-1}$  referentes às ligações N=C=O e C=O, respectivamente; e absorção em aproximadamente 1596, 1539 e 1509  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações de estiramento da fenila<sup>7,63</sup>. Uma análise qualitativa destes resultados indica que o MDI foi grafitizado nas camadas da nanoargila pela reação entre grupos hidroxila (-OH) do sal quaternário de amônio e os grupos isocianato (NCO) do MDI, com formação da estrutura química apresentada na Figura 24<sup>35</sup>.



**Figura 27:** Espectros de FTIR de amostras durante a reação de grafitização da OMMT com MDI OMMT/MDI-A (a), OMMT/MDI-B (b), OMMT/MDI-C (c) e OMMT/MDI-D (d).

O acompanhamento da reação entre os grupos NCO do MDI e os grupos OH da OMMT durante a mistura destes no Procedimento 2 – Amostra B sem solvente; segundo o fluxograma na Figura 20, pode ser feita através da análise comparativa dos espectros de FTIR das misturas B.1, B.2 e B.3 mostrados na Figura 28. Observa-se que o aumento do tempo e da temperatura de reação favoreceu a grafitização do MDI na OMMT, houve o desaparecimento dos grupos hidroxilas do sal quaternário de amônio da OMMT e o aparecimento de grupos NH.

A Figura 29 mostra os espectros de FTIR de dois adesivos nanocompósitos de PU preparados com a OMMT grafitizada com MDI, segundo fluxograma da Figura 20 e Rota 2 do Procedimento 2 (Figura 21). Pelos espectros se observa o desaparecimento das bandas de absorbância equivalentes ao grupo -OH e N=C=O, em torno de 3380 e 2270  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, e o aparecimento das bandas em aproximadamente 3430, 3340, 1595 e 760  $\text{cm}^{-1}$  correspondente aos estiramentos

dos grupos NH livre, NH ligado e NH oop (“out-of-plane”), respectivamente dos adesivos PU formados <sup>13,67,68</sup>.

A presença da OMMT graftizada no adesivo de PU pode ser evidenciada pelas bandas de absorção em aproximadamente 3627, 509 e 460  $\text{cm}^{-1}$ , referentes às ligações –OH livre, que também podem ser oriundas do OM, Al-O e Si-O, respectivamente.

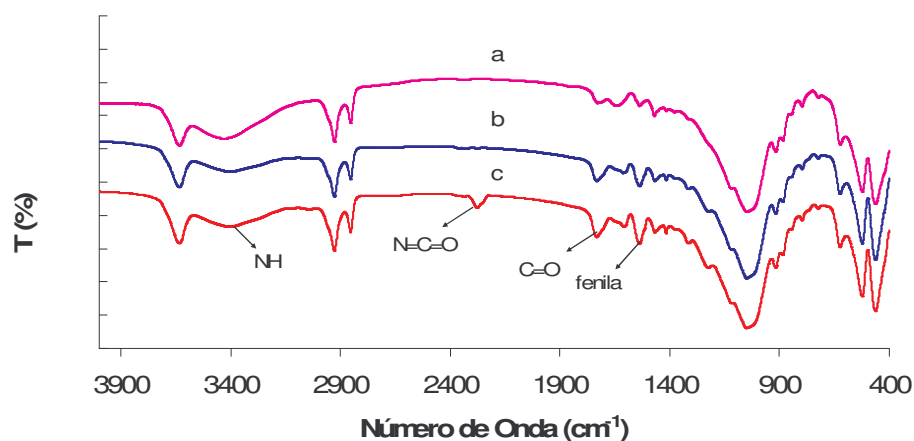


Figura 28: Espectros de FTIR das misturas B.1 (a), B.2 (b) e B.3 (c) do Procedimento 2.

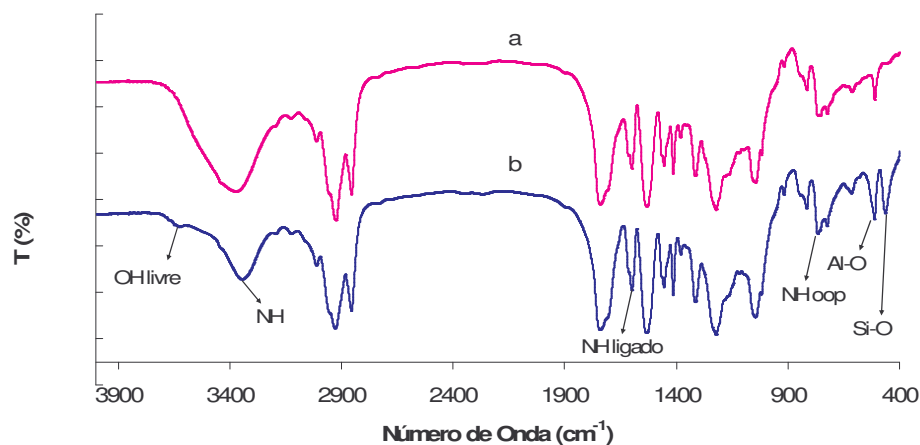


Figura 29: Espectros de FTIR dos adesivos PU puro - PU-SS (a) e nanocompósito de PU - PU/GOMMT5-SS (b).

A Tabela 6 mostra as atribuições do tipo de ligação referentes às bandas de absorção do adesivo de PU puro e daquele com a nanocarga (PU/OMMT) que contém as principais bandas de absorção <sup>64,69</sup>.

**Tabela 6: Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos adesivos PU puro e nanocompósito de PU (PU/OMMT)**

<b>Tipo de ligação</b>	<b>Absorção (cm<sup>-1</sup>)</b>
OH livre	3600
NH livre	3400
NH hidrogênio ligado	3300
CH <sub>2</sub> assimétrico	2925
CH <sub>2</sub> simétrico	2854
C=O livre	1725
C=O hidrogênio ligado	1712
Si-O-Si	1040
NH ligado	1595
NH oop	760
Al-O	512
Si-O	460

### **5.3 Efeito da graftização da OMMT no seu comportamento térmico**

A Figura 30 mostra as derivadas curvas da perda de massa de TGA das amostras da montmorilonita (Cloisite<sup>®</sup> 30B) e da montmorilonita graftizada com MDI (GOMMT-SS). As nanoargilas apresentaram comportamento térmico particular, sendo que a OMMT apresentou um pico de decomposição correspondente à perda de água residual entre 30 e 80°C com máximo em torno de 59°C, com perda de massa de aproximadamente 0,7%. As perdas de massas referentes à decomposição dos sais para esta argila ocorreram em duas etapas principais. Na primeira etapa, a perda foi de 8,8% entre 230 e 330°C e na segunda etapa a perda foi de 22,6% entre 300 e 500°C. Por outro lado, o primeiro pico de decomposição da GOMMT corresponde à perda de água e de solvente residual de aproximadamente 1,4% entre 50 e 100°C com máximo em torno de 80°C. As perdas referentes à decomposição dos sais ocorreram em três etapas. Na primeira etapa, a perda foi de 4,1% entre 210 e 260°C, na segunda foi de 12,4%, entre 300 e 380°C, que pode também ser devido à decomposição do MDI graftizado nas camadas da argila e na terceira de 10,3% entre 380 e 480°C. Além disso, a GOMMT apresentou mais dois picos de decomposição, no intervalo de aproximadamente 550-650°C onde ocorre a desidroxilação do aluminossilicato e no intervalo de aproximadamente 700-900°C atribuída à perda de sais remanescentes ou à produção de óxidos do resíduo carbonáceo formado após a decomposição dos íons butil amônio<sup>70,43</sup>.



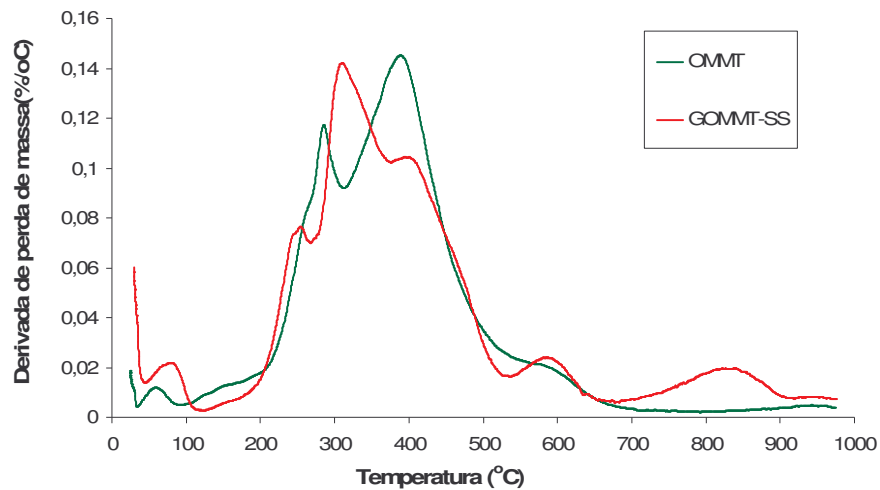


Figura 30: Termograma de TGA da OMMT e da GOMMT-SS.

#### 5.4 Avaliação da morfologia dos adesivos nanocompósitos de PU

A Figura 31 mostra os difratogramas de raios-X dos adesivos de PU preparados conforme o Procedimento 1, tratada inicialmente com óleo de mamona (Rota 1) ou MDI (Rota 2). Observa-se que todas as amostras apresentaram morfologia intercalada, ou seja, sem nenhuma esfoliação pois, todas as amostras apresentaram picos na região de ângulo  $2\theta$  em torno de  $4,0$ . A intensidade do pico no difratograma pode ser relacionada à quantidade da argila presente e aos diferentes arranjos <sup>40</sup>.

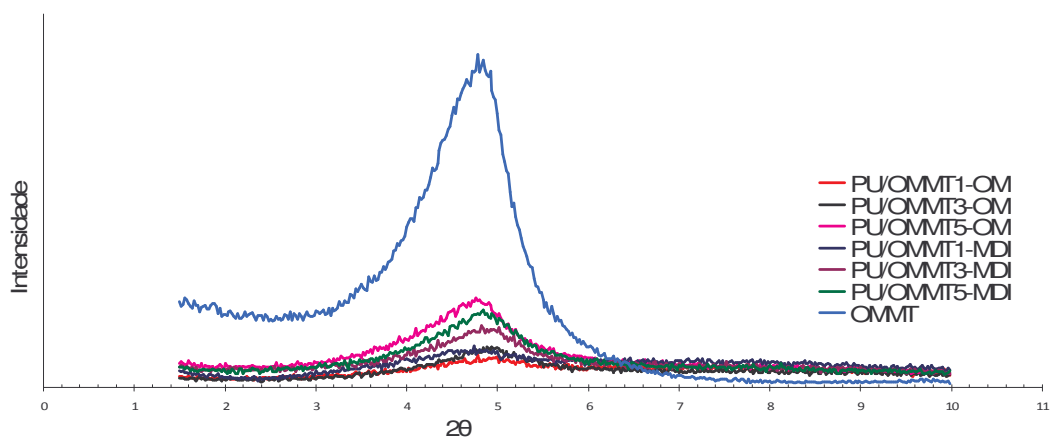


Figura 31: Difratogramas de raios-X da OMMT e adesivos nanocompósitos de PU preparados conforme o Procedimento 1.

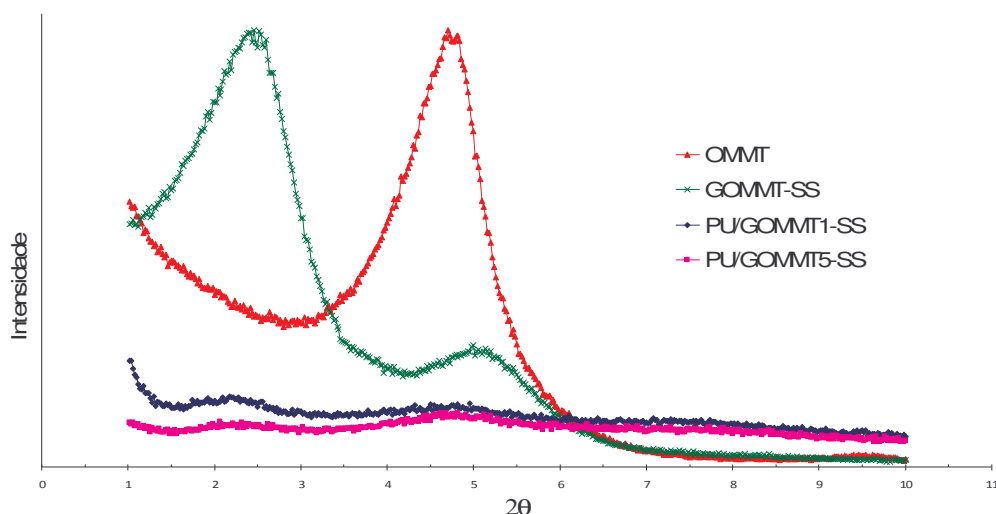
A Tabela 7 mostra os valores do ângulo  $2\theta$  e a distância entre camadas da OMMT isolada, e da OMMT nos adesivos nanocompósitos de PU. O elevado valor da distância  $d$  entre as camadas da argila é atribuído à modificação que a nanocarga sofre pela troca de cátions metálicos pequenos por cátions orgânicos maiores. O espaço de acoplamento intercamadas maior devido à natureza hidrofóbica dos cátions orgânicos auxilia no processo de intercalação da OMMT durante a mistura com o polímero. A possível reação dos grupos hidroxilas dos cátions alquilamônio com a matriz do polímero através dos grupos NCO pode também afetar a intercalação. O alargamento e o deslocamento do pico de difração para valores de  $2\theta$  inferiores indicaria uma perturbação no ordenamento das camadas da argila, o que sugerindo a ocorrência de certa intercalação do polímero nas camadas da argila<sup>8,71</sup>. As amostras com 1 % de nanocarga inchadas em óleo e MDI mostram picos em valores de  $2\theta = 4,92$  ( $d = 1,79$  nm) e  $4,88$  ( $d = 1,81$  nm), respectivamente, indicando uma intercalação em menor grau se comparado com os valores observados para as outras amostras com maior concentração de nanocarga<sup>5</sup>. Os resultados mostram que neste caso o teor de OMMT teve pequena influência no grau de dispersão e de intercalação no nanocompósito, pois quanto maior a concentração de OMMT, maior o grau de dispersão e intercalação da nanoargila na matriz do PU<sup>42, 49,72</sup>.

Comparando-se os difratogramas dos adesivos nanocompósitos de mesmo teor de OMMT verifica-se que a distância entre camadas é menor para as amostras inchadas em óleo de mamona, isto possivelmente pela maior interação entre grupos alquilamônio da OMMT e segmentos do polioli<sup>5,73</sup>.

**Tabela 7: Valores de  $2\theta$  e distância interplanar na nanoargila pura e nos adesivos nanocompósitos de PU preparados conforme Procedimento 1**

Adesivo	Ângulo $2\theta$	Distância $d$ (nm)
OMMT	4,82	1,83
PU/OMMT1-OM	4,92	1,79
PU/OMMT3-OM	4,88	1,81
PU/OMMT5-OM	4,79	1,84
PU/OMMT1-MDI	4,88	1,81
PU/OMMT3-MDI	4,86	1,82
PU/OMMT5-MDI	4,78	1,85

A Figura 32 mostra os difratogramas da OMMT pura, graftizada com MDI (GOMMT-SS) e dos adesivos nanocompósitos de PU preparadas segundo o Procedimento 2 (PU/GOMMT1-SS e PU/GOMMT5-SS). A Tabela 8 apresenta os valores do ângulo  $2\theta$  e a distância interplanar das camadas da nanoargila pura, graftizada e nos adesivos de PU.



**Figura 32: Difratogramas de raios-X da OMMT pura, graftizada (GOMMT-SS) e dos adesivos nanocompósitos preparados conforme o Procedimento 2 (PU/GOMMT1-SS e PU/GOMMT5-SS).**

O espaçamento intercamadas da GOMMT-SS foi maior que a da OMMT, indicando graftização do MDI na superfície das camadas de sílica. Os espaçamentos intercamadas dos adesivos nanocompósitos foram maiores que da argila graftizada, indicando que as cadeias de PU intercalaram as camadas de silicato, além disso, o espaçamento intercamadas da GOMMT no PU/GOMMT compósitos decresce com o aumento do conteúdo de GOMMT <sup>63</sup>.

Em estruturas esfoliadas, os picos de difração não são mais visíveis pelo espaçamento muito largo entre as camadas associado com a delaminação das camadas originais de sílica na matriz do polímero ou pela perda de ordem no nanocompósito <sup>74,44</sup>. Entretanto, ocasionalmente mais que um pico de dispersão é observado na faixa de  $2\theta$  padrão de DRX característica para a nanoargila; o aparecimento de dois picos difusos pode ser explicado pela intercalação parcial ou pela aglomeração devido a interação dos limites hidroxilados das camadas de silicato, enquanto que picos discretos de pequena intensidade podem ser explicados pela interferência que surge na relação entre camadas <sup>45,75</sup>.

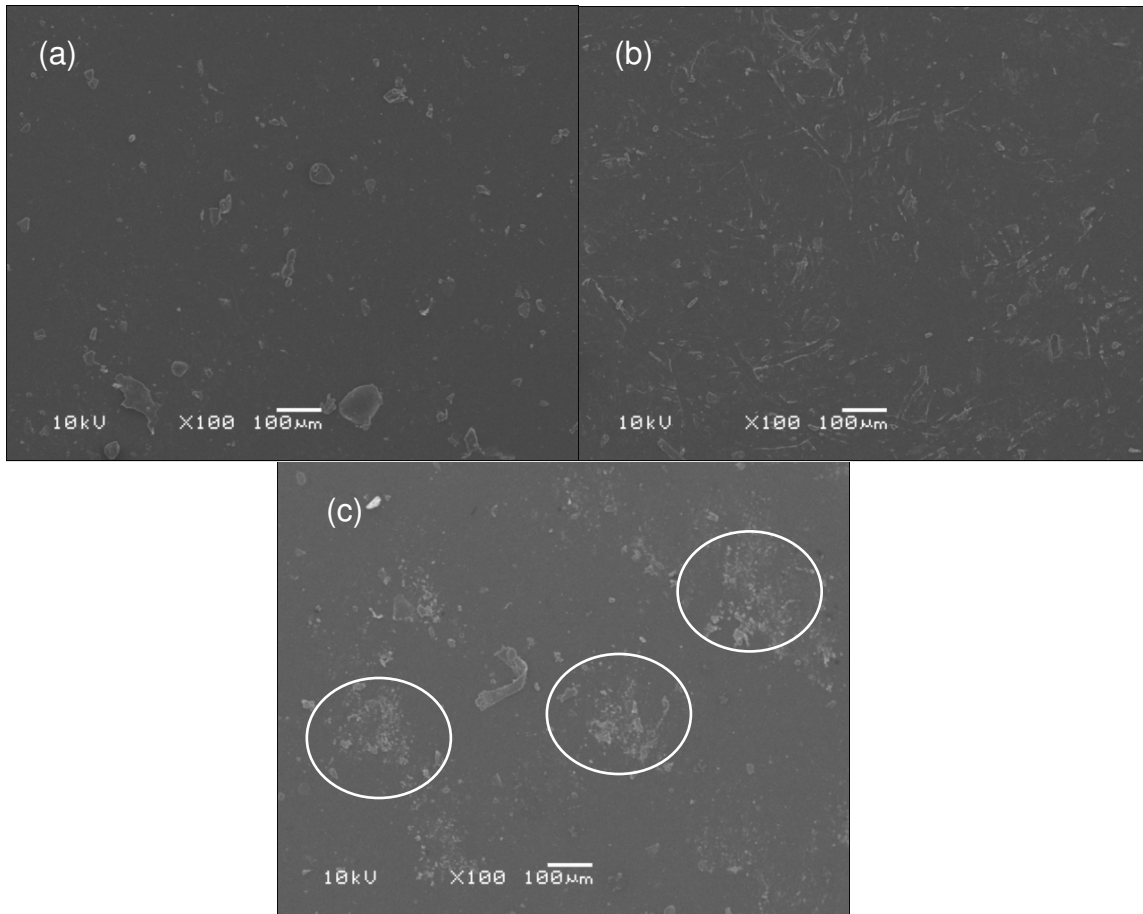
Com relação à configuração estrutural, quando se compara os perfis de distribuição na Figura 32 das amostras OMMT, GOMMT-SS, PU/GOMMT1-SS e PU/GOMMT5-SS o valor da distância interplanar da OMMT (1,83 nm) é menor que para a OMMT grafitizada (GOMMT-SS) e para os adesivos nanocompósitos de PU (PU/GOMMT1-SS e PU/GOMMT5-SS), sugerindo que o arranjo das ligações do surfactante modificador no espaço entre camadas da montmorilonita é diferenciado entre eles <sup>76</sup>.

**Tabela 8: Valores de  $2\theta$  e distância interplanar na nanoargila pura, grafitizada com MDI e nos adesivos nanocompósitos de PU preparados conforme Procedimento 2**

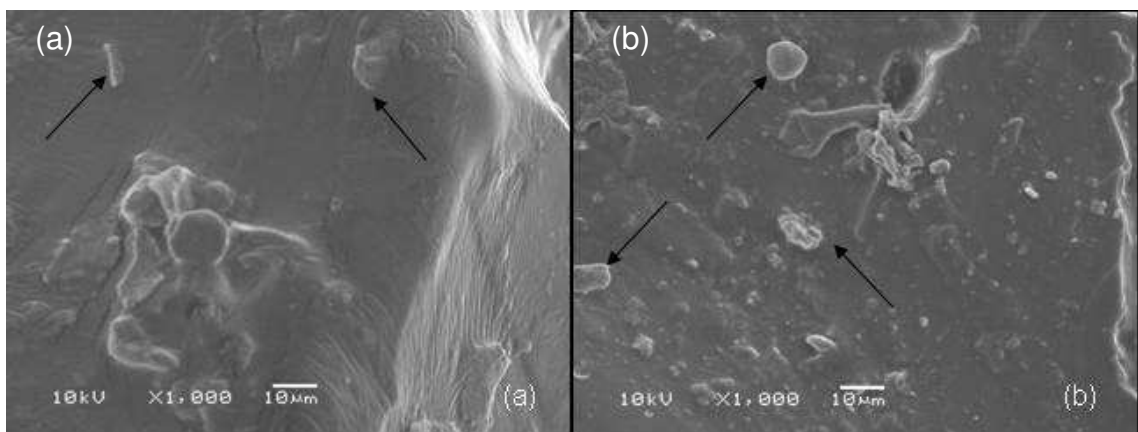
Adesivo	Ângulo $2\theta$	Distância d (nm)
OMMT	4,82	1,83
GOMMT-SS	2,46	3,59
PU/GOMMT1-SS	2,18	4,05
PU/GOMMT5-SS	2,36	3,74

A Figura 33 apresenta micrografias MEV dos adesivos nanocompósitos de PU com 1, 3 e 5% de OMMT e inchamento em MDI preparados conforme o Procedimento 1 (Rota 2). Pode-se observar que há partículas de argila com forma esféricas presentes em todas as amostras. Pode-se também observar a existência de domínios alongados na forma de fibras, e à medida que a concentração da OMMT aumenta na matriz polimérica, ocorre formação de agregados devidos ao método de preparação, a *polimerização in situ* <sup>77</sup>.

A Figura 34 mostra micrografias MEV obtidas na superfície de fratura dos adesivos nanocompósitos de PU com 1 e 5% de OMMT e inchamento em óleo preparados conforme o Procedimento 1 (Rota 1). É possível observar pequenos grânulos (assinalados com setas) presos à superfície do polímero. A presença destes granulados pode estar relacionada à baixa dispersão da nanoargila na matriz polimérica, devido à metodologia de preparação ser ineficiente. A separação de fases depende da natureza da interação interfacial, mas principalmente da extensão da força de interação entre os componentes a serem misturados, sendo mais importante a força de interação no todo do que em interações individuais, já que diferentes tipos de ligações podem se formar nestas interações <sup>78</sup>.

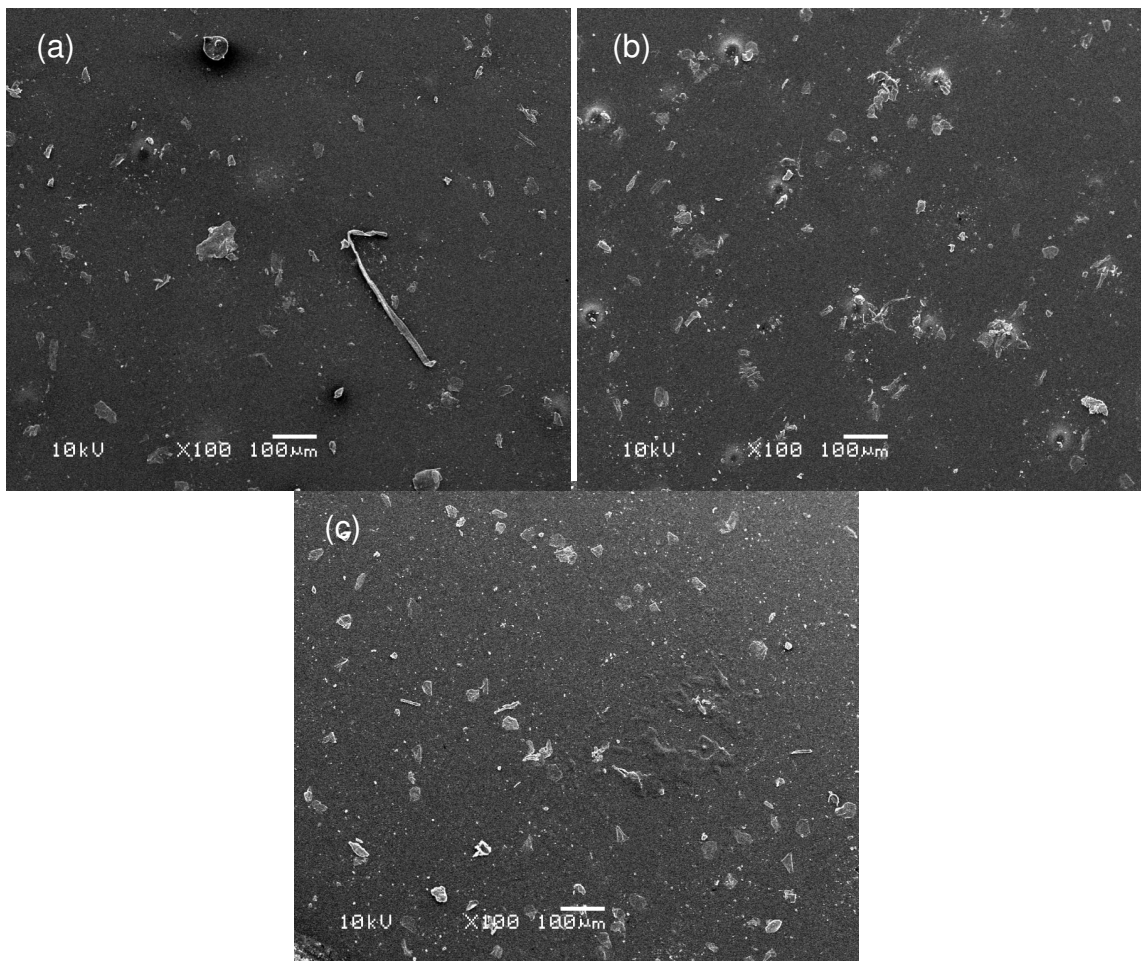


**Figura 33: Micrografias dos adesivos nanocompósitos de PU com 1% (a), 3% (b) e 5% de OMMT (c) Procedimento 1 (Rota 2).**



**Figura 34: Fotomicrografias das regiões de fratura do adesivo PU puro (a) e do nanocompósito de PU com 5% de OMMT (b) Procedimento 1 (Rota 1).**

A Figura 35 mostra fotomicrografias de MEV dos filmes dos adesivos nanocompósitos de PU com 1, 3 e 5% da nanocarga graftizada (GOMMT) obtidos no Procedimento 2 na Rota 2 (sem solvente).



**Figura 35: Fotomicrografias dos adesivos nanocompósitos de PU com 1% (a), 3% (b) e 5% GOMMT (c) Procedimento 2 (Rota 2).**

Pode-se observar que há partículas da argila de formas esféricas e outras alongadas em todas as amostras. Ao contrário do observado nas micrografias dos nanocompósitos preparados segundo o Procedimento 1, os adesivos preparados segundo o Procedimento 2 apresentaram morfologia mais uniforme quanto à distribuição da nanoargila na matriz, não havendo formação de agregados à medida que há aumento da concentração da GOMMT no PU. Microscopicamente o material é mais homogêneo, prevalecendo uma interação mais eficiente argila/polímero. A melhoria com relação à distribuição e interação da nanoargila dentro da matriz pode ser justificada pela alteração na metodologia de preparação das amostras desenvolvidas com o Procedimento 2.

## 5.5 Efeito da nanocarga na estabilidade térmica dos adesivos

Nas análises termogravimétricas, os adesivos obtidos e o adesivo comercial (Com 1) foram estáveis até temperaturas próximas a 250 °C, logo após iniciando a perder massa. Os adesivos de PU desenvolvidos apresentaram comportamento térmico similar, independentemente da formulação, com três perdas de massa entre 250 e 520 °C. Enquanto o adesivo comercial Com 1 apresentou sete perdas de massa entre 250 e 770 °C. As Figuras 36 e 37 mostram os termogramas de TGA do adesivo PU puro conforme o Procedimento 1 e do adesivo comercial Com 1, respectivamente.

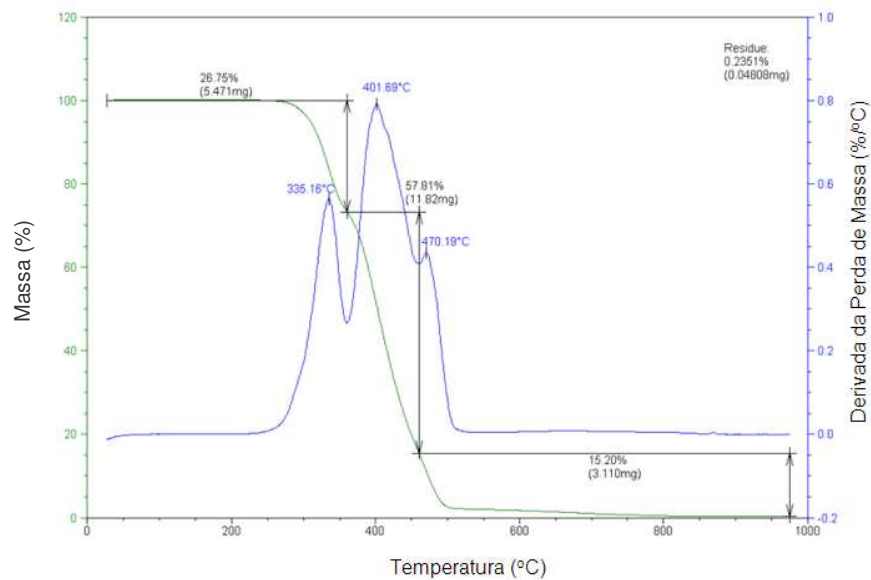


Figura 36: Termograma de TGA do adesivo PU puro conforme o Procedimento 1.

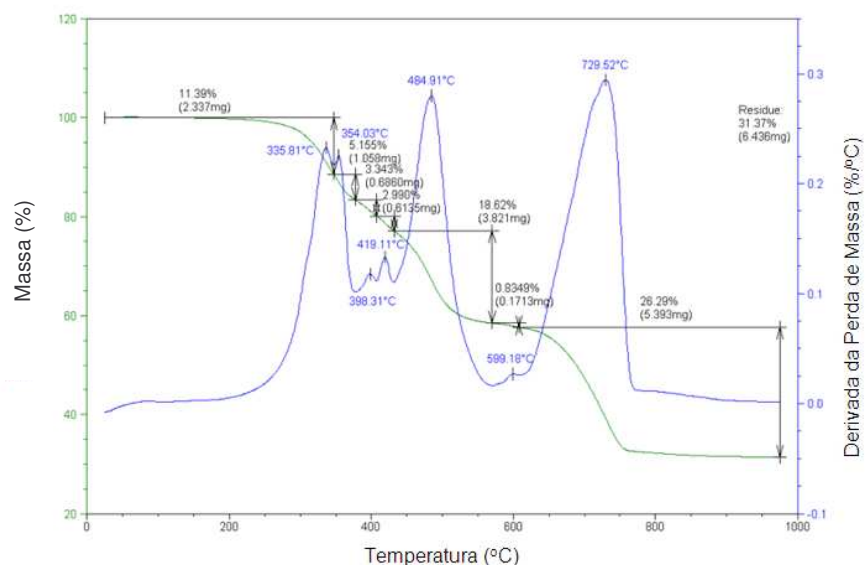


Figura 37: Termograma de TGA do adesivo comercial (Com 1).

Os perfis de decomposição estão de acordo com o observado para adesivos de poliuretano, sendo que no adesivo PU puro foram observados três estágios principais de degradação, sendo o primeiro em torno de 335°C, devido à perda de voláteis provenientes da quebra de ligações uretanas N-H e C-O, levando à formação de CO<sub>2</sub>, alcoóis, aminas, aldeídos, CO, entre outros; o segundo e o terceiro picos são atribuídos à degradação das cadeias do óleo de mamona, a 400 e 470°C respectivamente, relacionados à quebra das ligações C-C, C-O, C-H, C=C e C=O, as quais apresentam maior força de ligação, e a formação de CO<sub>2</sub>, aminas, CO e aldeídos <sup>7,9</sup>. No termograma do adesivo comercial Com 1, um resíduo de aproximadamente 31 % é obtido a 730°C, que pode ser atribuído à decomposição de CaCO<sub>3</sub> com perda de CO<sub>2</sub>. Na Tabela 9 encontram-se os valores de temperatura de decomposição inicial (Td<sub>i</sub>) e final (Td<sub>F</sub>), as temperaturas no máximo do pico da derivada da perda de massa (Td<sub>P</sub>) e os percentuais de perda de massa dos diferentes adesivos desenvolvidos em comparação ao adesivo comercial.

Comparando adesivos preparados conforme o Procedimento 1 com mesmo teor de OMMT e diferentes inchamentos, é possível observar que o percentual resíduo é em geral menor nos adesivos inchados em MDI (Rota 2). No inchamento prévio da OMMT com MDI as reações entre os grupos OH da nanoargila e os grupos NCO do MDI podem favorecer a degradação da OMMT, levando a uma menor quantidade de resíduo.

**Tabela 9: Temperaturas e perdas de massa dos adesivos de PU por TGA**

	Adesivo	Td <sub>i</sub> (°C)	Td <sub>P</sub> (°C)	Td <sub>F</sub> (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)				
	PU Com 1	220	336	385	730	770	19,9	22,4	26,3	31,4
Procedimento 1	PU puro	240	335	402	460	520	26,8	57,8	15,2	0,24
	PU/OMMT1-OM	230	337	414	468	525	28,0	56,7	14,4	0,90
	PU/OMMT3-OM	220	339	416	471	520	28,3	56,4	12,8	2,46
	PU/OMMT5-OM	225	337	410	469	525	28,0	56,7	11,4	3,83
	PU/OMMT1-MDI	230	337	415	469	525	28,4	56,1	15,3	0,16
	PU/OMMT3-MDI	220	338	413	467	520	28,0	56,6	13,0	2,48
	PU/OMMT5-MDI	225	336	409	468	525	28,0	56,5	12,1	3,38
Proced. 2	PU-CS	235	334	400	463	523	27,4	56,9	15,7	0,05
	PU/GOMMT5-CS	239	336	410	477	524	29,7	55,4	11,6	3,26
	PU-SS	234	332	398	462	520	28,4	57,9	15,6	0,09
	PU/GOMMT5-SS	234	334	406	475	521	28,8	56,1	11,5	3,65



Na Figura 38 são exibidos termogramas do adesivo PU puro e dos adesivos nanocompósitos preparados conforme o Procedimento 1. Pode-se observar que a adição da argila não causou alterações pronunciadas no perfil das curvas, em relação à curva do PU puro. O aumento da temperatura nos segundo e terceiro picos de perda de massa da série de adesivos nanocompósitos, quando comparados ao adesivo PU sem adição de carga, pode explicar, uma maior estabilidade térmica em função da presença da carga inorgânica na matriz de PU, pois esta pode dificultar a troca de calor para uma expansão rápida e limitar o avanço da degradação<sup>8,49</sup>. A presença da argila dentro da matriz polimérica dificulta a permeabilidade dos gases de decomposição para fora do material e a maior estabilidade da carga inorgânica e da sua interação com a matriz de PU podem justificar a pequena estabilidade térmica dos nanocompósitos<sup>79</sup>.

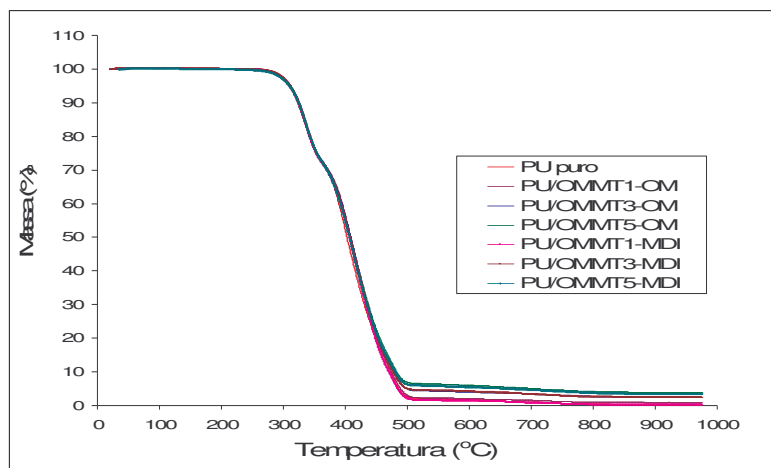


Figura 38: Termograma de TGA dos adesivos conforme o Procedimento 1.

Os termogramas dos adesivos PU-SS, PU/GOMMT5-SS, PU-CS e PU/GOMMT5-CS desenvolvidos conforme Procedimento 2 são mostrados na Figura 39. Quando comparados aos termogramas dos adesivos preparados conforme Procedimento 1 (Figura 38) observa-se que os perfis de degradação dos adesivos nanocompósitos do Procedimento 2 são um pouco mais abertos na região da terceira perda de massa. Isto pode ser devido a um possível aumento na interação argila/matriz resultante do Procedimento 2 para maiores quantidades de camadas de silicato de nanoargila melhor dispersas e esfoliadas<sup>46</sup>.

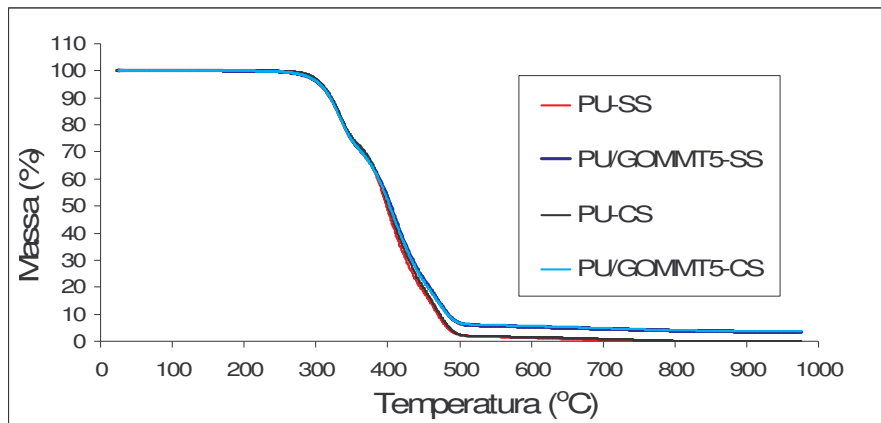


Figura 39: Termograma de TGA dos adesivos preparados conforme Procedimento 2.

### 5.6 Avaliação da cura dos adesivos e Transição vítrea

As Figuras 40 e 41 mostram as curvas exotérmicas de DSC das amostras do adesivo preparados conforme o Procedimento 1 e 2, respectivamente obtidas 10 minutos após a mistura dos componentes. Pelo perfil das curvas de DSC verifica-se que a cura do adesivo inicia logo após a mistura do polioli e do MDI, independente da ordem de adição da nanocarga e que o evento exotérmico relativo à cura apresentasse na forma de um pico largo com máximo em aproximadamente 100°C. Verificou-se que a presença da nanoargila não causou variação significativa no perfil da curva ou do pico exotérmico relativo à cura do adesivo. Esperava-se que com o esfoliamento ou intercalação das camadas de argila houvesse um confinamento das moléculas de PU entre as camadas da nanoargila tendendo a uma modificação da dinâmica dos segmentos das cadeias, que pode ser modificada em função do arranjo da nanoargila na matriz do adesivo <sup>8</sup>.

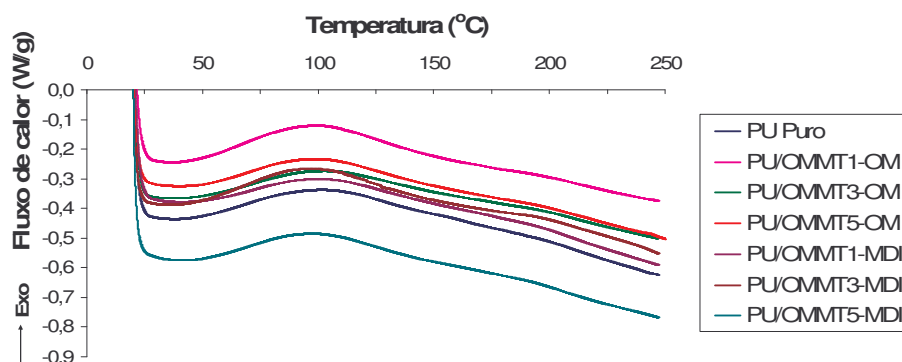


Figura 40: Curvas de DSC dos adesivos preparados conforme o Procedimento 1.

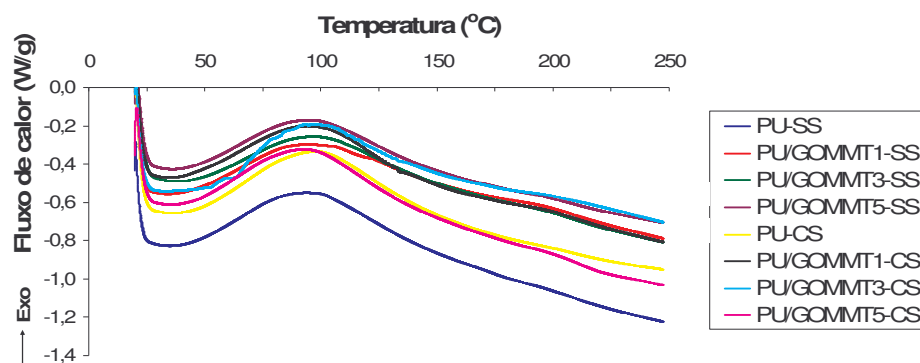


Figura 41: Curvas de DSC dos adesivos preparados conforme o Procedimento 2.

A Tabela 10 mostra a temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico ( $T_{max}$ ) e o calor de reação de cura ( $\Delta H_{cura}$ ) dos adesivos de PU. Pelo  $\Delta H_{cura}$  do adesivo se observa que há uma pequena influência da OMMT e da GOMMT na cura deste, já que o  $\Delta H_{cura}$  diminui com relação ao adesivo de PU sem as nanoargilas. Esta redução do  $\Delta H_{cura}$  pode estar relacionada a situação de que as camadas de argila provavelmente atuam como barreira física, limitando o transporte de gás à interface, influenciando então a cinética de reação de cura do adesivo. Este mecanismo de barreira proposto se baseia na redução da difusão do oxigênio na matriz polimérica e da saída dos gases voláteis degradados da amostra<sup>80</sup>.

Tabela 10: Temperatura máxima do intervalo ( $T_{max}$ ) e entalpia ( $\Delta H_{cura}$ ) da reação de cura dos adesivos de PU

	Adesivo	OMMT/GOMMT	$T_{max}$ (°C)	$\Delta H_{cura}$ (J/g total)
Procedimento 1	PU puro	---	101,5	37,8
	PU/OMMT1-OM	1% OMMT	99,3	35,6
	PU/OMMT3-OM	3% OMMT	101,0	30,9
	PU/OMMT5-OM	5% OMMT	99,3	28,3
	PU/OMMT1-MDI	1% OMMT	99,8	36,5
	PU/OMMT3-MDI	3% OMMT	95,5	34,6
	PU/OMMT5-MDI	5% OMMT	98,5	33,1
Procedimento 2	PU-CS	---	97,8	112,7
	PU/GOMMT1-CS	1% GOMMT	94,0	95,8
	PU/GOMMT3-CS	3% GOMMT	98,6	92,4
	PU/GOMMT5-CS	5% GOMMT	93,3	89,7
	PU-SS	---	93,4	91,3
	PU/GOMMT1-SS	1% GOMMT	93,5	85,5
	PU/GOMMT3-SS	3% GOMMT	97,4	81,8
PU/GOMMT5-SS	5% GOMMT	94,4	78,9	

A Figura 42 mostra comparativamente os termogramas de DSC dos adesivos de PU sem e com 5% de OMMT, inchada no óleo de mamona (PU/OMMT5-OM) e no diisocianato (PU/OMMT5-MDI), após 10 dias de preparação segundo o procedimento 1. Observa-se que houve um leve deslocamento da curva de DSC dos adesivos inchados inicialmente no MDI para temperaturas inferiores. O adesivo preparado com menor quantidade de diisocianato em relação à quantidade de grupos OH do polioliol, leva a uma menor densidade de reticulação e o adesivo torna-se mais flexível e, conseqüentemente o valor determinado por DSC da  $T_g$  do adesivo diminui<sup>81</sup>.

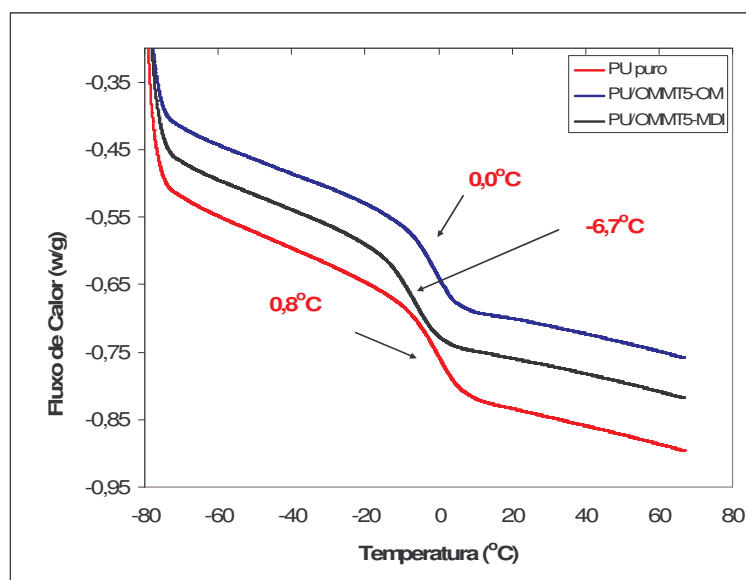


Figura 42: Curvas de DSC dos adesivos preparados conforme Procedimento 1.

A Figura 43 mostra os termogramas de DSC dos adesivos PU preparados conforme Procedimento 2 sem e com GOMMT, com solvente após 10 dias. Observa-se que houve um deslocamento da curva de DSC do adesivo com 5% de GOMMT (PU/GOMMT5-CS) para temperaturas superiores quando comparado ao adesivo sem nanoargila. O aumento da  $T_g$  de 0,8 para 3,2°C indica que provavelmente neste caso as camadas de argila esfoliada foram homogêneas e graftadas dentro do polímero, e conseqüentemente a interação entre os grupos reativos da superfície da camada e do polímero foi aumentada, decrescendo assim a mobilidade das cadeias como um todo<sup>46</sup>.

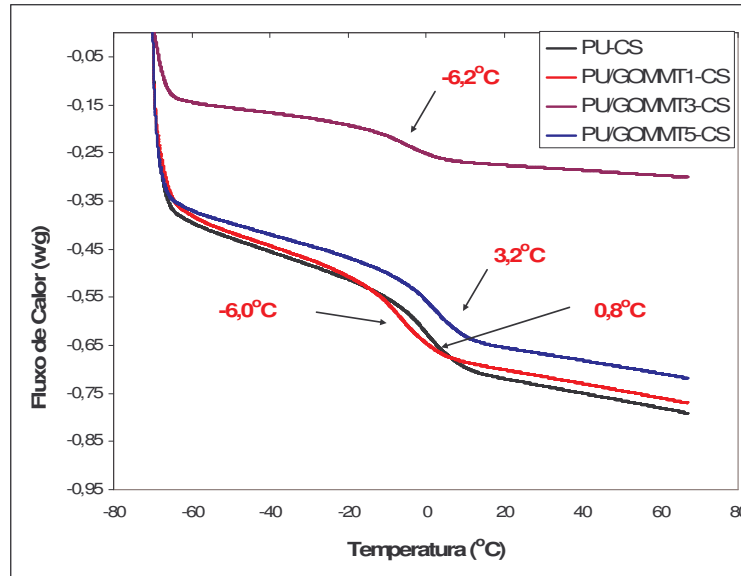


Figura 43: Curvas de DSC dos adesivos preparados conforme Procedimento 2.

A Tabela 11 mostra os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos adesivos obtidos por DSC, sendo que para os adesivos PU sem argila esta foi em torno de 0,8°C. Os adesivos do Procedimento 1 (PU/OMMT) obtidos através da rota 2 e os adesivos do Procedimento 2 (PU/GOMMT) obtidos também pela rota 2 apresentaram valores de  $T_g$  inferiores aos obtidos através das respectivas rotas 1.

Tabela 11: Valores de  $T_g$  dos adesivos determinados por DSC

	Adesivo	OMMT/GOMMT	$T_g$ (°C)
Procedimento 1	PU Puro	---	0,8
	PU/OMMT1-OM	1% OMMT	0,8
	PU/OMMT3-OM	3% OMMT	0,7
	PU/OMMT5-OM	5% OMMT	0,0
	PU/OMMT1-MDI	1% OMMT	-2,0
	PU/OMMT3-MDI	3% OMMT	-5,1
	PU/OMMT5-MDI	5% OMMT	-6,7
Procedimento 2	PU-CS	---	0,8
	PU/GOMMT1-CS	1% GOMMT	-6,0
	PU/GOMMT3-CS	3% GOMMT	-6,2
	PU/GOMMT5-CS	5% GOMMT	3,2
	PU-SS	---	0,8
	PU/GOMMT1-SS	1% GOMMT	-3,5
	PU/GOMMT3-SS	3% GOMMT	-1,2
PU/GOMMT5-SS	5% GOMMT	-0,6	

A diminuição da  $T_g$  pode ser atribuída ao confinamento das moléculas do PU entre as camadas da nanoargila dificultando a reticulação das cadeias, com conseqüente aumento da mobilidade de segmentos das cadeias do PU. A  $T_g$  pode sofrer influencia de fatores tais como dispersão e arranjo da argila na matriz do polímero, natureza do modificador orgânico e teor de argila intercalada no nanocompósito <sup>8</sup>.

### 5.7 Avaliação do tempo de *tack-free* dos adesivos de PU

Os valores de tempo de *tack-free* dos adesivos preparados sem e com nanoargila são mostrados na Tabela 12 e a variação relativa entre estes pode ser visualizada na Figura 44.

**Tabela 12: Valores do tempo de *tack-free* dos adesivos PU obtidos segundo o Procedimento 1**

Reação	Tempo <i>tack-free</i> (h)
PU puro	7,0
PU/OMMT1-OM	5,5
PU/OMMT3-OM	5,0
PU/OMMT5-OM	4,5
PU/OMMT1-MDI	5,5
PU/OMMT3-MDI	5,0
PU/OMMT5-MDI	4,5

Observa-se que há uma diminuição do tempo de *tack-free* com o aumento da concentração da OMMT no adesivo de PU. O aumento do percentual de OMMT de 1 a 5% reduz em aproximadamente 36% o tempo de *tack-free* em relação ao do adesivo puro. Não há variação do tempo de *tack-free* dos adesivos quando comparados as formas de inchamento. Baseado em considerações de Voyutskii <sup>82</sup>, verifica-se que a adesão dos adesivos é reduzida com a introdução de cargas devido à absorção de macromoléculas na superfície das partículas da nanocarga e decréscimo da difusibilidade destas. Além de que a presença de partículas no adesivo diminui a área de contato da porção molecular do adesivo com o substrato. Segundo Kajtna e Sebenik <sup>83</sup>, a pegajosidade (*tack*) do adesivo depende principalmente da massa molar do polímero e da quantidade da fase solúvel do adesivo. Ambos os fatores influenciam a área interfacial e molhabilidade entre o adesivo e o substrato e por tanto o *tack*.

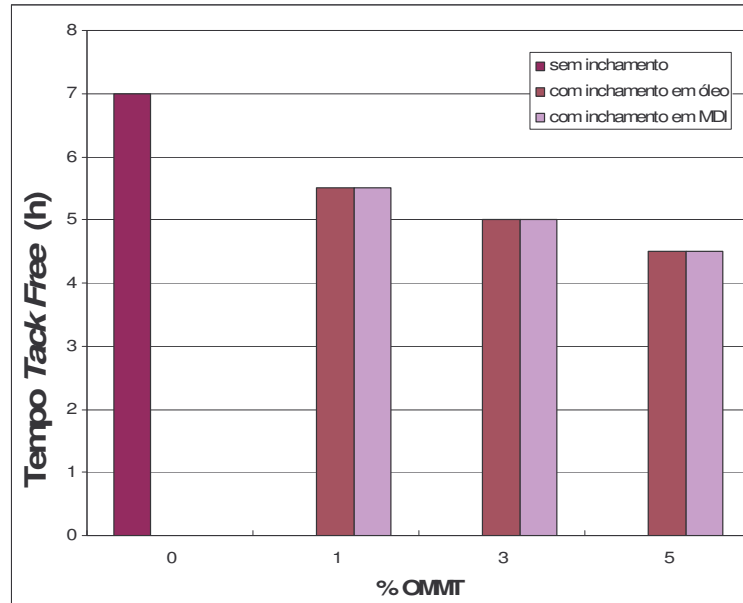


Figura 44: Tempo de *tack-free* dos adesivos de PU em função do teor de OMMT e método de preparação.

### 5.8 Avaliação das propriedades de tensão e dinâmico-mecânica dos adesivos

O resultados do ensaio de tensão-deformação realizado no DMA à temperatura ambiente ( $\pm 25^{\circ}\text{C}$ ) nos filmes dos adesivos de PU preparados conforme Procedimento 1 e duas concentrações de OMMT, podem ser vistos na Figura 45. Os adesivos nanocompósitos tiveram resultados superiores de tensão para uma mesma deformação quando comparados ao adesivo PU puro, indicando que as camadas de silicato atuam como reforço no material polimérico, similar a fibras dentro de um polímero <sup>64</sup>. Considerando a forma de inchamento, nas mesmas proporções de OMMT, pode-se perceber que os adesivos com inchamento em MDI mostraram perfis de tensão superiores, sugerindo que a interação das camadas de silicato com a matriz polimérica foi mais forte no adesivo com inchamento inicial em MDI. Além disso, comparando-se as deformações máximas de cada amostra, vê-se que à medida que se aumenta a quantidade de OMMT as deformações decrescem, provavelmente como consequência do desenvolvimento de agregados de partículas de organoargila a nível microscópico <sup>5,8</sup>.

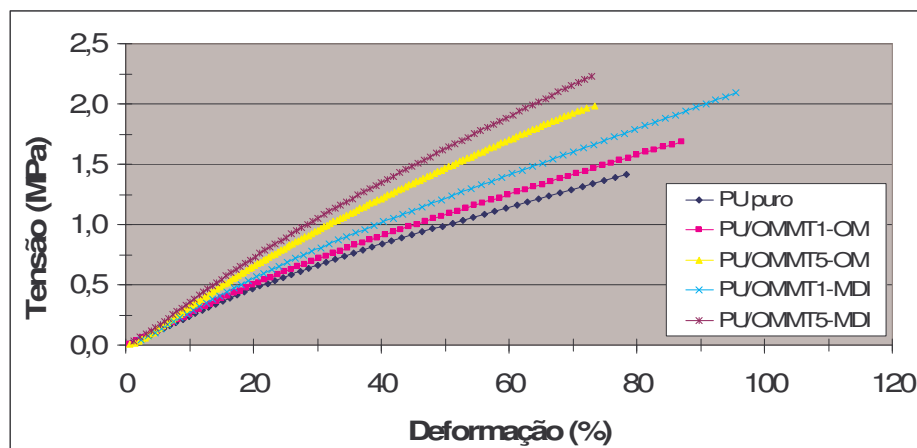


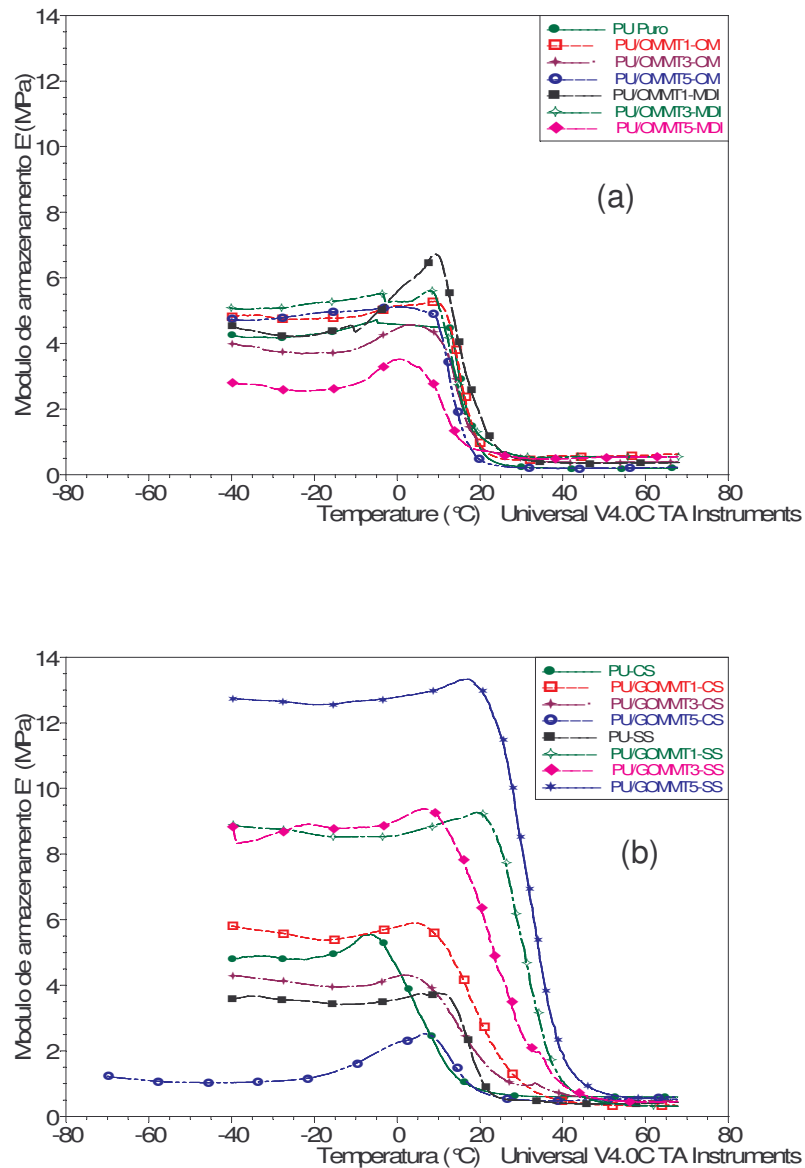
Figura 45: Curvas de tensão x deformação dos adesivos preparados conforme Procedimento 1.

A Figura 46 mostra a variação de módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para os adesivos preparados conforme os Procedimentos 1 e 2, respectivamente. Há um contínuo decréscimo no módulo de armazenamento com o aumento da temperatura devido à ruptura das interações físicas entre as cadeias<sup>84</sup>. A temperatura na qual começa o declínio do módulo corresponde à transição vítrea dos nanocompósitos<sup>16</sup>.

Nos adesivos referentes ao Procedimento 1, a argila modificada adicionada ao polímero em geral não provocou variação significativas no módulo de armazenamento indicando que a intercalação nos nanocompósitos não influenciou fortemente as propriedades elásticas da matriz<sup>44</sup>. A amostra de adesivo com 5% de OMMT e inchamento em MDI teve um decréscimo mais evidenciado de módulo na região abaixo da  $T_g$  quando comparada às outras amostras, porém acima da  $T_g$  houve um incremento. Este incremento no módulo para nanocompósitos polímero/argila é em geral devido ao mecanismo de reforço das partículas de argila junto com a não restrição da mobilidade do segmento de interface orgânica-inorgânica<sup>16</sup>.

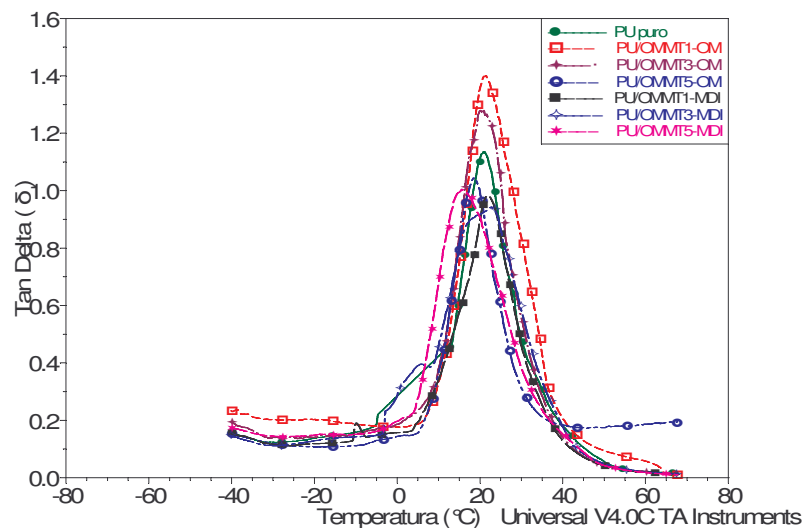
Nos adesivos referentes ao Procedimento 2, o comportamento viscoelástico sofreu significativa alteração com o acréscimo de argila na matriz. Em geral, à medida que aumentou o teor de argila no nanocompósito houve aumento no módulo de armazenamento nos adesivos sem solvente; isto é devido ao reforço mecânico resultante da forte interação e boa dispersão entre o PU e a GOMMT, confirmando que o processo de preparação dos adesivos do Procedimento 2 foi mais eficiente quanto à compatibilização partícula/matriz dos nanocompósitos<sup>8</sup>.





**Figura 46: Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos adesivos obtidos pelos Procedimento 1 (a) e Procedimento 2 (b) em função da temperatura.**

A Figura 47 mostra a variação de Tan delta ( $\delta$ ) em função da temperatura para os adesivos preparados no Procedimento 1 e para o PU puro. Constata-se que as  $T_g$ 's (pico da curva) em geral não mostraram significativas diferenças, com exceção da amostra de adesivo PU/OMMT5-MDI. O adesivo PU puro teve um pico de Tan delta em 20,8°C, mais alto do que do adesivo PU/OMMT5-MDI (15,4°C).



**Figura 47: Termograma de DMA da variação da Tan delta ( $\delta$ ) dos adesivos, Procedimento 1, em função da temperatura.**

Os picos de Tan delta dos nanocompósitos são mais baixos que os dos adesivos sem argila correspondentes. Este comportamento pode ser devido à intercalação das cadeias do polímero dentro das galerias das camadas da argila, o que leva a uma restrição da mobilidade dos segmentos do polímero próximo à interface. A variação de Tan delta para os adesivos preparados conforme o Procedimento 2, com e sem solvente foi mais significativa como pode ser visto na Figura 48.

A formação de ligações uretana entre os grupos isocianato e os grupos hidroxila leva a uma forte interação com a superfície do silicato pela formação de pontes de hidrogênio. A argila é algumas vezes aglomerada na matriz do polímero e como resultado, o comprimento das partículas aumenta consideravelmente<sup>45</sup>. Isto resulta em um incremento da  $T_g$  à medida que a proporção de argila aumenta.

A Tabela 13 que mostra os valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ), tan delta máximo e de  $T_g$  (obtida dos picos das curvas de tan delta versus temperatura) dos adesivos preparados conforme Procedimento 2. Os valores de  $T_g$  obtidos por DMA são superiores aos valores determinados por DSC, como pode ser visto na Tabela 11, o que se deve ao tipo de técnica empregada.

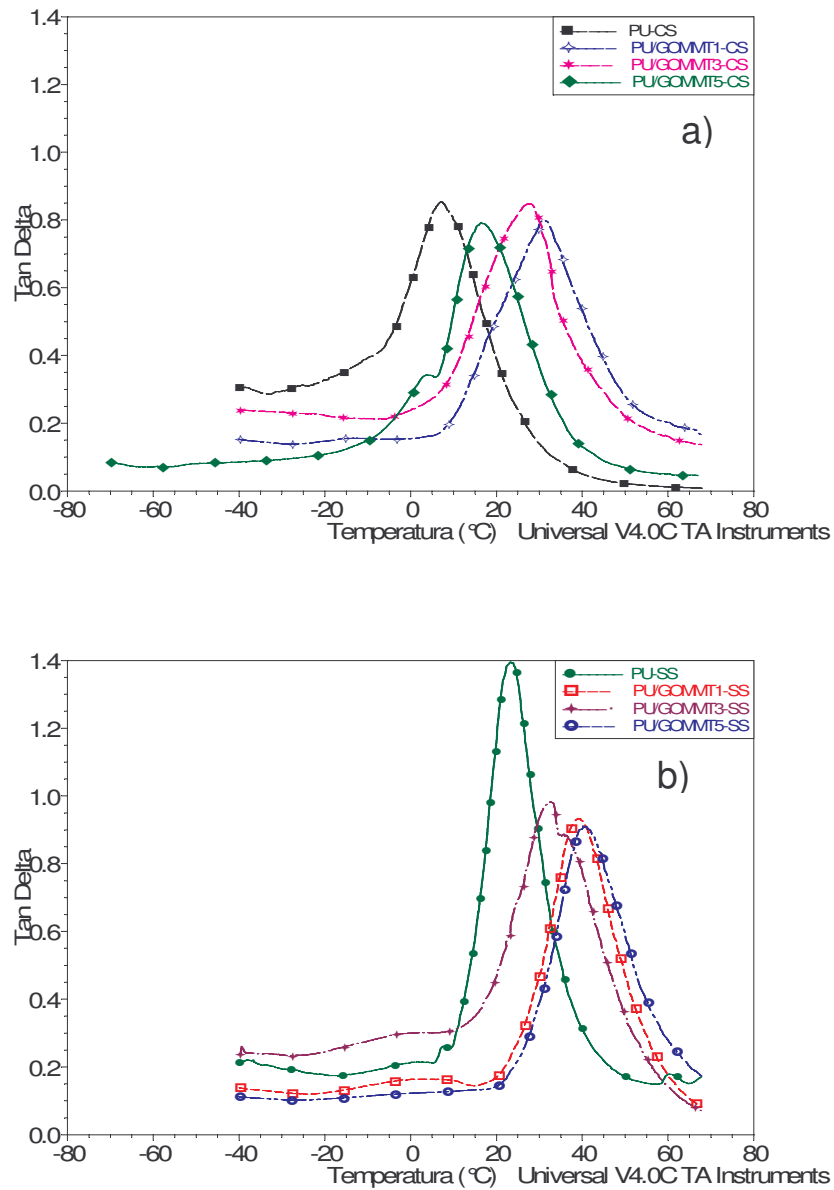


Figura 48: Termograma de DMA da variação da Tan delta ( $\delta$ ) dos adesivos, Procedimento 2, com solvente (a) e sem solvente (b), em função da temperatura.

Tabela 13: Módulo de armazenamento ( $E'$ ) à 10°C, Tan Delta  $_{\text{máx}}$  e T $_g$  dos adesivos de PU obtidos segundo o Procedimento 2

	Adesivo	GOMMT (%)	T $_g$ (°C)	Tan Delta $_{\text{máx}}$	E' (MPa)
Procedimento 2	PU-CS	---	6,8	0,85	1,95
	PU/GOMMT1-CS	1% GOMMT	30,9	0,80	5,45
	PU/GOMMT3-CS	3% GOMMT	27,2	0,84	3,65
	PU/GOMMT5-CS	5% GOMMT	16,5	0,79	2,26
	PU-SS	---	23,4	1,39	3,76
	PU/GOMMT1-SS	1% GOMMT	39,1	0,93	8,92
	PU/GOMMT3-SS	3% GOMMT	32,2	0,98	9,10
	PU/GOMMT5-SS	5% GOMMT	40,3	0,91	13,04

## **5.9 Avaliação da resistência mecânica dos adesivos nanocompósitos**

### **5.9.1 Resistência ao cisalhamento**

O poder de adesão dos adesivos preparados conforme Procedimento 1 e dos adesivos comerciais foi avaliado em substrato de madeira. Os resultados de tensão de cisalhamento estão mostrados na Tabela 14 e na Figura 49.

Observa-se que a tensão de cisalhamento nos primeiros 7 dias de cura em geral aumenta com o aumento de OMMT na matriz, no entanto, para alguns adesivos à medida que o tempo de cura vai aumentando as tensões de cisalhamento vão decrescendo independente do teor de OMMT.

Os cátions orgânicos das argilas organicamente modificadas baixam a energia superficial das camadas de sílica e aumentam a distância basal entre camadas. Isto melhora a molhabilidade, o inchamento, a miscibilidade entre as camadas de silicato e o polímero e a esfoliação do aluminosilicato na matriz do polímero. Adicionalmente, os cátions orgânicos podem conter vários grupos funcionais que reagem com o polímero para melhorar a adesão entre a fase inorgânica e a matriz <sup>27</sup>.

As cargas tendem a reforçar a resistência física na linha de colagem adequadamente curada. Quando a área de colagem sofre um tensionamento do tipo trativo ou compressivo inicia uma fratura nesta área. A fratura tende a se propagar porque a tensão começa concentrada com um ponto de trinca e as reticulações da resina tendem a ser quebradas quando curadas. Quando uma pequena rachadura se propaga e encontra uma partícula de carga, a tensão então é redistribuída sobre um maior volume do material, que efetivamente retarda a propagação da trinca e dispersa a tensão em rachaduras vicinais <sup>85</sup>. O fato que algumas amostras mostraram redução da tensão de cisalhamento com o passar do tempo de cura poderia ser explicado pela formação de agregados de nanocargas com o aumento das reticulações na matriz devido ao excesso de grupos NCO que reagem com umidade do ar e grupamentos uretano <sup>9</sup>.

**Tabela 14: Resistência ao cisalhamento dos adesivos de PU (Procedimento 1) e dos adesivos comerciais Com 1 e Com 2**

Reação	Massa média de adesivo (mg)	Tempo de cura (dias)	Tensão de cisalhamento (MPa)
PU puro	0,45	7	1,01 ( $\pm$ 0,32)
	0,52	14	1,30 ( $\pm$ 0,20)
	0,47	21	1,56 ( $\pm$ 0,17)
PU/OMMT1-OM	0,48	7	1,33 ( $\pm$ 0,24)
	0,51	14	1,27 ( $\pm$ 0,42)
	0,49	21	1,42 ( $\pm$ 0,20)
PU/OMMT3-OM	0,51	7	1,37 ( $\pm$ 0,28)
	0,53	14	1,52 ( $\pm$ 0,25)
	0,55	21	1,98 ( $\pm$ 0,25)
PU/OMMT5-OM	0,52	7	1,79 ( $\pm$ 0,56)
	0,49	14	1,67 ( $\pm$ 0,52)
	0,47	21	1,66 ( $\pm$ 0,16)
PU/OMMT1-MDI	0,50	7	1,03 ( $\pm$ 0,19)
	0,48	14	1,19 ( $\pm$ 0,29)
	0,52	21	1,39 ( $\pm$ 0,15)
PU/OMMT3-MDI	0,53	7	1,48 ( $\pm$ 0,50)
	0,47	14	1,70 ( $\pm$ 0,21)
	0,49	21	1,65 ( $\pm$ 0,30)
PU/OMMT5-MDI	0,51	7	2,01 ( $\pm$ 0,35)
	0,52	14	1,69 ( $\pm$ 0,25)
	0,55	21	1,68 ( $\pm$ 0,09)
Com 1	0,47	7	2,24 ( $\pm$ 0,75)
	0,50	14	3,73 ( $\pm$ 0,63)
	0,50	21	4,08 ( $\pm$ 0,57)
Com 2	0,49	7	3,63 ( $\pm$ 0,03)
	0,51	14	3,66 ( $\pm$ 0,23)
	0,48	21	5,55 ( $\pm$ 0,36)

O adesivo PU puro e os adesivos nanocompósitos tiveram performance inferior aos adesivos comerciais Com 1 e Com 2. Os comerciais mostraram melhora significativa na tensão de cisalhamento após a terceira semana do teste, sendo que Com 2 mostrou um melhor desempenho.

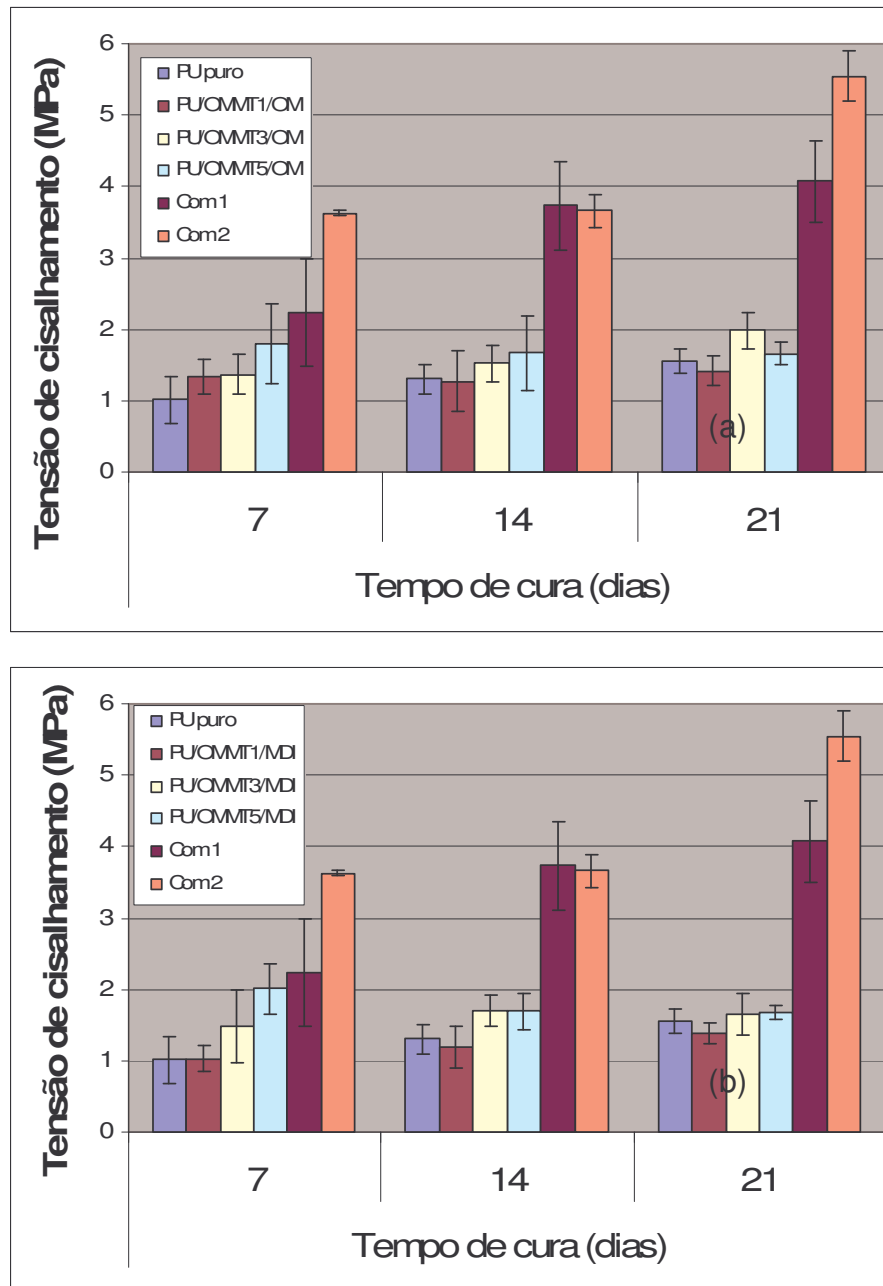
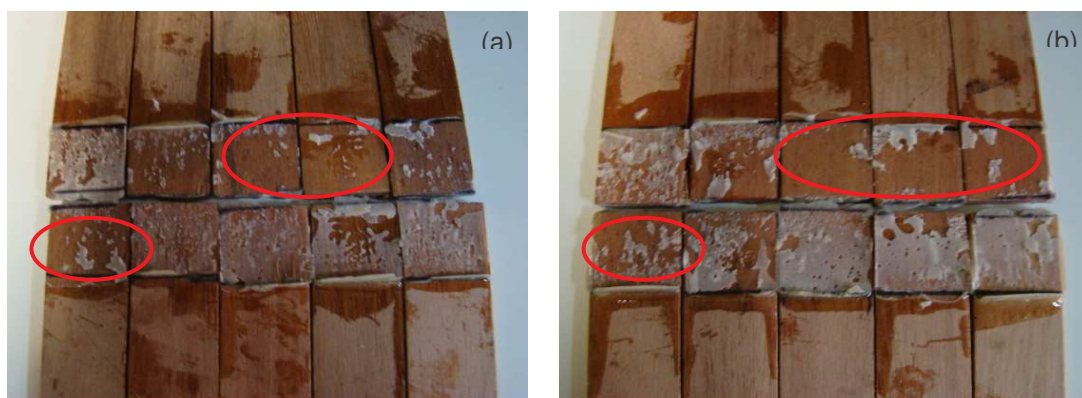


Figura 49: Variação da resistência ao cisalhamento em função do tempo de cura dos adesivos de PU com inchaço em óleo (a) e inchaço em MDI (b).

Os adesivos nanocompósitos PU/OMMT5-OM e PU/OMMT5-MDI tiveram decréscimo na tensão de cisalhamento nas segunda e terceira semanas de teste após a colagem. Este decréscimo pode ser atribuído à distribuição inadequada da camada de adesivo nos corpos de prova testados, como pode ser observado nas regiões destacadas nas Figuras 50 a e b, respectivamente, que mostram os corpos de prova do ensaio de cisalhamento após 14 dias.

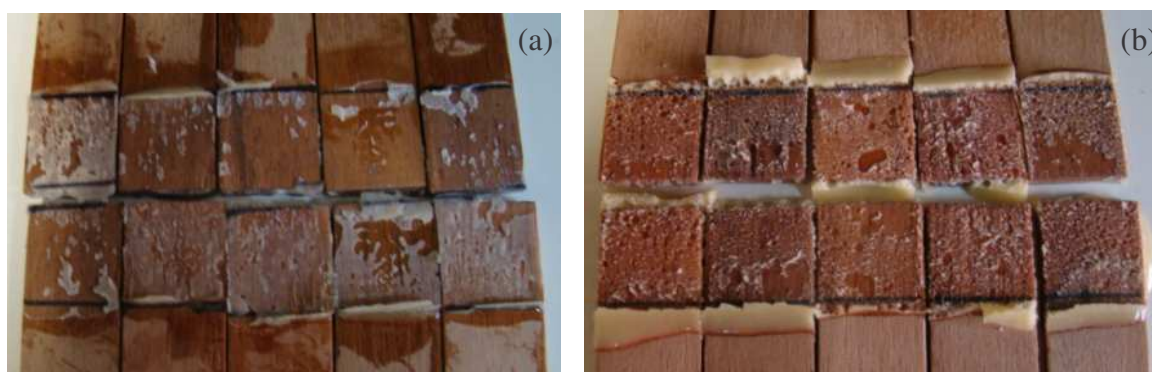


**Figura 50: Fotografia dos corpos de prova colados com os adesivos PU/OMMT5-OM (a) e PU/OMMT5-MDI (b), após teste de cisalhamento em 14 dias de cura.**

### 5.9.2 Avaliação dos tipos de fratura dos adesivos

Pela análise dos corpos de prova após mecânico de cisalhamento é possível identificar o tipo de fratura ocorrido no adesivo. Na falha adesiva, todo o adesivo aplicado ao substrato permanece em uma das superfícies, indicando que a ruptura ocorreu na interface adesivo-substrato. A falha coesiva ocorre quando a separação acontece na camada de adesivo, de modo que este permanece na superfície de ambos os substratos após a separação <sup>17,20</sup>.

Nos corpos de prova de madeira de todos os adesivos ensaiados, é possível verificar tanto falhas adesivas como coesivas, independente da concentração de OMMT ou da forma de inchamento do adesivo. As Figuras 51 a e b ilustram falhas adesivas e coesivas de alguns corpos de prova ensaiados, respectivamente; a formulação do adesivo não mostrou influenciar diretamente o tipo de falha sofrida pelo adesivo nos ensaios de resistência ao cisalhamento.



**Figura 51: Fotografia de corpos de prova após ensaio de cisalhamento: falhas adesivas (a) e falhas coesivas (b).**

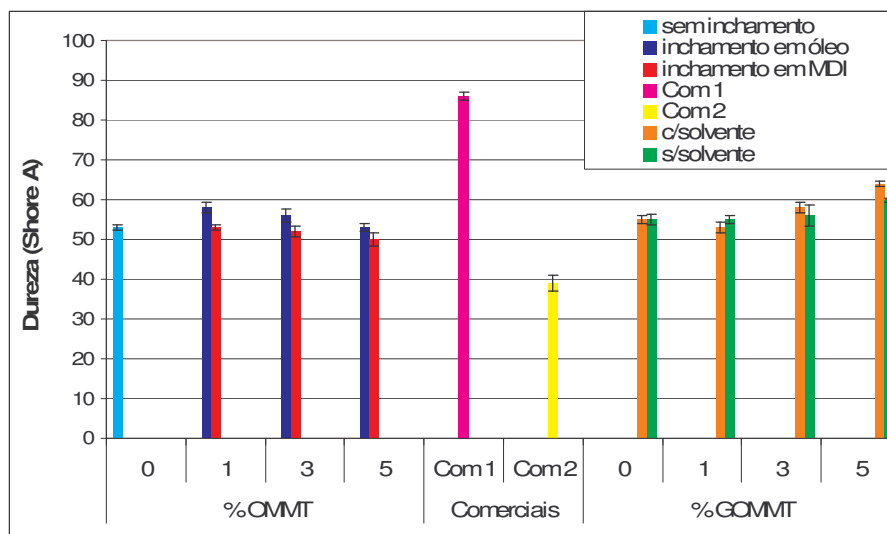
### 5.9.3 Dureza dos adesivos

Os valores de dureza Shore A dos adesivos de PU preparados segundo os procedimentos 1 e 2 após 7 dias de cura, e dos adesivos comerciais de referência estão apresentados na Tabela 15. Por outro lado, a Figura 52 mostra a variação de dureza dos adesivos preparados segundo o procedimento 2 em função do tipo de inchamento e do percentual de OMMT e GOMMT.

**Tabela 15: Dureza Shore A dos adesivos de PU após 7 dias de cura**

	Reação	Inchamento	Dureza Shore A
Procedimento 1	PU puro	---	53 ( $\pm 0,7$ )
	PU/OMMT1-OM	óleo	58 ( $\pm 1,3$ )
	PU/OMMT3-OM	óleo	56 ( $\pm 1,8$ )
	PU/OMMT5-OM	óleo	53 ( $\pm 1,1$ )
	PU/OMMT1-MDI	MDI	53 ( $\pm 0,8$ )
	PU/OMMT3-MDI	MDI	52 ( $\pm 1,3$ )
	PU/OMMT5-MDI	MDI	50 ( $\pm 1,7$ )
Procedimento 2	PU-CS	---	55 ( $\pm 1,1$ )
	PU/GOMMT1-CS	---	53 ( $\pm 1,4$ )
	PU/GOMMT3-CS	---	58 ( $\pm 1,3$ )
	PU/GOMMT5-CS	---	64 ( $\pm 0,7$ )
	PU-SS	---	55 ( $\pm 1,2$ )
	PU/GOMMT1-SS	MDI	55 ( $\pm 1,1$ )
	PU/GOMMT3-SS	MDI	56 ( $\pm 2,6$ )
PU/GOMMT5-SS	MDI	60 ( $\pm 0,5$ )	
	Com 1*		86 ( $\pm 1,1$ )
	Com 2*		39 ( $\pm 2,0$ )

\*Amostra com presença de muitas irregularidades.



**Figura 52: Dureza dos adesivos de PU em função do percentual de OMMT e da forma de inchamento após 7 dias da cura.**



Os adesivos nanocompósitos desenvolvidos conforme o Procedimento 1, com inchamento em MDI e em OM em geral aumentaram a dureza quando comparados ao adesivo PU puro. Porém, com o aumento do percentual de OMMT, a dureza diminuiu, sendo que os adesivos com inchamento inicial em MDI mostraram resultados menores quando comparados aos inchados em OM nas mesmas proporções de OMMT. A montmorilonita modificada com agentes de inchamento reativos contendo de um a três grupos hidroxila pode reagir com os grupos isocianato do pré-polímero de PU de forma a estender os comprimentos de cadeia; flexibilizando levemente a matriz polimérica <sup>86</sup>. Quando se compara os valores de dureza dos adesivos preparados conforme o Procedimento 2, verifica-se que a dureza aumenta à medida que a quantidade de argila na composição é aumentada. A presença de argila orgânica proporciona um *crosslink* físico no polímero, isto é favorece as ligações cruzadas; assim um incremento no teor de argila causa um maior *crosslink* físico e conseqüentemente maior dureza no material <sup>72</sup>. Reações secundárias de grupos isocianatos residuais com a umidade do ar e com grupamentos uréia e uretano levam à formação de biuretos e alofanatos <sup>81</sup>, contribuindo para o aumento da dureza pelo maior número de ligações cruzadas.

#### 5.9.4 Resistência a tração

Os ensaios de tração foram realizados nos adesivos preparados conforme o Procedimento 1 e Procedimento 2, após 7 dias de cura dos mesmos. As Figuras 53 e 54 mostram a variação da tensão de ruptura, módulo de elasticidade e deformação na ruptura dos adesivos preparados segundo os procedimentos 1 e 2, respectivamente, em função do percentual de OMMT e GOMMT. É possível observar que há um aumento dos valores de tensão e do módulo do adesivo com o aumento do teor de OMMT e GOMMT. O aumento destas propriedades nos adesivos nanocompósitos está diretamente relacionado com a dispersão/esfoliação/intercalação das camadas da nanoargila na matriz polimérica. As propriedades de polímeros com a inclusão de partículas inorgânicas resultam de uma interação complexa, interações estas interfaciais, da ordem de grandeza da área interfacial e da distribuição das distâncias entre as partículas da nanocarga, sendo que os dois últimos fatores dependem da dispersão.

Também foi possível visualizar uma pequena variação da deformação em relação às mesmas variáveis; verificando-se que o alongamento na ruptura foi uma propriedade bastante sensível as mudanças na morfologia do adesivo e ao estado da interface. Um melhoramento do módulo está associado ao efeito reforçante da nanoargila. Os valores obtidos para tensão, deformação e módulo de elasticidade de todos os adesivos se encontram na Tabela 16. A tensão dos adesivos nanocompósitos desenvolvidos no Procedimento 2 com GOMMT é mais alta que a dos adesivos nanocompósitos desenvolvidos no Procedimento 1 com OMMT, devido às ligações químicas entre as camadas de silicato da GOMMT com a matriz do PU

63.

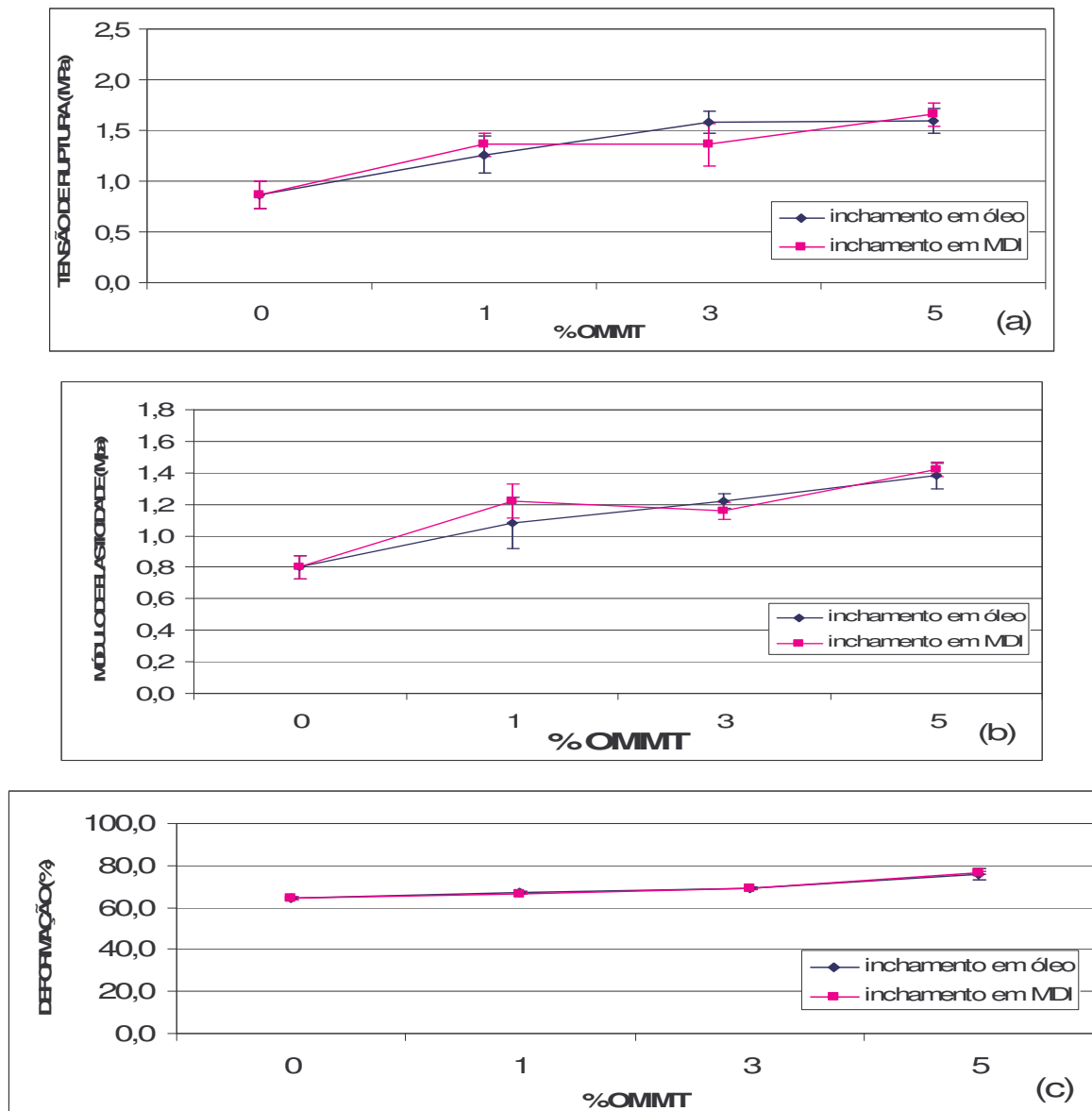


Figura 53: Tensão de ruptura (a), módulo de elasticidade (b) e deformação na ruptura (c) em função do percentual de OMMT e da forma de inchamento.

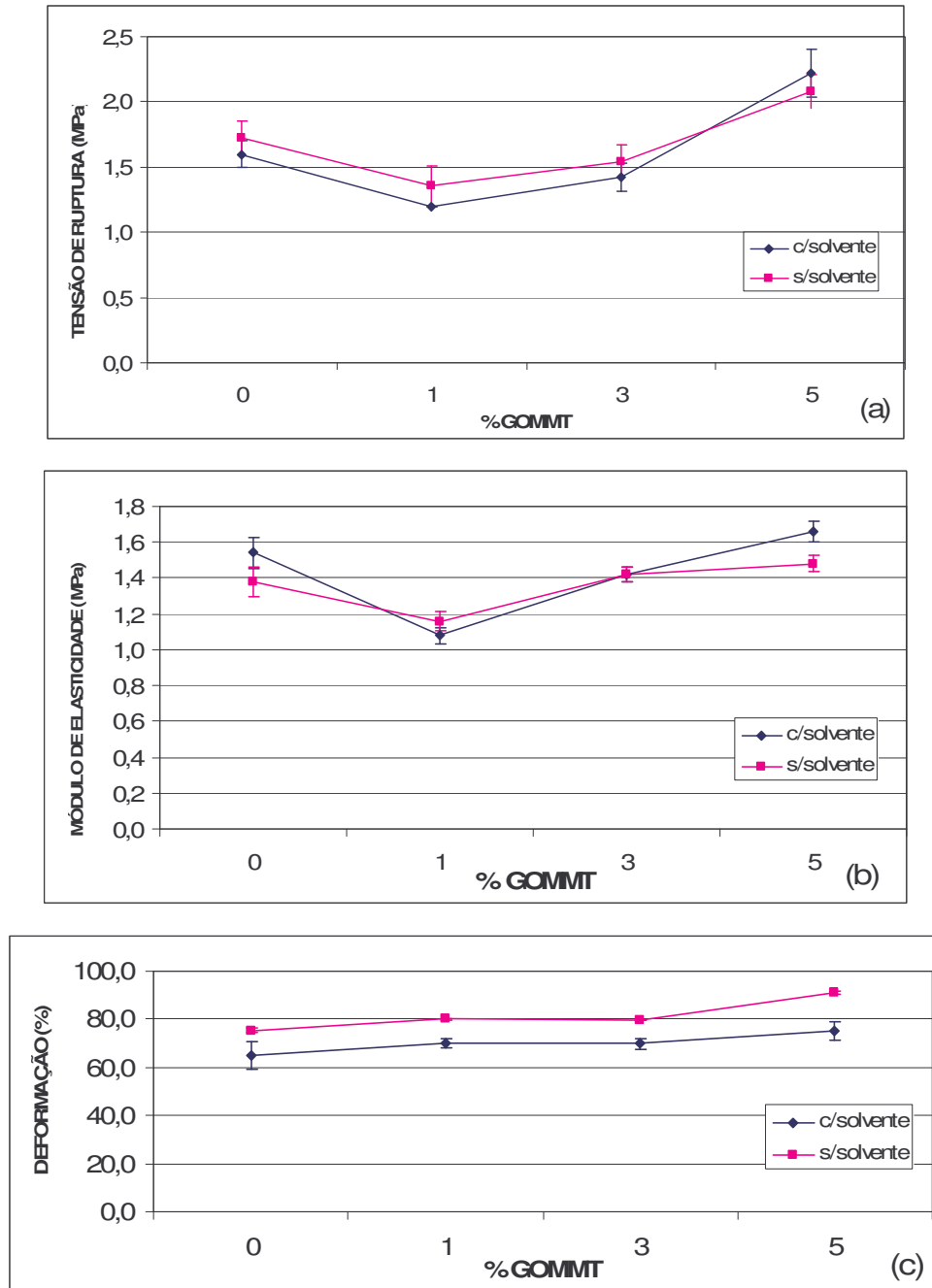


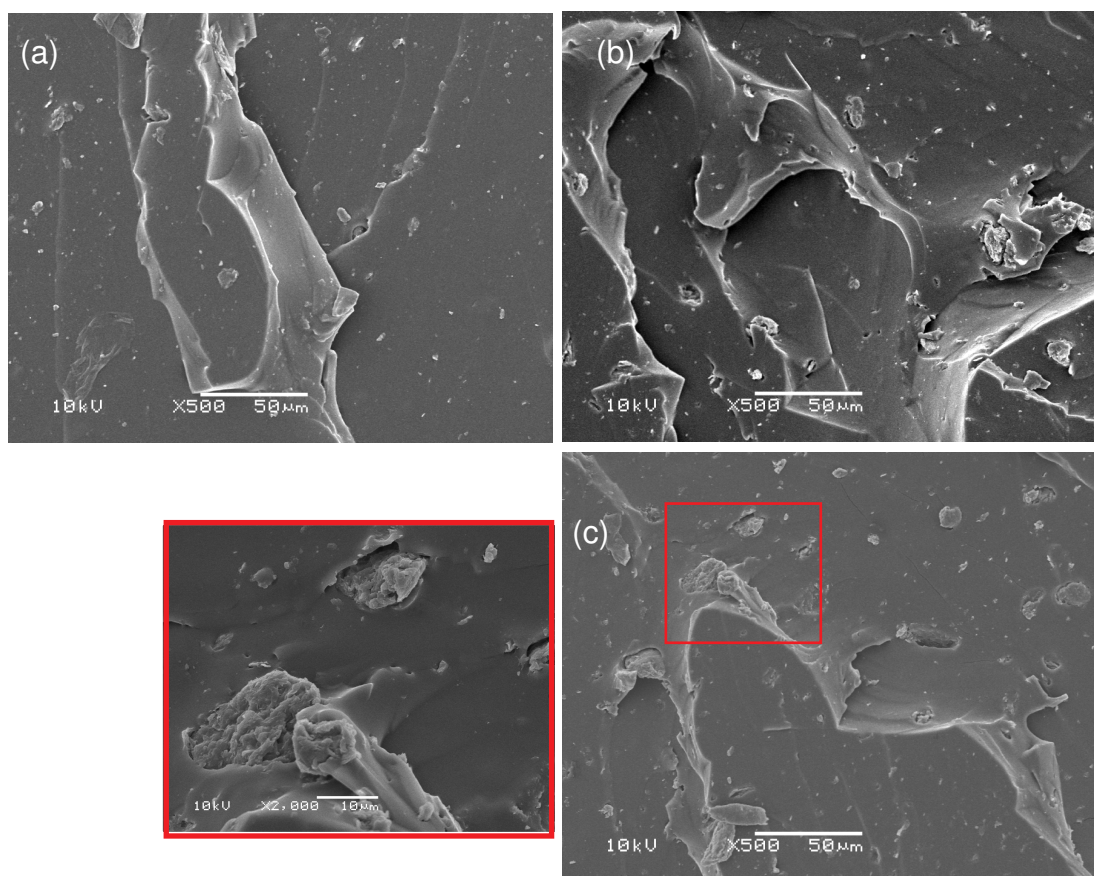
Figura 54: Tensão de ruptura (a), módulo de elasticidade (b) e deformação na ruptura (c) dos adesivos de PU em função do percentual de GOMMT com e sem solvente.

A Figura 55 mostra micrografias de MEV da superfície de fratura dos adesivos nanocompósitos preparados conforme o Procedimento 2. Pode ser observado que houve uma distribuição mais uniforme da nanoargila na matriz do PU o que induz a formação de microtrincas entre as camadas da argila e o polímero. Estas microtrincas podem absorver energia na fratura e incrementar valores de dureza e tração <sup>78</sup>, como observado para as amostras preparadas segundo o

Procedimento 2, com 5% de GOMMT, sendo estes valores de dureza maiores em comparação aos demais valores determinados para as outras amostras.

**Tabela 16: Tensão, deformação e módulo de elasticidade dos adesivos de PU**

	Adesivo	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação (%)	Módulo (MPa)
Procedimento 1	PU puro	0,86 ( $\pm 0,13$ )	64,3 ( $\pm 0,81$ )	0,80 ( $\pm 0,07$ )
	PU/OMMT1-OM	1,26 ( $\pm 0,18$ )	67,3 ( $\pm 0,69$ )	1,08 ( $\pm 0,16$ )
	PU/OMMT3-OM	1,58 ( $\pm 0,11$ )	69,2 ( $\pm 0,34$ )	1,22 ( $\pm 0,04$ )
	PU/OMMT5-OM	1,60 ( $\pm 0,12$ )	75,8 ( $\pm 2,66$ )	1,38 ( $\pm 0,08$ )
	PU/OMMT1-MDI	1,36 ( $\pm 0,11$ )	66,6 ( $\pm 0,39$ )	1,22 ( $\pm 0,11$ )
	PU/OMMT3-MDI	1,36 ( $\pm 0,21$ )	68,9 ( $\pm 0,17$ )	1,16 ( $\pm 0,05$ )
	PU/OMMT5-MDI	1,66 ( $\pm 0,11$ )	76,6 ( $\pm 0,53$ )	1,42 ( $\pm 0,04$ )
Procedimento 2	PU-CS	1,60 ( $\pm 0,10$ )	65,2 ( $\pm 2,80$ )	1,54 ( $\pm 0,09$ )
	PU/GOMMT1-CS	1,20 ( $\pm 0,00$ )	70,1 ( $\pm 1,39$ )	1,08 ( $\pm 0,04$ )
	PU/GOMMT3-CS	1,42 ( $\pm 0,11$ )	69,8 ( $\pm 4,92$ )	1,42 ( $\pm 0,04$ )
	PU/GOMMT5-CS	2,22 ( $\pm 0,18$ )	75,1 ( $\pm 3,66$ )	1,66 ( $\pm 0,05$ )
	PU-SS	1,72 ( $\pm 0,13$ )	75,4 ( $\pm 5,67$ )	1,38 ( $\pm 0,08$ )
	PU/GOMMT1-SS	1,36 ( $\pm 0,15$ )	80,2 ( $\pm 1,86$ )	1,16 ( $\pm 0,05$ )
	PU/GOMMT3-SS	1,54 ( $\pm 0,13$ )	79,7 ( $\pm 2,18$ )	1,42 ( $\pm 0,04$ )
PU/GOMMT5-SS	2,08 ( $\pm 0,13$ )	91,0 ( $\pm 3,96$ )	1,48 ( $\pm 0,04$ )	



**Figura 55: Fotomicrografias dos adesivos nanocompósitos de PU com 1% (a), 3% (b) e 5% GOMMT (c) sem solvente após fratura.**

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram desenvolvidos adesivos nanocompósitos de poliuretano à base de óleo de mamona, bi-componente, com montmorilonita modificada e graftizada. O comportamento do adesivo nanocompósito de PU foi analisado quanto às características químicas, físico-mecânicas, térmicas e morfológicas, levando em consideração a inserção da nanocarga na matriz polimérica.

A avaliação química dos adesivos nanocompósitos evidenciou que o processo de preparação dos adesivos, levando em consideração o tempo e a temperatura, foi de suma importância para a possibilidade de esfoliação da nanocarga na matriz polimérica. Os adesivos nanocompósitos preparados conforme o Procedimento 1 apresentaram intercalação, e à medida que a concentração de argila aumentou na composição a homogeneidade da dispersão foi desfavorecida. Os adesivos nanocompósitos preparados conforme o Procedimento 2 mostraram dispersão do tipo esfoliada, e com uma boa interação e homogeneidade de dispersão.

A montmorilonita modificada (OMMT) quando graftizada com MDI sofre alteração no seu comportamento térmico. Todos os adesivos de PU foram estáveis até temperaturas próximas a 250°C e apresentaram comportamentos similares. Dentre os adesivos preparados conforme o Procedimento 1, os que foram inchados previamente em MDI tiveram o teor de resíduo de decomposição menor quando comparados os inchados em OM com o mesmo percentual de OMMT. A adição de nanoargila nos adesivos não causou alterações significativas no perfil das curvas de degradação se comparados ao adesivo de PU puro; e quando se compara os adesivos preparados pelos dois procedimentos (1 e 2), percebe-se que houve uma estabilidade térmica levemente maior nos adesivos advindos conforme do Procedimento 2 na região do terceiro pico do termograma de TGA.

Verificou-se que a cura dos adesivos inicia de imediato, a inserção de argila no adesivo não provocou alterações nesta, no entanto o valor do  $\Delta H_{cura}$  apresenta uma pequena diminuição quanto maior for a quantidade de OMMT e GOMMT.

Quando comparados os termogramas de DSC dos adesivos nanocompósitos do Procedimento 1, ocorre uma diminuição do valor da  $T_g$  do adesivo nanocompósito de PU quando comparado com o adesivo sem argila e esta redução é maior quando o inchamento da OMMT é feito inicialmente em MDI (Rota 2). Os adesivos preparados conforme o Procedimento 2, com a nanocarga grafitizada (GOMMT) na composição, apresentaram maior valor de  $T_g$  quanto maior o teor de nanocarga em relação ao adesivo puro.

O uso da nanoargila OMMT nos adesivos de PU à base de óleo de mamona diminuiu o tempo de *tack-free* deste em relação ao adesivo puro, porém não houve variação nos valores de *tack-free* quando os adesivos foram preparados com inchamento inicial em óleo de mamona (Rota 1) ou MDI (Rota 2). Os resultados de tração por DMA dos adesivos nanocompósitos preparados pelo Procedimento 1 mostraram tensão de ruptura superior ao adesivo PU puro. A área do pico de Tan delta dos adesivos nanocompósitos foi sempre inferior a dos correspondentes adesivos sem argila.

Para o substrato de madeira usado, o ensaio de cisalhamento mostrou que a adesividade, em geral, aumenta com o aumento do teor de OMMT nas composições, porém a adesividade decresce com o envelhecimento do adesivo ou para maiores tempos de cura. Nenhuma das composições de nanocompósitos de PU desenvolvidas superou os resultados de tensão dos adesivos comerciais testados. Falhas do tipo coesiva e adesiva na fratura foram observadas em todas as amostras testadas.

A nanocarga aumenta a dureza dos adesivos nanocompósitos e nanocargas inchadas inicialmente em MDI apresentaram valores de dureza menores às inchadas em OM com igual teor de OMMT. Os adesivos preparados conforme o Procedimento 2 apresentaram maiores valores, aumentando com a teor de argila na composição. Todas as amostras dos adesivos nanocompósitos preparados apresentaram tensão de ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade superiores aos dos adesivos puros.

Os adesivos nanocompósitos desenvolvidos podem ser uma possibilidade de aplicação na indústria, porém quanto à adesão em madeira ainda deixam muito a desejar quando comparados aos adesivos comerciais. Critérios como a composição dos adesivos comerciais, além da forma de interação e teor de nanoargila no adesivo devem ser considerados em novos desenvolvimentos.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar diferentes quantidades de catalisadores combinados e avaliar sua influência nas propriedades e no tempo de cura;
- Avaliar a possível substituição do MDI por HMDI e obter adesivos nanocompósitos de PU para verificação da diferença de reatividade entre os isocianatos;
- Adicionar novos componentes à formulação, como resinas taquificantes e plastificantes, a fim de melhorar as propriedades;
- Tentar modificar o óleo de mamona, aumentando sua funcionalidade, para obter adesivos com propriedades e tempos de cura diferentes aos aqui preparados;
- Utilizar outros polióis de fontes renováveis a fim de analisar mudanças nas propriedades adesivas;
- Testar novas formas de mistura como sonificação por ponteira, para tentar melhorar a qualidade da dispersão;
- Desenvolver adesivos nanocompósitos com outros tipos de nanocargas modificadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> Especial Adesivos. **Borracha Atual**, v.45: p.18-24, 2003.
- <sup>2</sup> COMYN, J. **Adhesion science**. UK, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- <sup>3</sup> ADHESIVE Org., **Bonding: an ancient art**. ASC – The Adhesive and Sealant Council inc, Disponível em [www.adhesives.org](http://www.adhesives.org), acessado em 17/01/2009.
- <sup>4</sup> GALEMBECK, F.; GANDUR, M.C. Cientistas explicam o fenômeno da adesão. **Química e Derivados**, 399, p 24, Maio 2001.
- <sup>5</sup> ESPOSITO CORCIONE, C.; PRINARI, P.; CANNOLETTA, D. et al. Synthesis and characterization of clay-nanocomposite solvent-based polyurethane adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, n 28, p 91-100, 2008.
- <sup>6</sup> VILAR, W.D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 2.ed, Rio de Janeiro: Vilar Poliuretanos Ltda., 2005.
- <sup>7</sup> MALUCELLI, G.; PRIOLA, A.; FERRERO, F. et al. Polyurethane resin-based adhesives: curing reaction and properties of cured systems. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, n 25, p 87-91, 2004.
- <sup>8</sup> XIONG, J.; LIU, Y.; YANG, X. et al. Thermal and mechanical properties of polyurethane / montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier. **Polymer Degradation and Stability**, n 86, p 549-555, 2004.
- <sup>9</sup> SOMANI, K.P.; KANSARA, S.S.; PATEL, N.K. et al. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, n 23, p 269-275, 2003.
- <sup>10</sup> RODRIGUES, J.M.E. **Preparação de poliuretana à base de óleo de mamona**. Tese de Doutorado, Natal: UFRGN / PPEQ, 2005.
- <sup>11</sup> SILVA, B.B.R.; SANTANA, R.M.C.; FORTE, M.M.C. Influência da razão molar NCO/OH e do teor de catalisador nas propriedades mecânicas de adesivos de poliuretano à base de óleo de mamona. In: 17<sup>º</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu, PR. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, Foz do Iguaçu, 2006, p.9523-9533.
- <sup>12</sup> CANGEMI, J.M.; SANTOS, A.M.; NETO, S.C.; CHIERICE, G.O. Biodegradation of polyurethane derived from Castor Oil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 18, n.3, p 201-206, 2008.



- 
- <sup>13</sup> CUNHA, F.O.V.; MELO, D.H.R.; VERONESE, V.B.; FORTE, M.M.C. Study of castor oil polyurethane – poly(methyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer network (SIPN) reaction parameters using a 2<sup>0</sup> factorial experimental design. **Materials Research**, v.7, n.4, p.539-543, 2004.
- <sup>14</sup> HU, Y.; SONG, L.; XU, J.; YANG, L.; CHEN, Z.; FAN, W. Synthesis of polyurethane / clay intercalated nanocomposites. **Colloid & Polymer Science**, n 279, p 819-822, 2001.
- <sup>15</sup> LINGAIAH, S.; SADLER, R.; IBEH, C.; SHIVAKUMAR, K. A method of visualization of inorganic nanoparticles dispersion in nanocomposites. **Composites: Part B**, n.39, p.196-201, 2008.
- <sup>16</sup> XIONG, J.; ZHENG, Z.; JIANG, H.; YE, S.; WANG, X. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite. **Composites: Part A**, n.38, p.132-137, 2007.
- <sup>17</sup> CARVALHO, G.A. **Beneficiamento e acabamento de polímeros: aditivos e adesivos**. Caxias do Sul: UCS / CCET / DENQ: p.1 – 28. disponível em: [http://www.ucs.br/ccet/denq/prof/glaucio/aulas/benef/9\\_Adesivos\\_aditivos.pdf](http://www.ucs.br/ccet/denq/prof/glaucio/aulas/benef/9_Adesivos_aditivos.pdf). Data da última atualização: novembro de 2004. Acessado em 30/01/2009.
- <sup>18</sup> ADHESIVE Org., **Adhesion and cohesion**. ASC – The Adhesive and Sealant Council inc, Disponível em [www.adhesives.org](http://www.adhesives.org), acessado em 20/01/2009.
- <sup>19</sup> EICHNER, Y.M.R. **Curso de tecnologia de adesivos**. São Leopoldo: CETEPO, 2002.
- <sup>20</sup> SILVA, B.B.R. **Desenvolvimento de adesivos de poliuretano a base de óleo de mamona**. Dissertação de Mestrado: UFRGS / PPGEM, Porto Alegre, 2006.
- <sup>21</sup> ADHESIVE Org., **Wetting**. ASC – The Adhesive and Sealant Council inc, Disponível em [www.adhesives.org](http://www.adhesives.org), acessado em 20/01/2009.
- <sup>22</sup> ARTECOLA INDÚSTRIAS QUÍMICAS. **Módulos de Treinamento** [manual]. Campo Bom: Consultoria Técnica Artecola, 2001.
- <sup>23</sup> ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Projeto de Lei nº 323 / 2002**. Dep. Edson Ferrarini. 2002.
- <sup>24</sup> VIEIRA, E.R. **Propriedades adesivas de IPNS a base de poliuretano de óleo de mamona associada a diferentes poliacrilatos**. Dissertação de Mestrado: UFRGS / PPGEM, Porto Alegre, 2005.
- <sup>25</sup> MARKS, BIKALES, OVERBERGER. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2.ed., John Willey & Sons, 1985.
- <sup>26</sup> PETRIE, E.M. **Handbook of Adhesives and Sealants**, McGraw-Hill, 2000.

- 
- <sup>27</sup> CHATTOPADHYAY, D.K.; AJU, K.V.S.N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, n.32, p.352-418, 2007.
- <sup>28</sup> GUM, W.F.; RIESE, W.; ULRICH, H. [Editores]. **Reaction polymers**. New York: Hanser, 1992.
- <sup>29</sup> OERTEL, Günter [Editor]. **Polyurethane handbook**. 2.ed., New York: Hanser, 1993.
- <sup>30</sup> SEBENIK, U.; KRANIJC, A. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, n.27, p.527-535, 2007.
- <sup>31</sup> WIRTS, M.; GRUNWALD, D.; SCHULZE, D.; UHDE, E.; SALTHAMMER, T. Time course of isocyanate emission from curing polyurethane adhesives. **Atmospheric Environment**, v.37, p. 5467-5475, 2003.
- <sup>32</sup> CUI, Y; CHEN, D; WAHG, X; TANG, X. Crystalline structure in isocyanate reactive hot melt adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, n.22, p.317-322, 2002.
- <sup>33</sup> COLL FERRER, M.C.; BABB, D.; RYAN, A.J. Characterization of polyurethane networks based vegetable derived polyol. **Polymer**, v.49, p.3279-3287, 2008.
- <sup>34</sup> EMBRAPA – Cultivo da Mamona. Disponível no portal: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona/caracteristicasoleo.htm>. Acessado em 17/01/2009.
- <sup>35</sup> FORTE, M.M.C.; RODRIGUES Jr, L.F.; SCHEUERMAN, C.; SILVA, B.B.R. Obtenção de nanocompósitos de poliuretano com montmorilonita. In: XI SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO DE POLÍMEROS, 2008, Lima, Peru. **Anais do 11º Simpósio Latino-americano de Polímeros**, Lima, 2008.
- <sup>36</sup> BUASZCZYK, G.; SANTANA, R.M.C.; FORTE, M.M.C. Adesivos de poliuretano a partir de óleos de mamona livre de solventes e catalisadores para aplicação em substratos de espuma e madeira. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu, PR. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, Foz do Iguaçu, 2006, p.9513-9522.
- <sup>37</sup> SONG, Y.M. ; CHEN, W.C. ; YU, T.L. ; LINLIU, K ; TSENG, Y. H. Effect of isocyanates on the crystallinity and thermal stability of polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.62, p.827-834, 1996.
- <sup>38</sup> PANDYA, M.V.; DESHPANDE, D.D.; HUNDIWALE, D.G. Effect of diisocyanate structure on viscoelastic, thermal, mechanical and electrical properties of cast polyurethanes, **Journal of Applied Polymer Science**, v.32, p.4959-4969, 1986.

- 
- <sup>39</sup> BAYER. **Industrial hygiene in the formulation and application of polyurethane coatings**. Material Sciences: BAYER, 2006.
- <sup>40</sup> CALCAGNO, C.I.W. **Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/MET com montmorilonita**. Tese de Doutorado, Porto Alegre: UFRGS / PPGEM, 2007.
- <sup>41</sup> CHAVARRIA, F.; PAUL, D.R. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: effect of organoclay structure. **Polymer**, n.47, p.7760-7773, 2006.
- <sup>42</sup> JIA, Q.M.; ZHENG, M.; ZHU, Y.C.; LI, J.B.; XU, C.Z. Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks. **European Polymer Journal**, n.43, p.35-42, 2007.
- <sup>43</sup> PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, n. 54, p. 213 – 226, 2008.
- <sup>44</sup> ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, n.28, p. 1-60, 2000.
- <sup>45</sup> RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, n.28, p.1539-1641, 2003.
- <sup>46</sup> CHEN-YANG, Y.W.; LEE, Y.K.; CHEN, Y.T.; WU, J.C. High improvement in the properties of exfoliated PU/clay nanocomposites by the alternative swelling process. **Polymer**, n.48, p.2969-2979, 2007.
- <sup>47</sup> SINGH, V.; HANDA, V. Polymer/Clay Nanocomposites. **Resonance**, p.58-60, July 2005.
- <sup>48</sup> CHEN, T.K.; TIEN, Y.I.; WEI, K.H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites. **Polymer**, n.41, p.1345-1353, 2000.
- <sup>49</sup> CHEN-YANG, Y.W.; YANG, H.C.; LI, G.J.; LI, Y.K. Thermal and anticorrosive properties of polyurethane/clay nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, n.11, p. 275-283, 2004.
- <sup>50</sup> ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Projeto de Lei nº 712 / 2003**. Dep. Roberto Engler. 2003.
- <sup>51</sup> ABBOTT, S.G.; BREWIS, D.M.; MANLEY, N.E. ; MATHIESON, I.; OLIVER, N.E. Solvent-free bonding of shoe-sole materials. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.23, p.225-230, 2003.

- 
- <sup>52</sup> SKEIST, I. **Adhesive compositions**. Vol.1, p.482-502. In: MEYERS, RA. Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3.ed, New York: Academic Press, 2001.
- <sup>53</sup> STROBECH, C. Polyurethane adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, p.225-228, Jul 1990.
- <sup>54</sup> WAKE, W.C. **Adhesion and formulations of adhesives**. Applied Science Publishers, 1976.
- <sup>55</sup> ASSOCIATION OF EUROPEAN ADHESIVES MANUFACTURERS - FEICA. **Bonding / adhesives: textbook**. FEICA – Educational Materials, Germany: Düsseldorf, 2004. Disponível em [www.feica.com](http://www.feica.com).
- <sup>56</sup> ADHESIVE Org., **Types of stress**. ASC – The Adhesive and Sealant Council inc, 3M Courtesy, Disponível em [www.adhesives.org](http://www.adhesives.org), acessado em 20/01/2009.
- <sup>57</sup> HUTCHINSON, A.R.; IGLAUER, S. Adhesion of construction sealants to polymer foam backer rod used in building construction. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 26, n.7, p. 555-566, oct. 2006.
- <sup>58</sup> Designation: D 1002-94. **Standard test method for apparent shear strength of single-lap-joint adhesively bonded metal specimens by tension loading (metal-to-metal)**. AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM.
- <sup>59</sup> Designation: D 638-97. **Standard test method for tensile properties of plastics**. AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM.
- <sup>60</sup> CALLISTER J.R., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5.ed., LTC, 2002.
- <sup>61</sup> JORDAN, J.W. Organophilic bentonites. I. swelling in organic liquids. **The Journal of Physical Chemistry**, n.53, p.294–306, 1949.
- <sup>62</sup> RODRIGUES Jr, L.F.; CORDELLA, C.D.; SILVA, B.B.R.; FORTE, M.M.C. Synthesis and characterization of castor oil polyurethane and montmorillonite nanocomposites. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 2007, Gramado, RS, **Anais do 4º Congresso Brasileiro de Carbono**, Gramado, 2007.
- <sup>63</sup> CHENG, A.; SHISHAN, W.; JIANG, D.; WU, F.; SHEN, J. Study of elastomeric polyurethane nanocomposite prepared from grafted organic-montmorillonite. **Colloid & Polymer Science**, n.284, p.1057–1061, 2006.
- <sup>64</sup> CAI, Y.; HU, Y.; SONG, L.; LIU, L.; WANG, Z.; CHEN, Z.; FAN, W. Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane/montmorillonite nanocomposites produced by reactive extrusion. **Journal of Materials Science**, v. 42, n.14, p.5785-5790, 2007.
- <sup>65</sup> SILVA, A.L.D.; MARTIN-MARTÍNEZ, J.M.; BORDADO, J.C.M. Influence of the free isocyanate content in the adhesive properties of reactive trifunctional polyether

---

urethane quasi-prepolymers. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 26, n.5, p.355-362, 2006.

<sup>66</sup> XIE, H.Q.; GUO, J.S. Room temperature synthesis and mechanical properties of two kinds of elastomeric interpenetrating polymer networks based on castor oil. **European Polymer Journal**, v.38, p. 2271-2277, 2002.

<sup>67</sup> MAHAPATRA, S.S.; KARAK, N. Synthesis and characterization of polyesteramide resins from Nahar seed oil for surface coating applications. **Progress in Organic Coatings**, v.51, p.103-108, 2004.

<sup>68</sup> PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. **Introduction to spectroscopy**. 3.ed., Brooks/Cole Thomson Learning, 2001.

<sup>69</sup> DAI, X.; XU, J.; GUO, X.; LU, Y.; SHEN, D.; ZHAO, N.; LUO, X.; ZHANG, X. Study on structure and orientation of polyurethane nanocomposites. **Macromolecules**, n.37, p.5615–5623, 2004.

<sup>70</sup> LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S.M.L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, n.54, p.303–308, 2008.

<sup>71</sup> MOON, S.Y.; KIM, J.K.; NAH, C.; LEE, Y.S. Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1,4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders. **European Polymer Journal**, n.40, p.1615-1621, 2004.

<sup>72</sup> LI, J. High performance epoxy resin nanocomposites containing both organic montmorillonite and castor oil-polyurethane. **Polymer Bulletin**, n.56, p.377-384, 2006.

<sup>73</sup> SONG, L.; HU, Y.; TANG, Y.; ZHANG, R.; CHEN, Z.; FAN, W. Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, n.87, p.111-116, 2005.

<sup>74</sup> COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v.30, n.5, p. 1282-1294, 2007.

<sup>75</sup> POZSGAY, A.; FRÁTER, T.; SZÁZDI, L.; MÜLLER, P.; SAJÓ, I.; PUKÁNSZKY, B. Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties. **European Polymer Journal**, n.40, p. 27-36, 2004.

<sup>76</sup> XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R.L. Structure of organoclays an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, n.277, p. 116-120, 2004.

<sup>77</sup> CHEN, G.; ZHOU, S.; GU, G.; WU, L. Modification of colloidal silica on the mechanical properties of acrylic based polyurethane/silica composites. **Colloids and Surfaces: Pshychochemical and Engineering Aspects**, n.296, p.29-36, 2007.

- 
- <sup>78</sup> ZHENG, J.; OZISIK, R.; SIEGEL, R.W. Phase separation and mechanical responses of polyurethane nanocomposites. **Polymer**, n.47, p. 7786-7794, 2006.
- <sup>79</sup> SUBRAMANI, S.; LEE, J.Y.; KIM, J.H.; CHEONG, I.W. Crosslinked aqueous dispersion of silylated poly (urethane–urea)/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, n.67, p.1561–1573, 2007.
- <sup>80</sup> GOLEBIEWSKI, J; GALESKI, A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. **Composites Science and Technology**, n.67, p.3442–3447, 2007.
- <sup>81</sup> HUANG, J.; ZHANG, L. Effects of NCO/OH molar ratio on structure and properties of graft-interpenetrating polymer networks from polyurethane and nitrolignin. **Polymer**, v.43, p.2287-2294, 2002.
- <sup>82</sup> VOYUTSKII, S. **Autohesion and adhesion of high polymers**. In: MARK, HF; IMMERGUT, EH. *Polymers review*. New York: John Willey & Sons, 1963.
- <sup>83</sup> KAJTNA, J.; SEBENIK, U. Microsphere pressure sensitive adhesives – acrylic polymer/montmorillonite clay nanocomposite materials. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 29, n.5, p.543–550, 2009.
- <sup>84</sup> VEGA-BAUDRIT, J.; NAVARRO-BAÑÓN, V.; VÁZQUEZ, P.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J.M. Addition of nanosilicas with different silanol content to thermoplastic polyurethane adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, n.26, p.378–387, 2006.
- <sup>85</sup> GOLLOB, L.; WELLONS, J.D. **Wood adhesion**. Chapter 36, p.608. In: SKEIST, Irving [Editor]. *Handbook of adhesives*. 3.ed., New York: Chapman & Hall, 1989.
- <sup>86</sup> COMYN, J.; BRADY, F.; DUST, R.A.; GRAHAM, M.; HAWARD, A. Mechanism of moisture–cure of isocyanate reactive hot melt adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, n.18, p.51–60, 1998.