PROPRIEDADES MECÂNICAS DE ADESIVOS NANOCOMPÓSITOS POLIURETÂNICOS A BASE DE ÓLEO DE MAMONA.

Jeanne L. S. Marques[1]*, Maria M. C. Forte[1], Sandro C. Amico[1]
1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Campus do Vale, Escola de Engenharia, Lapol, Porto Alegre – RS – jeanne@anyquestion.com.br

Adesivos de poliuretano (PU) são amplamente usados devido a sua alta reatividade, boas propriedades mecânicas e de adesão, e resistência às intempéries. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito no comportamento mecânico de adesivos nanocompósitos de PU bi-componente livre de solvente, obtidos a partir de óleo de mamona (OM) e difenilmetano diisocianato (MDI); quando diferentes composições e formas de inchamento de uma montmorilonita organicamente modificada (OMMT), contendo grupos hidroxila reativos, foram utilizadas na preparação destes adesivos. Os adesivos foram preparados sob atmosfera de nitrogênio pela mistura dos componentes, com diferentes teores de nanoargila curados à temperatura ambiente, visando obter-se uma formulação que apresentasse um melhor conjunto de propriedades. As propriedades dinâmico-mecânicas, de tração, cisalhamento e dureza foram avaliadas por análise dinâmico mecânica (DMA), dinamômetro e durômetro, respectivamente. Os resultados demonstraram que a quantidade e a forma de inchamento da nanoargila podem influenciar nas propriedades mecânicas do adesivo nanocompósito.
Palavras-chave: *Adesivo, poliuretano, óleo de mamona, montmorilonita, difenilmetano diisocianato.*

Mechanical Properties of Castor Oil-based Polyurethane Nanocomposite Adhesives.

Polyurethane adhesives are widely used due to high reactivity, good mechanical properties, environmental resistance and good adhesion. The aim of this study was to evaluate the effect of the composition and the swelling route of organically modified montmorillonite (OMMT) containing reactive hydroxyl groups on the mechanical behavior of adhesives produced using nanocomposites of solvent-free bi-component PU, obtained from castor oil (OM) and diphenylmethane diisocyanate (MDI). The adhesives were prepared by mixing the components under nitrogen atmosphere and curing at room temperature in order to obtain a formulation with a better combination of properties. The properties like dynamic mechanical, tension, shear and hardness were evaluated by dynamic mechanical analysis (DMA), dynamometer and durometer, respectively. The results showed that the amount and form of swelling of the nanoclay can influence the mechanical properties of nanocomposite adhesive.
Keywords: *Adhesive, polyurethane, castor oil, montmorrillonite, diphenylmethane diisocyanate.*

Introdução

A versatilidade química das resinas de poliuretano (PU) permite o seu uso em diferentes aplicações, mas principalmente em revestimentos e adesivos; devido a sua alta reatividade e flexibilidade de formulações, aplicações tecnológicas, boas propriedades mecânicas e de adesão e resistência às intempéries [1,2,3]. As ligações uretânicas (-NH-CO-O-) no PU resultam da reação de grupos isocianatos (-NCO) e hidroxilas (-OH) [4,5,6]. Dentre os polímeros biodegradáveis, o poliuretano obtido a partir de óleo de mamona tem sido um polímero de potencial interesse, já que o óleo de mamona é um poliol de fonte renovável [2,7]. O óleo de mamona (OM) é um triglicerídeo de ácidos graxos, principalmente ricinoléico (C18 ~ 90%), contendo uma ligação dupla e uma hidroxila no C12 [8]. Numerosos estudos têm mostrado que a adição de pequenas quantidades de

silicatos lamelares nos polímeros pode melhorar significativamente propriedades como rigidez, resistência à tração, resistência à chama e permeabilidade de gases, condutividade iônica, estabilidade térmica e biodegradabilidade [9,10]. Nanocompósitos poliméricos são normalmente feitos com organoargilas; como a montmorilonita (MMT), que consiste de camadas compostas por duas lâminas tetraédricas de sílica unidas a uma camada octaédrica compartilhada de hidróxido de alumínio e magnésio, com dimensões de aproximadamente 100nm de comprimento por 1nm de espessura. A MMT por ser hidrofílica tem baixa afinidade com polímeros orgânicos hidrofóbicos; esta pode ser organicamente modificada por íons alquilamônio (OMMT), que expandem a distância e baixam a energia superficial entre as camadas da argila melhorando a miscibilidade entre estas e a matriz polimérica [11]. Neste trabalho, adesivos de poliuretano à base de óleo de mamona e MDI foram preparados com OMMT contendo grupos hidroxilas previamente graftizados com MDI (GOMMT); utilizando duas rotas de preparação, com objetivo de se averiguar o efeito da nanoargila nas propriedades mecânicas do adesivo.

Experimental

Materiais

Foram utilizados neste trabalho óleo de mamona com funcionalidade igual a 2,7 (MMolar ≅ 930 Dalton; Índice OH = 160 a 180 meq/g) (Delaware); 4,4'-metildifenilisocianato (MDI)(Bayer); e a montmorilonita organicamente modificada Cloisite® 30B (Southern Clay Products).

Preparação dos Adesivos

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. O sistema reacional foi sob atmosfera de N_2, agitação de 500 rpm, onde nas primeiras 3h de reação o sistema foi mantido a temperatura ambiente (25 ± 3°C) em banho ultrassônico e no tempo de reação restante (4h) o sistema se manteve na mesma velocidade de agitação em uma temperatura de 50 ± 5°C e sem ultrassom. 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, na amostra GOMMT-CS, a quantidade final de solvente foi em torno de 10% e na amostra GOMMT-SS o solvente foi totalmente evaporado. Estas amostras obtidas foram então utilizadas para preparação dos adesivos nanocompósitos de PU, esta preparação foi realizada através de duas rotas, como mostrado na Fig. 1, cuja razão teórica NCO/OH foi 1.5. As formulações dos adesivos nanocompósitos PU/GOMMT estão descritas na Tabela 1.

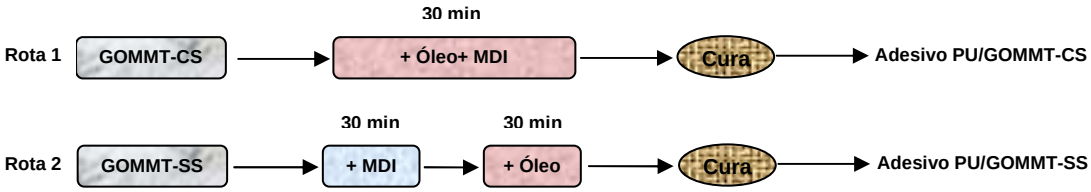

Figura 1: Esquema das rotas de obtenção dos adesivos PU/GOMMT.

Tabela 1: Formulações dos adesivos PU/GOMMT (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

Caracterização dos Adesivos

Foram avaliados, dureza por Durômetro Shore A Teclock (ASTM D 2240), comportamento viscoelástico por DMA em um analisador dinâmico mecânico modelo 2980 da TA Instruments, tração e cisalhamento em um dinamômetro Emic DL 2000 (ASTM D 638-97 e ASTM D 1002-94).

Resultados e Discussão

Propriedades dinâmico-mecânicas

A Fig. 2 mostra a variação de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os adesivos preparados. Há um contínuo decréscimo no módulo de armazenamento com o aumento da temperatura devido à ruptura das interações físicas entre as cadeias [12,13]. O comportamento viscoelástico sofreu alteração com o acréscimo de argila na matriz; em geral, à medida que aumentou o teor de argila 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, indicando eficiência quanto à compatibilização partícula/matriz dos adesivos [14].

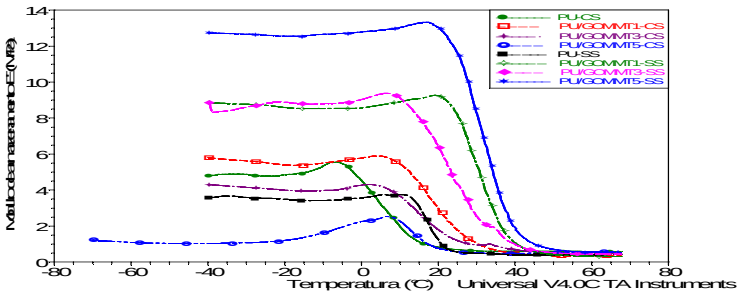

Figura 2: Variação do módulo de armazenamento (E') dos adesivos em função da temperatura.

A variação de Tan delta para os adesivos preparados foi significativa como pode ser visto na Fig. 3. Os picos de Tan delta dos nanocompósitos são mais baixos que os dos adesivos sem argila; 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 formação de ligações uretana entre os grupos isocianato e os grupos hidroxila levam a uma forte interação com a superfície do silicato pela formação de pontes de hidrogênio [15], isto resulta em um incremento da T_g à medida que a proporção de argila aumenta. A Tabela 2 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.

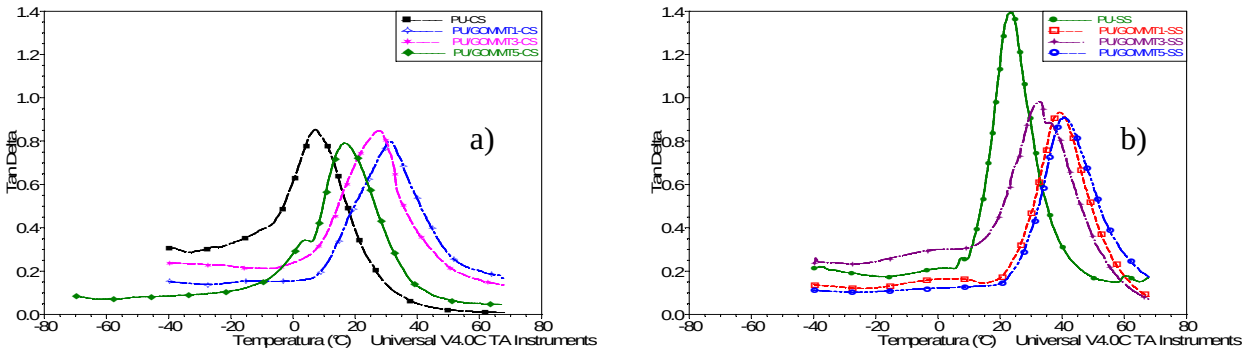

Figura 3: Termograma de DMA da variação da Tan delta (δ) dos adesivos, com solvente (a) e sem solvente (b), em função da temperatura.

Tabela 2: Módulo de armazenamento (E') à 10°C, Tan Delta $_{máx}$ e Tg dos adesivos de PU obtidos

Adesivo	GOMMT (%)	T_g (°C)	Tan Delta $_{máx}$	E' (MPa)
PU-CS	0	6,8	0,85	1,95
PU/GOMMT1-CS	1	30,9	0,80	5,45
PU/GOMMT3-CS	3	27,2	0,84	3,65
PU/GOMMT5-CS	5	16,5	0,79	2,26
PU-SS	0	23,4	1,39	3,76
PU/GOMMT1-SS	1	39,1	0,93	8,92
PU/GOMMT3-SS	3	32,2	0,98	9,10
PU/GOMMT5-SS	5	40,3	0,91	13,04

Resistência à tração

Os ensaios de tração foram realizados nos adesivos preparados após 7 dias de cura dos mesmos, a Fig. 4 mostra a variação da tensão de ruptura, módulo de elasticidade e deformação na ruptura dos adesivos preparados, em função do percentual de GOMMT. É possível observar que há um aumento dos valores de tensão e do módulo do adesivo com o aumento do teor de GOMMT. Em adesivos nanocompósitos a variação das propriedades mecânicas está diretamente relacionada com a dispersão/esfoliação/intercalação das camadas da nanoargila na matriz polimérica. A inclusão

de partículas inorgânicas resulta em 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.

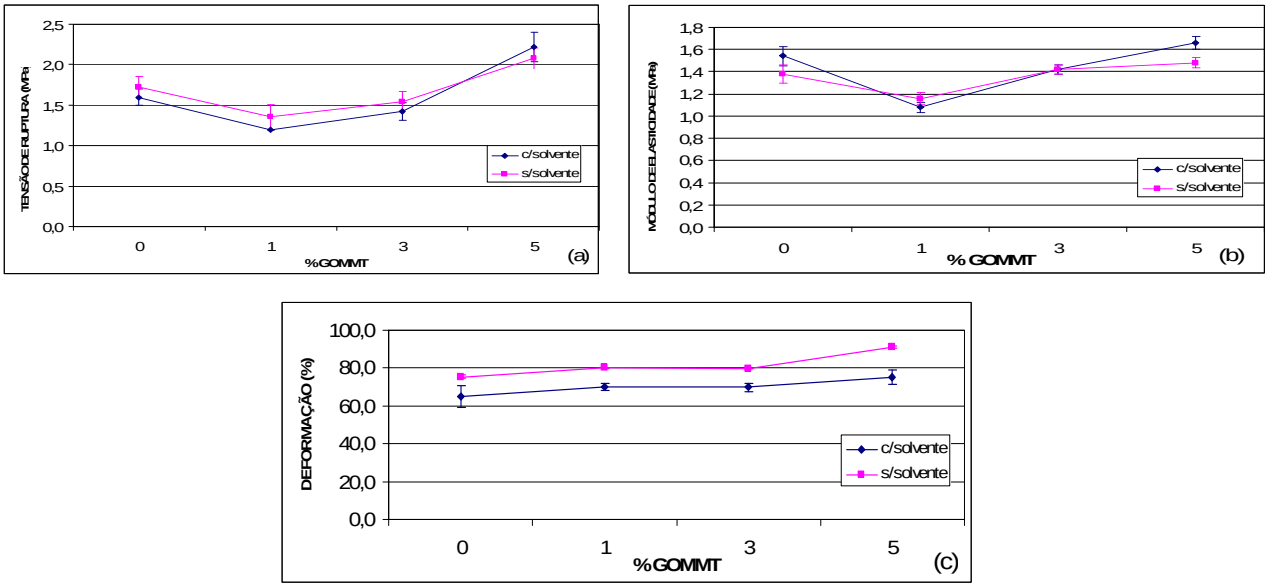

Figura 4: Tensão de ruptura (a), módulo de elasticidade (b) e deformação na ruptura (c) dos adesivos.

Houve uma pequena variação da deformação em relação às mesmas variáveis; mostrando que o alongamento na ruptura foi uma propriedade bastante sensível às mudanças na morfologia do adesivo e ao estado da interface. O melhoramento do módulo está associado ao efeito reforçante da nanoargila e a tensão dos adesivos nanocompósitos foi em geral mais alta que a do adesivo puro, devido às ligações químicas entre as camadas de silicato com a matriz [16]. Os valores obtidos para tensão, deformação e módulo de elasticidade de dos adesivos se encontram na Tabela 3.

Tabela 3: Tensão, deformação e módulo de elasticidade dos adesivos de PU

Adesivo	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação (%)	Módulo (MPa)
PU-CS	1.60 (±0.10)	65.2 (±2.80)	1.54 (±0.09)
PU/GOMMT1-CS	1,20 (±0,00)	70,1 (±1,39)	1,08 (±0,04)
PU/GOMMT3-CS	1,42 (±0,11)	69,8 (±4,92)	1,42 (±0,04)
PU/GOMMT5-CS	2,22 (±0,18)	75,1 (±3,66)	1,66 (±0,05)
PU-SS	1,72 (±0,13)	75,4 (±5,67)	1,38 (±0,08)
PU/GOMMT1-SS	1,36 (±0,15)	80,2 (±1,86)	1,16 (±0,05)
PU/GOMMT3-SS	1,54 (±0,13)	79,7 (±2,18)	1,42 (±0,04)
PU/GOMMT5-SS	2,08 (±0,13)	91,0 (±3,96)	1,48 (±0,04)

Resistência ao cisalhamento

O poder de adesão dos adesivos preparados foi avaliado em substratos de madeira do tipo Ipê. Os resultados de tensão de cisalhamento da colagem das madeiras estão mostrados na Fig. 5. Observa-se que a tensão de cisalhamento nos primeiros 7 dias de cura em geral aumenta com o aumento de GOMMT 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 GOMMT. 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[2]. Os adesivos nanocompósitos PU/GOMMT5-SS e PU/GOMMT5-CS 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.

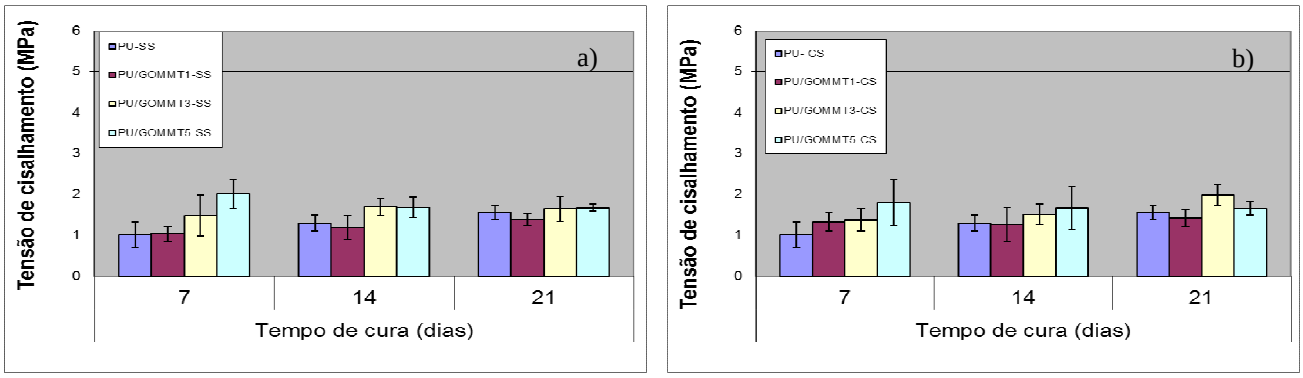

Figura 5: Variação da resistência da colagem ao cisalhamento em função do tempo de cura dos adesivos de PU sem solvente(a) e com solvente(b).

Dureza dos Adesivos

Os valores de dureza Shore A dos adesivos de PU preparados após 7 dias de cura, em função de inchamento e do percentual de GOMMT, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Dureza Shore A dos adesivos de PU após 7 dias de cura

Reação	Inchamento	Dureza Shore A
PU-CS	---	55 (±1,1)
PU/GOMMT1-CS	---	53 (±1,4)
PU/GOMMT3-CS	---	58 (±1,3)
PU/GOMMT5-CS	---	64 (±0,7)
PU-SS	---	55 (±1,2)
PU/GOMMT1-SS	MDI	55 (±1,1)
PU/GOMMT3-SS	MDI	56 (±2,6)
PU/GOMMT5-SS	MDI	60 (±0,5)

Nos valores de dureza dos adesivos preparados, 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; consequentemente aumenta a dureza no material [17]. Reações secundárias de grupos isocianatos residuais com a umidade do ar e com grupamentos uréia e uretano levam à formação de biuretos e alofanatos [18], contribuindo também para o aumento da dureza.

Conclusões

Neste trabalho, foram desenvolvidos adesivos nanocompósitos de poliuretano à base de óleo de mamona, com montmorilonita graftizada. O comportamento dos adesivos nanocompósitos de PU foi analisado quanto às características físico-mecânicas, levando em consideração a inserção da nanocarga na matriz polimérica. Todas as amostras dos adesivos nanocompósitos preparados apresentaram tensão, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade superior aos dos adesivos puros. O ensaio de cisalhamento mostrou que a adesividade, em geral, aumenta com o aumento do teor de GOMMT nas composições, porém decresce com o envelhecimento do adesivo ou para maiores tempos de cura. Estes adesivos apresentaram maiores valores de dureza, à medida que o teor de argila foi aumentado. Desenvolvimentos deste tipo de adesivo pode ser uma possibilidade de aplicação na indústria, porém estudos mais aprofundados de adesão devem ser considerados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. G. Malucelli; A. Priola; F. Ferrero; et al. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2005, *25,* 87.
2. K.P. Somani; s. s. Kansara; N. K. Patel; et al. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2003, *23,* 269.
3. M. Wirts; D. Grunwakd; D. Schulze; et al. *Atmos. Environ.* 2003, *37,* 5467.
4. U. Sebenik; M.Krajnc *Int. J. of Adhes. Adhes.* 2007, *27,* 527.
5. A.L.D. Silva; J.M. Martín-Martinez; J.C.M. Bordado *Int. J. Adhes. Adhes.* 2006, *26,* 355.
6. D.K. Chattopadhyay; K.V.S.N. Raju *Prog. Polym. Sci.* 2007, *32,* 352.
7. J.M.E. Rodrigues; M.R. Pereira; A.G. Souza; et al. *Thermochim. Acta* 2005, *427,* 31.
8. M.C.C. Ferrer; D. Babb; A.J. Ryan *Polymer* 2008, *49,* 3279.
9. F. Chavarria; D.R. Paul *Polymer* 2006, *47,* 7760.
10. Z. Li; S. Wang; J. Li *Mater. Sci. Chin.* 2008, *2,* 271.
11. S.Y. Moon; J.K. Kim; C. Nah; et al. *Eur. Polym. J.* 2004, *40,* 1615.
12. J. Vega-Baudrit; V. Navarro-Bañón; P. Vázquez; et al. *Int. J. Adhes. Adhes*. 2006, *26*, 378.
13. J. Xiong; Z. Zheng; H. Jiang; et al. *Comp. Part A* 2007, *38*, 132.
14. J. Xiong; Y. Liu; X. Yang ; et al. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, *86*, 549.
15. S.S. Ray; M. Okamoto *Progr. Polym. Sci*. 2003, *28*, 1539.
16. A. Cheng; W. Shishan; D. Jiang; et al. *Coll. Polym. Sci*. 2006, *284*, 1057.
17. J. Li *Polym. Bull*. 2006, *56*, 377.
18. J. Huang; L. Zhang *Polymer*, 2002, *43*, 2287.