

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20.288
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Rec. 17/03/03
L.T. / L.

**Análise térmica e ensaios de colagem
de adesivos "hot melt"
para embalagens de congelados**

João de Araújo Junior
Dissertação de Mestrado
Orientador: Prof. Dr. Yoshio Kawano

Departamento de Química Fundamental
Área de Físico-química

São Paulo
2002

DEDALUS - Acervo - CQ



30100005151

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Araújo Junior, João de
A663a Análise térmica e ensaios de colagem de adesivos "hot
melt" para embalagens de congelados / João de Araújo
Junior. -- São Paulo, 2002.
64p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Kawano, Yoshio

1. Análise térmica : Química 2. Polímeros : Tecnologia
química I. T. II. Kawano, Yoshio, orientador.

543.086 CDD

"Análise Térmica e Ensaio de Colagem de Adesivos "hot melt" para Embalagens de Congelados"

JOÃO DE ARAÚJO JUNIOR

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. YOSHIO KAWANO
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. LUCI DIVA BROCARDI MACHADO
IPEN – SP

Profa. Dra. MARIA ISABEL FELISBERTI
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
16 DE DEZEMBRO 2002.

Dedicatória

**DEDICO ESTE TRABALHO A JESUS CRISTO, MEU SENHOR E SALVADOR. A
ELE, TODA HONRA E TODA GLÓRIA, AGORA E PARA SEMPRE. AMÉM!**

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, pela orientação sempre firme e segura.

A minha esposa Anette e filha Lumi, por terem estado ao meu lado em todos os momentos.

A Peter Scheel e João Fainberg, por terem me possibilitado conciliar os estudos de Mestrado com minha carreira na Indústria.

Aos meus pais, pela sólida educação que puderam me proporcionar.

Ao casal Livia e Marcos, por terem me acolhido como a um filho durante os anos de Universidade.

A Sueli Pereira, por me ter despertado o gosto pelas Artes e Ciências logo na infância.

A todos os colegas do Laboratório de Polímeros do IQ-USP, em especial ao Laércio, pela agradável convivência, atenção nas explicações sobre as técnicas do laboratório, e pela cooperação e parceria constantes.

Aos Prof. Drs. Henrique E. Toma, Koiti Araki e Dalva Lúcia A. de Faria, meu agradecimento especial pelo importante papel que tiveram em minha formação científica.

Que Deus abençoe a todos.

Índice

1. Resumo	7
2. Abstract	8
3. Introdução¹⁻⁸	9
4. Aspectos fundamentais das técnicas de caracterização empregadas neste trabalho⁸⁻¹¹	12
4.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)⁸	12
4.2. Termogravimetria (TG)	13
4.3. Descascamento em “T”	17
5. Procedimento experimental	19
5.1. Materiais¹³⁻¹⁹	19
5.2. Preparação das blendas²¹	21
5.3. Métodos experimentais e equipamentos utilizados	21
5.3.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	21
5.3.2. Termogravimetria (TG)	22
5.3.3. Descascamento em T (adaptação do método ASTM 1876-72) ²¹	22
6. Resultados e discussão	24
6.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	24
6.1.1. Matérias-primas	24
6.1.2. Blendas	29
6.2. Termogravimetria (TG)	34
6.2.1. Matérias-primas	34
6.2.2. Blendas	41
6.3. Cinética de decomposição sob ar sintético e nitrogênio	47
6.3.1. Considerações sobre os parâmetros cinéticos obtidos para as blendas contendo diferentes resinas	47
6.3.2. Cálculo do tempo de vida útil dos adesivos	48
6.4. Análise da degradação das blendas por DSC	53
6.5. Análise do desempenho de colagem a baixas temperaturas	56
7. Conclusões	59
8. Referências bibliográficas	61

Índice de figuras e tabelas

<i>Tabela 3.1. Propriedades típicas dos componentes de adesivos hot melt</i>	9
<i>Figura 4.1. Junta adesiva</i>	18
<i>Figura 4.2. Junta adesiva para descascamento em T</i>	18
<i>Figura 5.1. Estrutura molecular das matérias - primas</i>	20
<i>Figura 5.2. Corpo de prova para ensaios de descascamento em T em dinamômetro</i>	23
<i>Figura 6.1. Curva DSC para a resina RE 100L</i>	25
<i>Figura 6.2. Curva DSC para a resina TP 2040</i>	25
<i>Figura 6.3. Curva DSC para a resina E 5400</i>	26
<i>Figura 6.4. Curva DSC para a cera MC</i>	26
<i>Figura 6.5. Curva DSC para a cera PF H4</i>	27
<i>Figura 6.6. Curva DSC para a cera MI</i>	27
<i>Figura 6.7. Curva DSC para o copolímero EVA</i>	28
<i>Tabela 6.1. T_g das resinas utilizadas</i>	28
<i>Tabela 6.2. T_m e ΔH_m das ceras utilizadas</i>	28
<i>Figura 6.8. Curva DSC para a blenda EVA/E 5400/MI</i>	30
<i>Figura 6.9. Curva DSC para a blenda EVA/E 5400/MC</i>	30
<i>Figura 6.10. Curva DSC para a blenda EVA/E 5400/PF H4</i>	31
<i>Figura 6.11. Curva DSC para a blenda EVA/TP 2040/PF H4</i>	31
<i>Figura 6.12. Curva DSC para a blenda EVA/RE 100L/PF H4</i>	32
<i>Tabela 6.3. T_g das blendas estudadas</i>	32
<i>Figura 6.13. Curvas TG e DTG de EVA, q = 20 °C min⁻¹, sob ar sintético</i>	34
<i>Figura 6.14. Curvas TG e DTG de MC, q = 20 °C min⁻¹, sob ar sintético</i>	36
<i>Figura 6.15. Curvas TG e DTG de PF H4, q = 20 °C min⁻¹, sob ar sintético</i>	37
<i>Figura 6.16. Curvas TG e DTG de MI, q = 20 °C min⁻¹, sob ar sintético</i>	37
<i>Figura 6.17. Curvas TG e DTG de E 5400, q = 20 °C min⁻¹, sob ar sintético</i>	38
<i>Figura 6.18. Curvas TG e DTG de RE 100L, q = 20 °C min⁻¹, sob ar sintético</i>	39
<i>Figura 6.19. Curvas TG e DTG de TP 2040, q = 20 °C min⁻¹, sob ar sintético</i>	39
<i>Tabela 6.4. Temperaturas iniciais de decomposição (T_i) e de máximo de perda de massa (T_{máx}) das matérias-primas, q = 20 °C / min, sob ar sintético</i>	41
<i>Figura 6.20. Curvas TG e DTG de EVA/E 5400/PF H4, q = 20 °C min⁻¹, sob nitrogênio</i>	42

<i>Figura 6.21. Curvas TG e DTG de EVA/RE 100L/PF H4, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob nitrogênio</i>	42
<i>Figura 6.22. Curvas TG e DTG de EVA/TP 2040/PF H4, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob nitrogênio</i>	43
<i>Tabela 6.5. Temperaturas iniciais de decomposição (T_i) e de máximo de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$) das blendas estudadas, sob ar sintético</i>	45
<i>Tabela 6.6. Temperaturas iniciais de decomposição (T_i) e de máximo de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$) das blendas estudadas, sob nitrogênio</i>	46
<i>Figura 6.23. Cinética de decomposição sob ar sintético - EVA/E 5400/PF H4</i>	50
<i>Figura 6.24. Cinética de decomposição sob ar sintético - EVA/TP 2040/PF H4</i>	50
<i>Figura 6.25. Cinética de decomposição sob ar sintético - EVA/RE 100L/PF H4</i>	50
<i>Figura 6.26. Cinética de decomposição sob nitrogênio - EVA/E 5400/PF H4</i>	51
<i>Figura 6.27. Cinética de decomposição sob nitrogênio - EVA/TP 2040 /PF H4</i>	51
<i>Figura 6.28. Cinética de decomposição sob nitrogênio - EVA/RE 100L/PF H4</i>	51
<i>Tabela 6.7. Parâmetros cinéticos considerando as condições iniciais para a decomposição térmica dos adesivos EVA/RE 100L/PF H4 , EVA/TP 2040/PF H4 e EVA/E 5400/PF H4 sob ar sintético e nitrogênio</i>	52
<i>Tabela 6.8. Tempo de vida útil das blendas na temperatura de aplicação ($180 \text{ }^\circ\text{C}$) sob ar sintético e nitrogênio</i>	52
<i>Figura 6.29. Curva DSC para a blenda EVA/RE 100L/PF H4 até $250 \text{ }^\circ\text{C}$</i>	54
<i>Figura 6.30. Curva DSC para a blenda EVA/E 5400/PF H4 até $250 \text{ }^\circ\text{C}$</i>	54
<i>Figura 6.31. Curva DSC para a blenda EVA/TP 2040/PF H4 até $250 \text{ }^\circ\text{C}$</i>	55
<i>Tabela 6.9. Temperaturas iniciais de oxidação ($T_{i, DSC}$) para as blendas EVA/RE 100L/PF H4 , EVA/E 5400/PF H4 e EVA/TP 2040/PF H4</i>	55
<i>Tabela 6.10. Ensaio de descascamento em "T" a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ e valores de T_g para as blendas em estudo</i>	57
<i>Figura 6.32. Correlação entre temperatura de transição vítrea e tração a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ para as blendas estudadas</i>	58

1. Resumo

Os adesivos "hot melt" são blendas poliméricas aplicadas no estado fundido para fechamento de embalagens. Neste trabalho, procedemos à análise térmica e ensaios de adesão de alguns adesivos "hot melt" desenvolvidos para embalagens de alimentos congelados, buscando as formulações de melhor estabilidade térmica na temperatura de aplicação (180 °C) e desempenho de colagem na temperatura do freezer. Estes adesivos contêm diferentes matérias-primas, tais como copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA), resinas promotoras de adesão e ceras.

As técnicas utilizadas para as análises térmicas foram a termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para avaliação das colagens, foi utilizado um dinamômetro.

Das análises de calorimetria exploratória diferencial foi possível concluir que a miscibilidade da resina nas blendas estudadas pode ser monitorada pelo maior ou menor deslocamento da T_g do EVA. Os ensaios mecânicos de colagem a -18 °C mostraram que a miscibilidade destes sistemas, que tem impacto direto sobre sua T_g , é responsável pela melhor ou pior performance adesiva. A blenda contendo uma resina terpênica-fenólica (TP 2040), altamente imiscível, apresentou o melhor resultado de tração de descascamento a -18 °C. Já a blenda contendo um éster de pentaeritritol (RE 100 L), de alta miscibilidade, foi a que teve resultado menos satisfatório neste teste.

A calorimetria exploratória diferencial, assim como a termogravimetria, se mostraram importantes ferramentas para avaliação da estabilidade térmica dos adesivos. A blenda contendo EVA, um oligômero de ciclopenteno e uma cera sintética foi a que apresentou maior estabilidade térmica.

2. Abstract

The "hot melt" adhesives are polymeric blends applied in the molten state for case and carton sealing. In the present work, we carried out the thermal analysis and bonding evaluations of some hot melt adhesives for freezer grade carton sealing. These adhesives contained different raw materials, such as ethylene / vinyl acetate copolymers (EVA), tackfying resins and waxes, and we pursued the formulations with the best pot life in the application temperature (180 °C) and bonding performance in the blast freezer temperature (-18 °C).

The techniques used for the thermal analysis were the thermogravimetric analysis (TGA) and the differential scanning calorimetry (DSC). For the bonding assessments, a dynamometer was used.

From the DSC curves it was possible to figure out that the miscibility of the resin in the blends can be monitored by the EVA's T_g displacement. The bonding force analysis at -18 °C showed that the miscibility of these systems is responsible for the adhesive performance. The blend containing a terpene-phenolic resin (TP 2040), highly immiscible, had the best result of peeling resistance whereas the blend containing a pentaerythritol ester of rosin (RE 100 L), a very miscible resin, was the one with the less satisfactory result.

The thermogravimetry and the differential scanning calorimetry were important tools for the evaluation of the thermal stability of the adhesives. The blend containing an oligomer of cyclopentene presented the best thermal stability.

3. Introdução ¹⁻⁸

Um dos maiores desafios da indústria de embalagens atual é o desenvolvimento de adesivos para fechamento de embalagens que suportem as baixas temperaturas (-18°C) nas câmaras de estocagem de produtos congelados: hambúrgueres, “nuggets”, quibes, etc. Os adesivos industriais utilizados para fechamento de embalagens – denominados “hot melts” – são aplicados no estado fundido, a 180 °C, e a colagem acontece com o seu resfriamento.

Os “hot melts” consistem de blendas poliméricas termoplásticas de um copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), uma resina de baixa massa molar e uma cera (ver tabela 3.1). O copolímero constitui o princípio ativo de colagem, que precisa ser modificado pela adição da resina e da cera. A resina maximiza a adesão da blenda e sua capacidade de penetração nos substratos a serem colados. A cera reduz a viscosidade no estado fundido e acelera sua solidificação durante o resfriamento.

Tabela 3.1. Propriedades típicas dos componentes de adesivos hot melt

Componente do adesivo Hot melt	\bar{M}_w (g mol ⁻¹)	T _g /°C (DSC)
Copolímero de etileno – acetato de vinila (EVA)	40000	-35 a -20
Resina alifática derivada de petróleo	1500	40 - 80
Cera	400	50 a 60

Quando estudamos blendas, a presença de uma única transição vítrea (T_g) é uma evidência de miscibilidade. Devido à baixa contribuição entrópica à energia livre destes sistemas, a formação de blendas miscíveis depende de interações entálpicas entre os componentes da blenda. Observa-se na tabela 3.1 que a massa molar ponderal média (\bar{M}_w) da resina e da cera são bem menores do que a do copolímero. Por esta razão, estes sistemas são em geral considerados parcialmente miscíveis²⁻⁵, e a T_g da blenda resultante é próxima da T_g do copolímero⁶. Por outro lado, esta T_g é deslocada para valores mais próximos de 0°C quando o polímero apresenta alta miscibilidade com a resina e a cera. A nível macroscópico, a alta miscibilidade entre o polímero e a resina confere boa flexibilidade à blenda a temperatura ambiente. Já uma baixa miscibilidade torna a blenda quebradiça, e portanto incompatível a temperatura ambiente. É importante, neste momento, discutir os conceitos de miscibilidade e compatibilidade⁷. Miscibilidade é um termo termodinâmico, associado à existência de uma única fase no sistema. Compatibilidade, por outro lado, é um termo tecnológico, relacionado às propriedades mecânicas do adesivo. Sabe-se que as propriedades adesivas a baixas temperaturas de blendas dependem de suas temperaturas de transição vítrea (T_g)⁶: quanto mais baixa a T_g (e portanto menor a miscibilidade do adesivo), maior será a resistência do adesivo ao “freezer”. O sucesso destes adesivos está, por conseguinte, diretamente relacionado à correta formulação das blendas, de maneira a otimizar a T_g resultante da blenda polimérica base do adesivo.

Neste trabalho, procedemos à análise térmica e ensaios de adesão de algumas blendas contendo diferentes matérias-primas, buscando as formulações de melhor estabilidade térmica e desempenho de colagem na temperatura do freezer.

4. Aspectos fundamentais das técnicas de caracterização empregadas neste trabalho⁸⁻¹¹

4.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)⁸

Em sistemas poliméricos, a calorimetria exploratória diferencial é utilizada para determinar transições térmicas tais como a transição vítrea, cristalização e fusão. Estas transições térmicas são monitoradas ao longo do aquecimento ou resfriamento da amostra.

Na curva de aquecimento da amostra, o primeiro evento que aparece é a transição vítrea do polímero, temperatura na qual se iniciam as rotações livres das cadeias. Este fenômeno endotérmico, considerado uma transição de segunda ordem, ocorre notadamente em polímeros amorfos.

Após a transição vítrea, o fenômeno endotérmico tipicamente detectado é a fusão, na qual a estrutura cristalina do polímero, caso esta exista, é desfeita. Esta é uma transição de primeira ordem, mais facilmente detectável em uma curva DSC do que a transição vítrea. Vale ressaltar que, caso a estrutura polimérica seja densamente estabilizada por ligações cruzadas entre as cadeias, o polímero carbonizará sem que haja fusão.

Um outro evento endotérmico detectado em curvas de aquecimento é a chamada relaxação de cadeia, fenômeno associado à história térmica do polímero. Para eliminá-la, costuma-se considerar para fins de análise apenas a segunda curva de aquecimento, visto que este fenômeno desaparece após o primeiro ciclo de aquecimento.

Já na curva de resfriamento da amostra, partindo-se do estado fundido, o evento térmico mais importante a ser detectado é a cristalização, que é a temperatura na qual as cadeias do polímero se reorganizam em estruturas mais ordenadas (cristalitos), sendo este um processo exotérmico.

Nesta técnica, é medida a diferença do fluxo de calor entre a amostra em análise e uma referência, em função do tempo ou da temperatura. A temperatura é controlada segundo um programa pré-estabelecido, em uma dada atmosfera de purga.

Neste trabalho, utilizamos um aparelho onde a amostra e a referência são aquecidos por uma mesma fonte, registrando-se a diferença de temperatura entre as mesmas. Esta informação em seguida é convertida em diferença de fluxo de calor. Nas curvas de DSC reportadas neste trabalho, os sinais endotérmicos são registrados abaixo da linha base, ficando os sinais exotérmicos na parte superior.

4.2. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG)⁸⁻¹¹ é uma técnica da análise térmica que examina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou em função do tempo, no caso da análise isotérmica. Embora a maioria dos eventos térmicos não causem variação na massa da amostra, tais como a fusão, cristalização e transição vítrea, há importantes exceções, com destaque para a vaporização, oxidação e decomposição.

A TG é, portanto, uma análise complementar à DSC, fornecendo informações a respeito da estabilidade térmica das amostras sob variadas condições e sobre a cinética dos processos físico-químicos que estão ocorrendo na amostra. As características da variação de massa do material são fortemente dependentes das condições experimentais utilizadas, tais como a massa inicial, volume e forma da amostra, a natureza e pressão da atmosfera utilizada (gás de purga), razão de aquecimento, natureza do cadinho e a configuração do aparelho. Portanto, uma curva TG não pode ser considerada uma “impressão digital” da amostra sem que uma série de condições sejam pré-estabelecidas e mantidas ao longo de todo o experimento.

As curvas TG são geralmente apresentadas como a variação de massa (Δm) expressa na forma de percentagem no eixo da ordenada, em função da temperatura ou tempo no eixo da abscissa. Para agilizar os experimentos, pode-se utilizar a TG de alta resolução, técnica na qual a razão de aquecimento q varia ao longo da análise, de maneira que seja máxima em momentos onde não ocorre nenhum evento térmico e mínima durante os eventos. Esta técnica não foi aplicada neste trabalho, pois como veremos mais adiante o método utilizado para obtenção de dados de cinética de reação mantém a razão de aquecimento “ q ” constante por todo o ensaio.

A interpretação das curvas TG é bastante facilitada com a comparação de seus dados com aqueles obtidos de outras técnicas de caracterização. A elucidação dos mecanismos reacionais envolvidos na decomposição da amostra, por exemplo, pode ser conseguida através da análise dos gases oriundos da mesma durante o experimento, acoplado este equipamento a um espectrômetro de massa (TG-MS), espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR) e cromatógrafos de gás (TG-GC). O trabalho desenvolvido por McGrattan ⁹ sobre a decomposição de copolímeros de acetato de vinila (EVA) constitui um importante exemplo da conjugação de todas estas técnicas para a análise de polímeros.

Pode-se obter dados sobre cinética de reação através de experimentos de TG ⁸⁻¹¹, especialmente no modo não isotérmico. Os experimentos não isotérmicos são os mais preferidos devido a sua maior rapidez. Inicialmente, é preciso definir para um sistema heterogêneo a taxa de conversão ou velocidade de decomposição ($d\alpha/dt$) como sendo:

$$d\alpha(t)/dt = k(T) f[(\alpha(t))]g(\alpha, T)h(\Sigma X_i Y_i \dots) \quad (1)$$

onde $k(T)$ e $f[(\alpha(t))]$ são funções da temperatura e da conversão, respectivamente, $g(\alpha, T)$ contém inter-relações entre temperatura e conversão, e $h(\Sigma X_i Y_i \dots)$ representa todas as outras variáveis, tais como pressão e composição da atmosfera, características da preparação da amostra, etc.

Geralmente, à função $g(\alpha, T)$ atribui-se o valor de 1, e o termo $h(\sum X_i Y_i \dots)$ também é considerado constante, igual a 1. O coeficiente $k(T)$ é considerado igual ao da equação de Arrhenius [$k=A\exp(-E_a/RT)$], e a função $f[\alpha(t)]$ assume a forma geral $f[\alpha(t)] = (1-\alpha)^n$, onde n é a ordem de reação. Com estas considerações, chegamos à equação 2:

$$d\alpha(t)/dt = A\exp(-E_a/RT) (1-\alpha)^n \quad (2)$$

onde A é o fator pré-exponencial e E_a a energia de ativação

Supondo uma razão de aquecimento q variável, podemos escrever a equação 3:

$$d\alpha(t)/dT = (A/q)\exp(-E_a/RT) (1-\alpha)^n \quad (3)$$

Diferenciando a equação 3 em relação à temperatura e reagrupando os termos assim obtidos, chegamos à equação 4:

$$\ln(q/T^2) = (-E_a/R)(1/T) + \ln [(AR/E_a)n(1-\alpha)^{n-1}] \quad (4)$$

Finalmente, o método utilizado neste trabalho, proposto por Dobkowski e Rudnick ¹², permite a estimativa do tempo de vida do polímero a partir dos dados iniciais de decomposição térmica. Considera-se que a conversão “ α ” tende a zero, e a ordem de reação é 1 ($n = 1$). Obtemos portanto:

$$\ln(q_i/T_i^2) = (-E_a/R)(1/T_i) + \ln(A_iR/E_a) \quad (5)$$

onde o “i” subscrito indica que os dados foram tomados no início da decomposição. A partir de um gráfico de $\ln(q_i/T_i^2)$ contra $1/T_i$, pode-se obter, através do coeficiente angular da reta, a energia de ativação do início da decomposição e do coeficiente linear da mesma o fator pré-exponencial. O tempo de vida t do polímero é dado por:

$$t = (1/A_i)\exp(E_a/RT) \quad (6)$$

Embora haja um grande número de métodos de análise cinética de dados de TG⁸, optamos por trabalhar especificamente com este método devido a sua extrema praticidade, ideal para o dia-a-dia no meio industrial. É importante ressaltar que o método de Dobkowski e Rudnick¹² utiliza razões de aquecimento “q” constantes ao longo da curva TG.

4.3. Descascamento em “T”

Um conceito fundamental em tecnologia de adesivos é o de junta adesiva, a qual por definição é a estrutura tríplice formada pelo substrato 1 / adesivo / substrato 2. (figura 4.1). No desenvolvimento e análise de adesivos, este corpo de prova é submetido a ensaios mecânicos onde a colagem é tracionada em um dinamômetro, obtendo-se como resultado valores em gF/m.

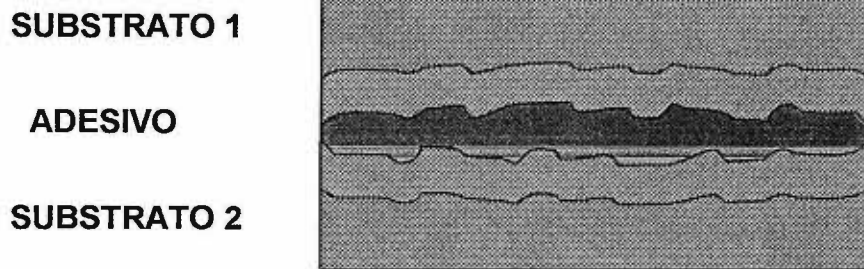


Figura 4.1. Junta adesiva

No descascamento em T (do inglês "T-peel"), a junta adesiva é composta por dois substratos flexíveis (folhas de alumínio), de 25 mm de largura e 305 mm de comprimento, estando a colagem ao longo de 229 mm dos corpos de prova (figura 4.2). Estes testes estão de acordo à norma ASTM D-1876 ²¹.

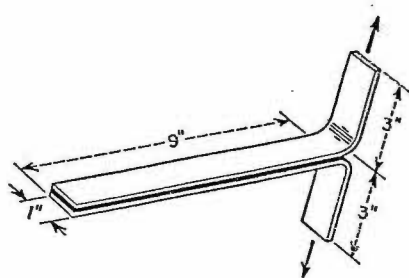


Figura 4.2. Junta adesiva para descascamento em T

5. Procedimento experimental

5.1. Materiais ^{13 - 19}

As matérias-primas utilizadas para a preparação das blendas foram as seguintes:

Ceras

1. Cera microcristalina da Petrobrás (abreviatura: MI).
2. Cera de polietileno *Marcus Wax 200*, da Marcus Oil & Chem (abreviatura: MC).
Esta cera é um sub-produto da polimerização do PE, apresentando alto índice de polidispersão.
3. Cera de polietileno *Paraflint H-4*, da Schumann-Sasol (abreviatura: PF H-4).
Esta cera é obtida através do processo Fischer-Tropsch, e apresenta baixo índice de polidispersão.

Resinas

1. Resina *Escorez 5400*, da Exxon Chemical (abreviatura: E 5400). Este oligômero é obtido pela polimerização seguida pela hidrogenação do ciclopentadieno.
2. Resina *Sylvarez TP 2040*, da Arizona Chemical (abreviatura: TP 2040). Este oligômero é obtido pela reação entre terpenos e o fenol.

3. Resina *Sylvalite RE 100L*, também da Arizona Chemical (abreviatura: RE 100L). Este oligômero é obtido pela esterificação do ácido abiético ("breu") com o pentaeritritol, seguido de hidrogenação.

EVA

1. Poli(etileno-co-acetato de vinila) (28% de acetato de vinila, 400 g/10' de índice de fluidez a 150 ° C) *Elvax 210*, da Du Pont (abreviatura: EVA).

Na figura 5.1, temos uma representação esquemática da estrutura molecular das matérias-primas.

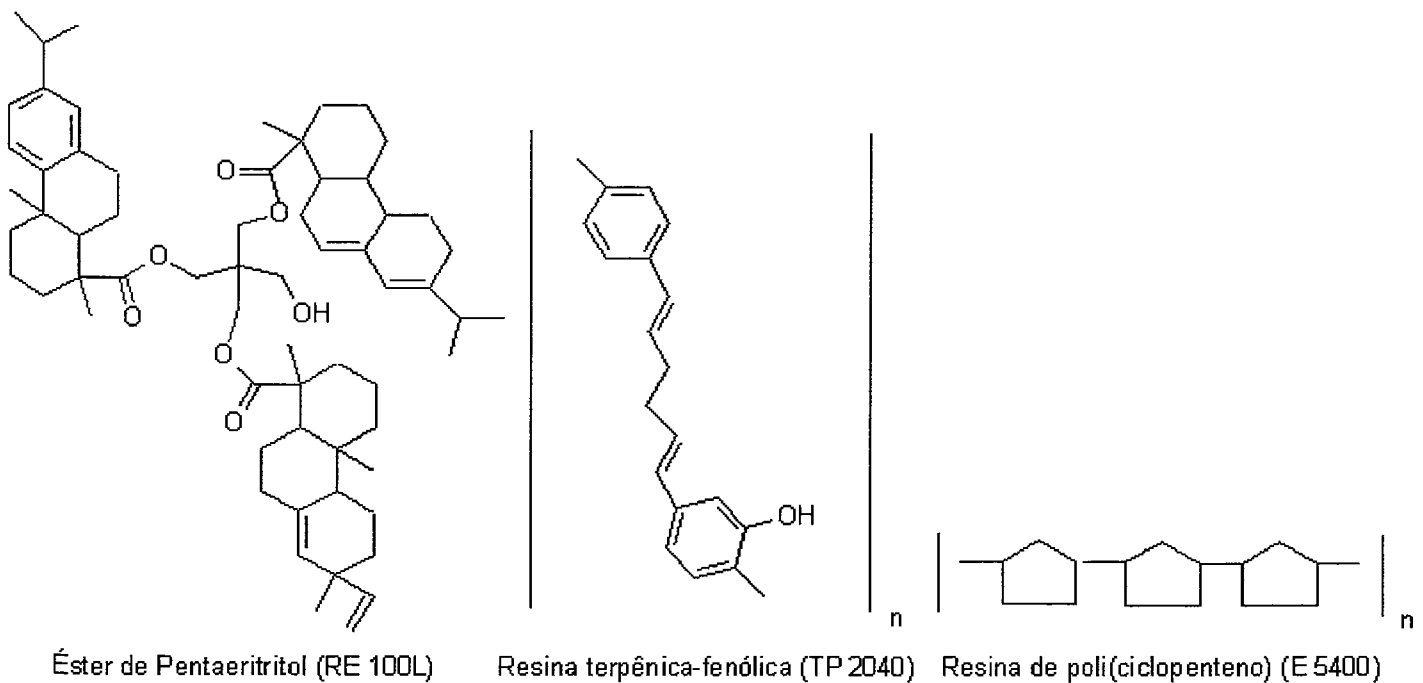
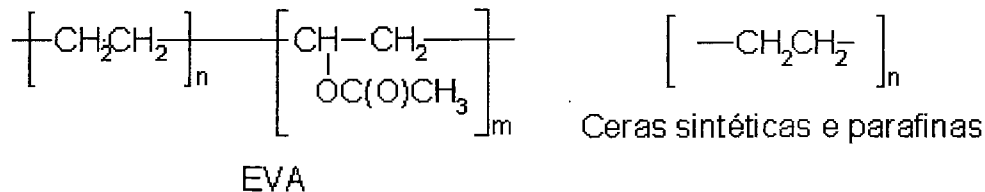


Figura 5.1. Estrutura molecular das matérias - primas

5.2. Preparação das blendas ²¹

Todas as blendas apresentaram a seguinte composição: 40% de resina, 30% de copolímero e 30% de cera. A cera e a resina foram fundidas juntas e homogeneizadas com um misturador *Pendraulik* a uma rotação máxima de 5600 rpm. O torque neste misturador é realizado por um sistema com ar comprimido. Em seguida, o EVA foi adicionado lentamente. A blenda foi mantida sob agitação até homogeneização completa. A temperatura foi mantida entre 150 e 160 °C.

5.3. Métodos experimentais e equipamentos utilizados

5.3.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um aparelho modelo DSC 10 da TA Instruments, com acessório de refrigeração mecânica MCA, utilizando nitrogênio como gás de purga em vazão constante de 30 cm³ min⁻¹. A massa das amostras foi mantida entre 8 e 10 mg, utilizando-se cadinhos de alumínio semi-herméticos. O método utilizado foi o seguinte: de início, aquecimento da temperatura ambiente até 200 °C seguido de resfriamento até -60 °C, temperatura na qual o sistema foi mantido durante dez minutos para atingir o equilíbrio térmico. Finalmente, foi registrada uma segunda curva de aquecimento até 200 °C, a 20°C min⁻¹, para tomada dos valores de T_g e T_m.

Para a análise da estabilidade térmica de algumas das blendas estudadas, obtivemos novas curvas DSC utilizando cadinhos herméticos com 5 mg de amostra. Utilizamos o mesmo método descrito anteriormente, com exceção à segunda curva de aquecimento, que foi registrada até 250 °C para tomada do valor da temperatura inicial de oxidação ($T_{i, DSC}$), utilizando ar sintético como gás de purga em vazão constante de 30 cm³ min⁻¹.

5.3.2. Termogravimetria (TG)

As curvas TG foram registradas com um aparelho modelo Hi-Res TGA 2950 da TA Instruments, utilizando nitrogênio ou ar sintético como gás de purga, em uma vazão constante de 100 cm³ min⁻¹. A massa inicial esteve entre 3 e 5 mg, e o aquecimento foi realizado da temperatura ambiente até 600 °C, com razão de aquecimento constante. Foi utilizado o método de Dobkowski e Rudnick¹² para cálculo do tempo de vida útil das blendas contendo diferentes resinas.

5.3.3. Descascamento em T (adaptação do método ASTM 1876-72)²¹

As blendas foram aplicadas a 180 °C sobre corpos de prova de alumínio, com uma gramatura de 40 g m⁻². Após resfriamento, as amostras foram então termosseladas a 180 °C e condicionadas a -18 °C por 24 horas. A figura 5.1 mostra um corpo de prova típico. O descascamento em T foi realizado em um dinamômetro Instron, com uma velocidade de 300 mm min⁻¹. Todos os valores reportados são uma média da leitura (tração média obtida) de cinco amostras.



Figura 5.2. Corpo de prova para ensaios de descascamento em T em dinamômetro

6. Resultados e discussão

6.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Consideramos para fins de análise a segunda corrida de aquecimento para obtenção das temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m). A primeira corrida de aquecimento é utilizada somente para eliminar a assim chamada história térmica da amostra, ou seja, as tensões a que ela foi submetida durante seu processamento ⁹.

6.1.1. Matérias-primas

As curvas DSC das matérias-primas estão ilustradas nas figuras 6.1 a 6.7.

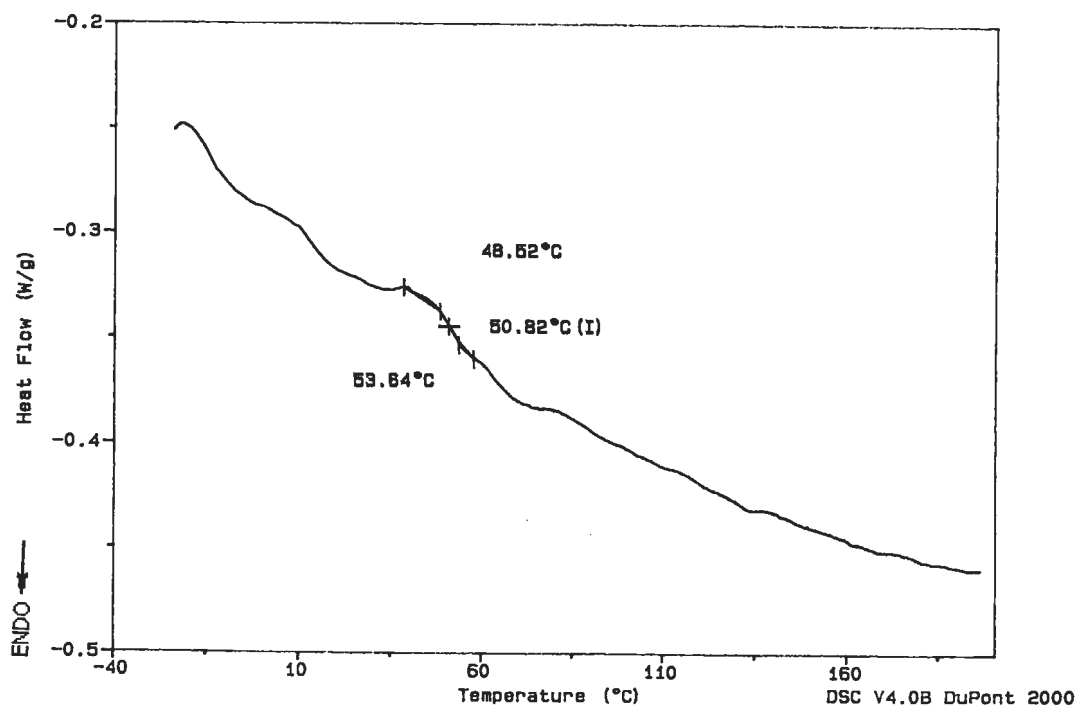


Figura 6.1. Curva DSC para a resina RE 100L

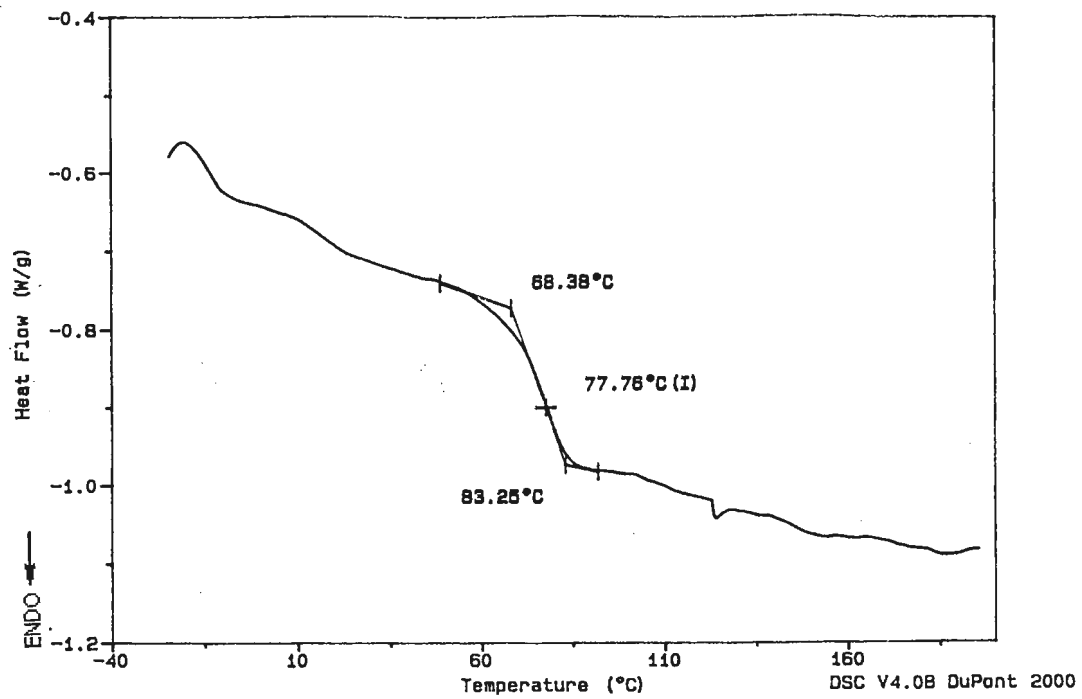


Figura 6.2. Curva DSC para a resina TP 2040

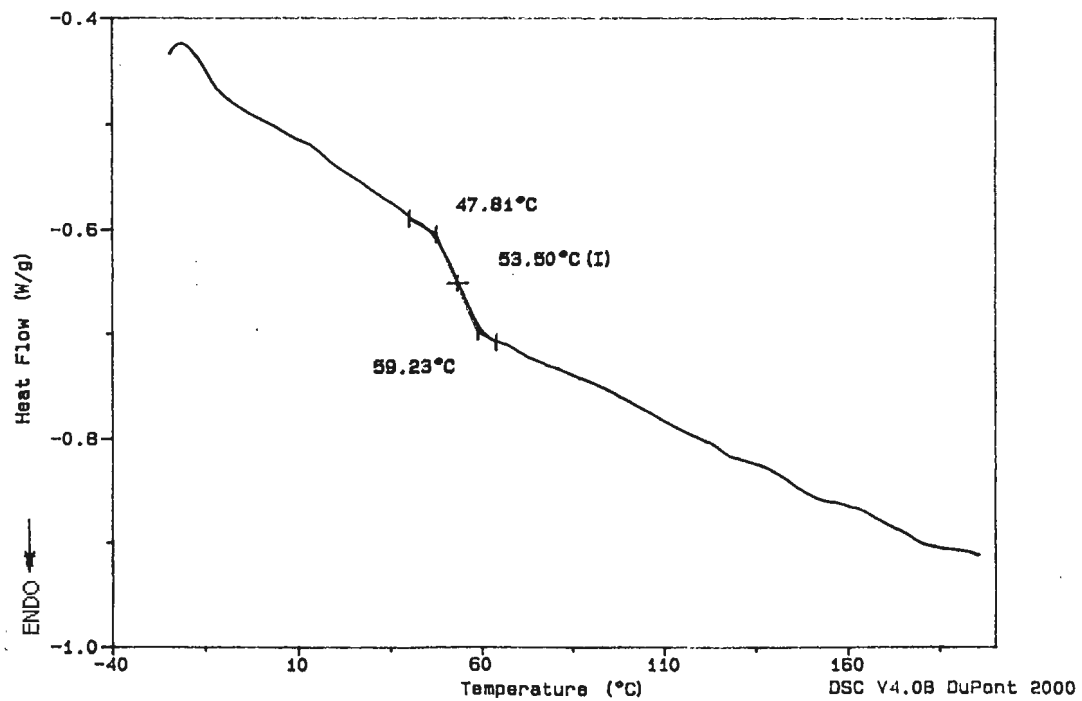


Figura 6.3. Curva DSC para a resina E 5400

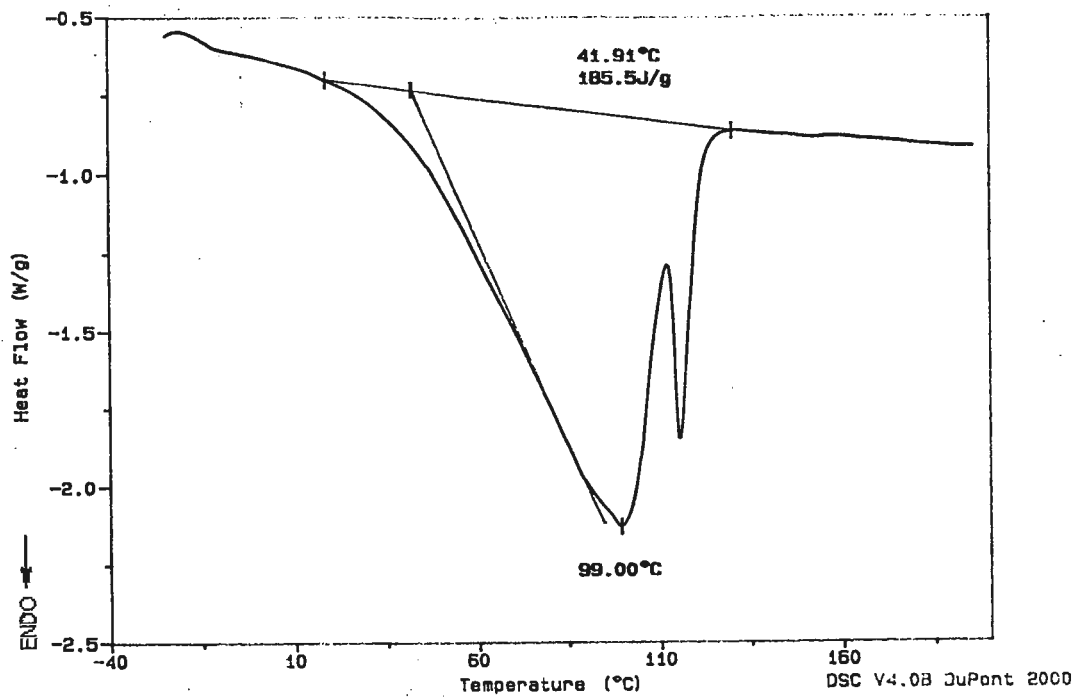


Figura 6.4. Curva DSC para a cera MC

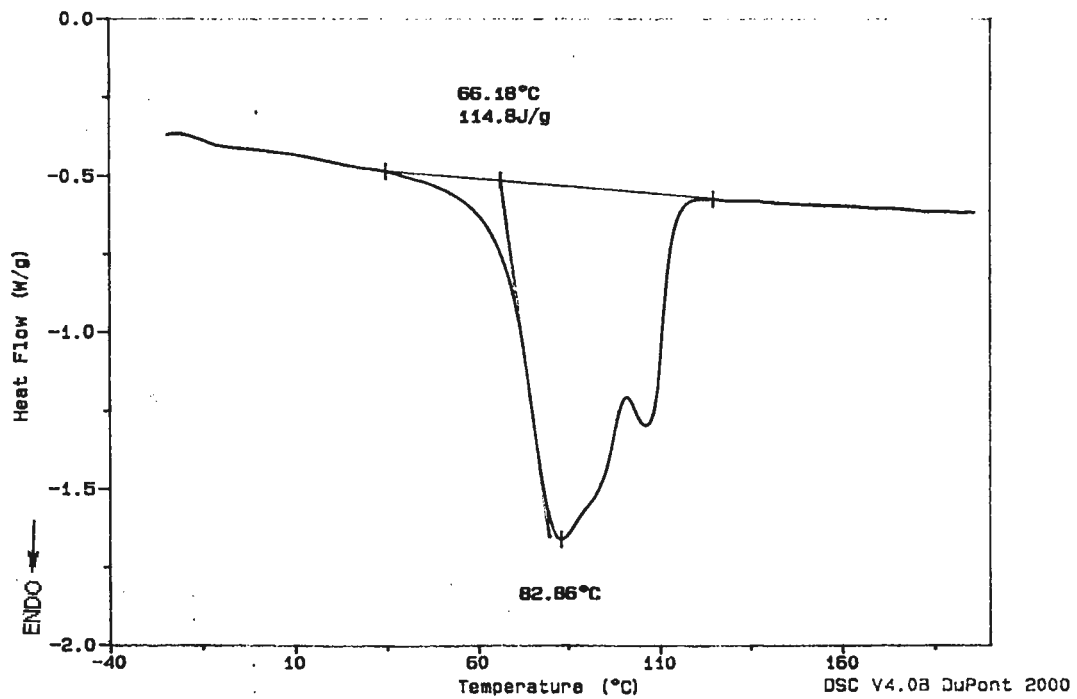


Figura 6.5. Curva DSC para a cera PF H4

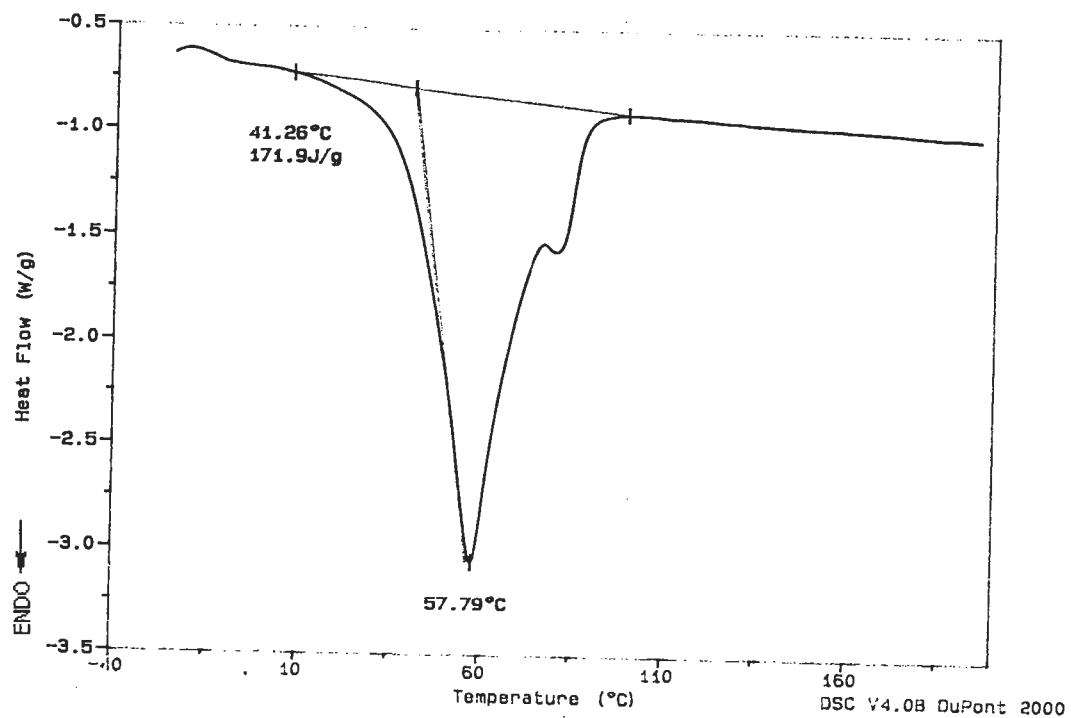


Figura 6.6. Curva DSC para a cera MI

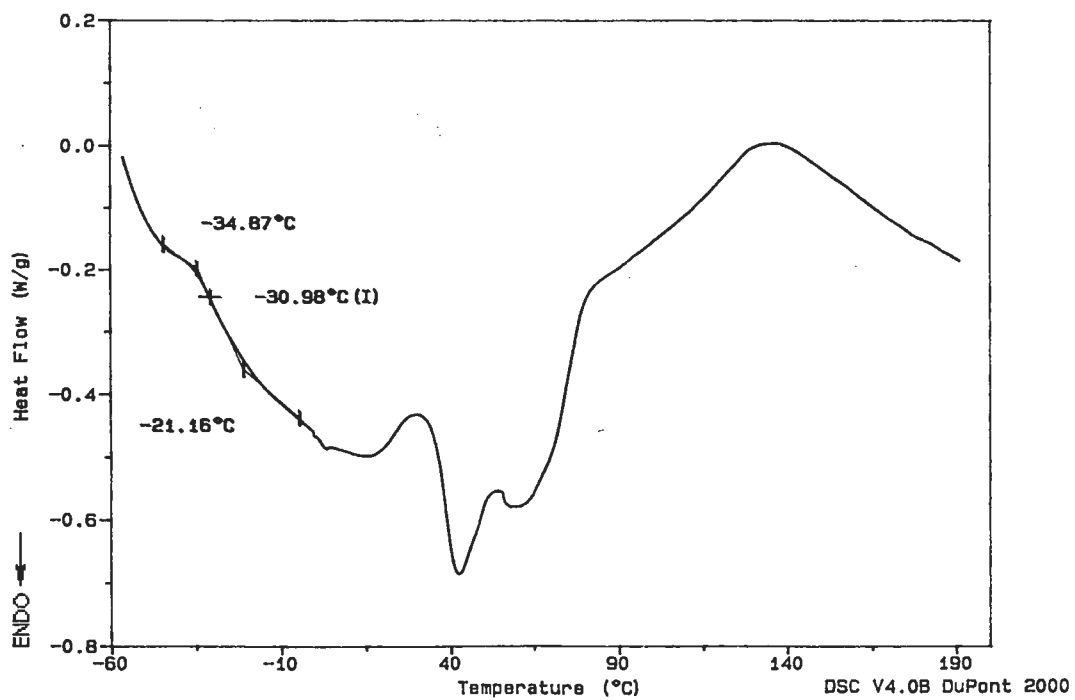


Figura 6.7. Curva DSC para o copolímero EVA

A tabela 6.1 apresenta as temperaturas de transição vítrea das resinas. Não foram detectadas transições de primeira ordem nas curvas DSC destas resinas, visto que estas são amorfas. A T_g foi determinada pelo ponto de inflexão na curva.

Tabela 6.1. T_g das resinas utilizadas

Resina	$T_g / ^\circ\text{C}$
RE 100L	51
TP 2040	78
E 5400	54

Por sua estrutura semicristalina, não foi possível detectar a T_g para as ceras, obtendo-se apenas as temperaturas e entalpias de fusão. Estas informações estão organizadas na tabela 6.2.

Tabela 6.2. T_m e ΔH_m das ceras utilizadas

Cera	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$
MI	58 / 78	172
MC	99 / 114	186
PF H4	78 / 109	115

Os dados reportados nas tabelas 6.1 e 6.2 corroboram os valores especificados nos boletins técnicos destes produtos¹³⁻¹⁹.

O EVA apresentou $T_g = -31\text{ °C}$, $T_{m1} = 41\text{ °C}$, $T_{m2} = 55\text{ °C}$ e $\Delta H_m = 491\text{ J g}^{-1}$. Estes resultados reproduzem aqueles reportados na literatura^{19,20}.

6.1.2. Blendas

Nas figuras de 6.8 a 6.12, temos as curvas DSC obtidas para as blendas estudadas.

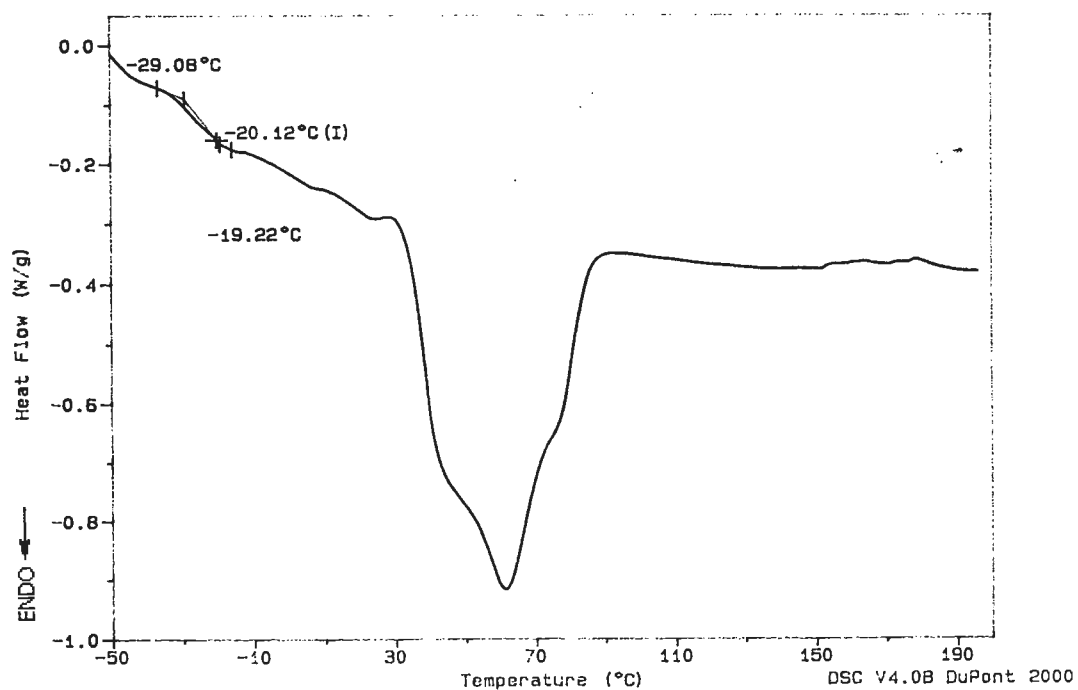


Figura 6.8. Curva DSC para a blenda EVA/E 5400/MI

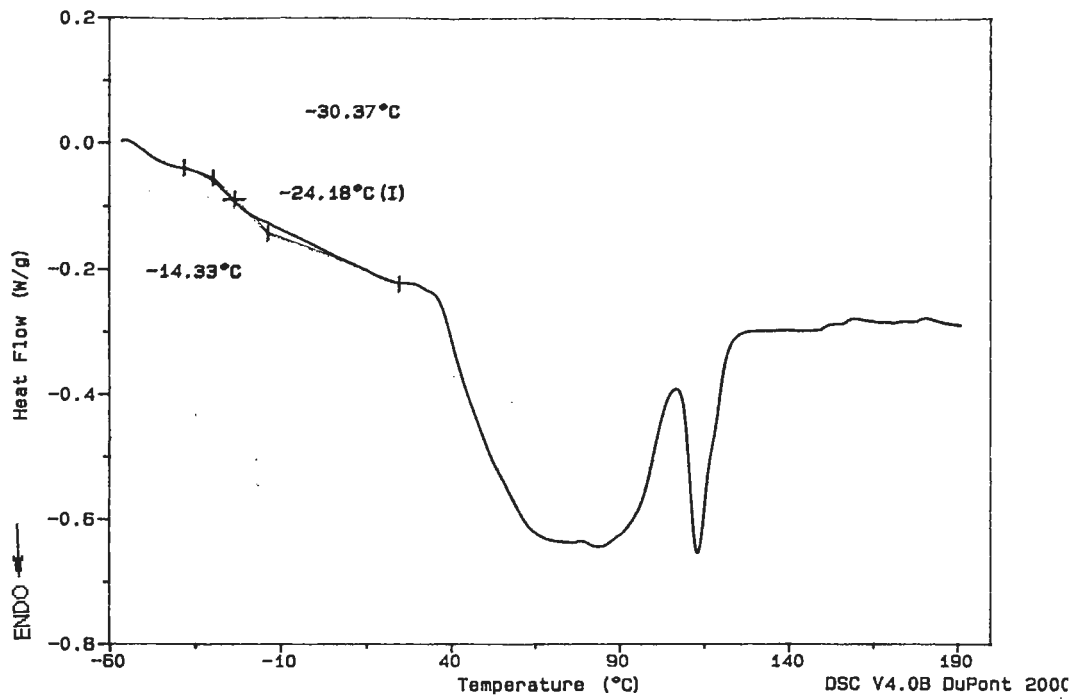


Figura 6.9. Curva DSC para a blenda EVA/E 5400/MC

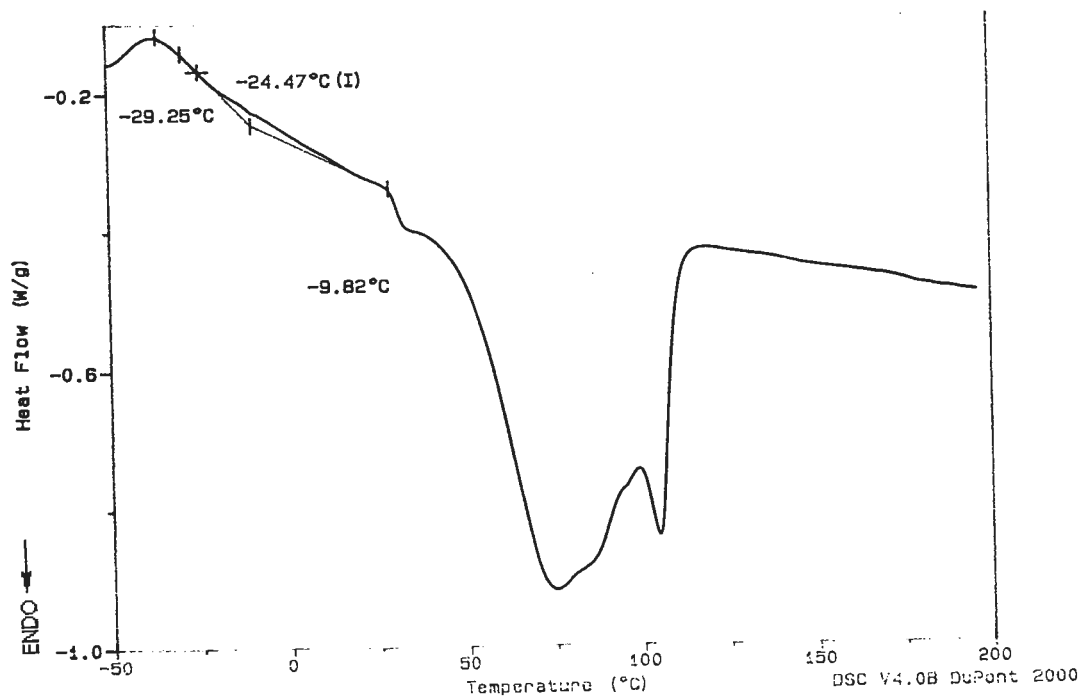


Figura 6.10. Curva DSC para a blenda EVA/E 5400/PF H4

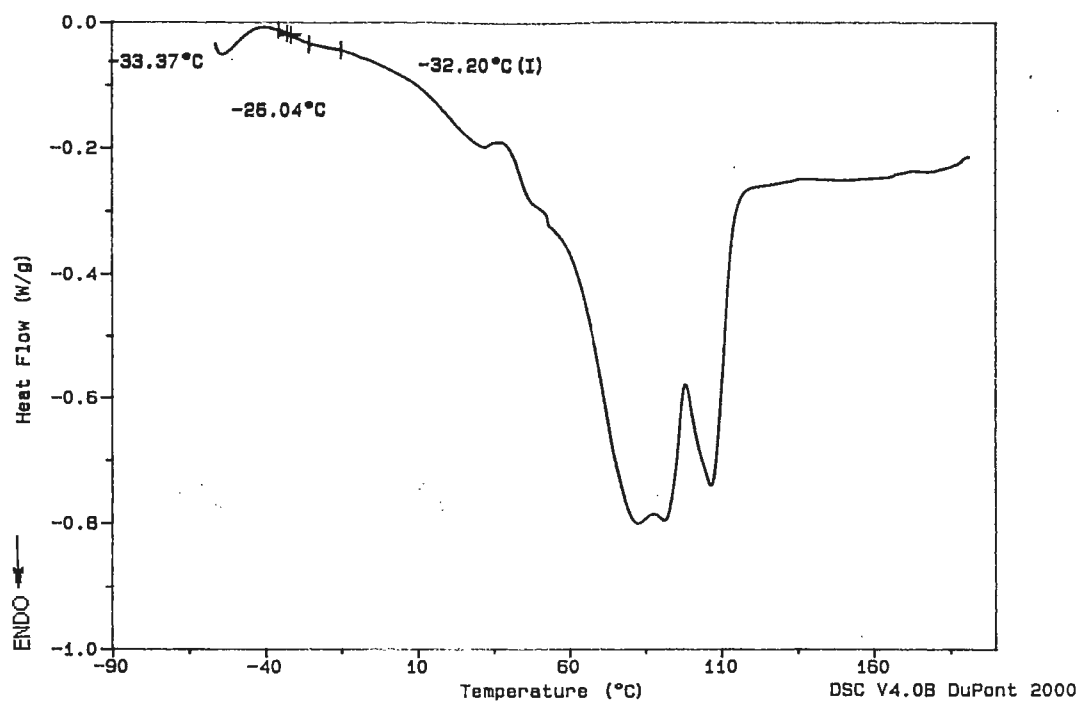


Figura 6.11. Curva DSC para a blenda EVA/TP 2040/PF H4

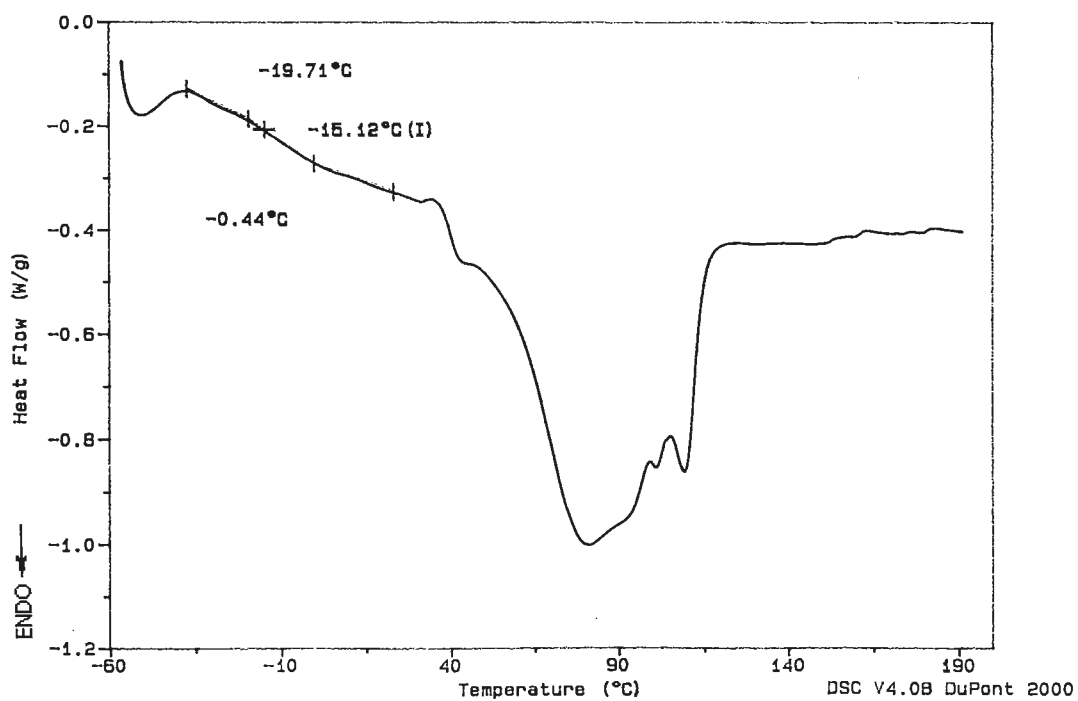


Figura 6.12. Curva DSC para a blenda EVA/RE 100L/PF H4

Os valores de T_g para cada uma das blendas estão resumidos na tabela 6.3. Devido à sobreposição de vários eventos endotérmicos, não foram analisados os demais fenômenos observados nas curvas.

Tabela 6.3. T_g das blendas estudadas

Blenda	$T_g / ^\circ\text{C}$
EVA/RE 100L/PF H4	-15
EVA/TP 2040/PF H4	-31
EVA/ E 5400/PF H4	-24
EVA/E 5400/MC	-24
EVA/E 5400/MI	-20

Observa-se que as temperaturas de transição vítrea das blendas contendo diferentes ceras são bem próximas da T_g do copolímero. Isto mostra que as ceras têm pouca interferência no valor da T_g da blenda. Tal constatação já havia sido reportada na literatura ²¹, atribuída à alta cristalinidade das ceras em contraposição a natureza química predominantemente amorfa das resinas. A única exceção ocorre para o caso da blenda contendo a cera microcristalina (MI), que apresenta uma T_g quase 10 graus acima da T_g do copolímero EVA. A cera microcristalina, portanto, apresenta miscibilidade com o EVA e desloca a T_g da blenda para valores mais próximos de zero. Atribuímos este comportamento para a cera microcristalina a sua baixa massa molar, em relação às demais ceras ¹³⁻¹⁵, que faz com que este componente aja como um plastificante para a blenda ²¹.

Analisando as blendas contendo as diferentes resinas, percebe-se que estas apresentam papel fundamental na T_g da blenda, corroborando os trabalhos da literatura ^{21, 24}. A blenda EVA/TP 2040/PF H4 apresentou valor de T_g bem próximo ao do copolímero EVA, ou seja, a resina TP 2040 é imiscível com o EVA nas proporções utilizadas ²⁴. Esta blenda se mostrou bastante quebradiça à temperatura ambiente, sendo portanto considerada incompatível. A blenda EVA/RE 100 L/PF H4, por outro lado, mostrou a T_g bastante deslocada em direção ao zero, sendo este deslocamento um indicativo da miscibilidade desta resina com o EVA. Esta blenda mostrou grande flexibilidade à temperatura ambiente, sendo classificada como compatível. A blenda contendo a resina E 5400 apresentou uma T_g intermediária entre as duas anteriores, mostrando que a mesma apresenta uma certa miscibilidade com o EVA, quando comparada às demais resinas estudadas. Takemoto et al. ^{25, 26} chegou a estas mesmas conclusões em um estudo mais aprofundado a respeito da miscibilidade de blendas de resina e EVA. Através da construção de diagramas de fases, ele constatou que estas blendas podem ser completamente miscíveis, imiscíveis ou apresentar comportamento LCST ou UCST (temperaturas críticas mínima ou máxima de solução, respectivamente), dependendo da proporção dos componentes e da porcentagem de acetato de vinila no EVA, e que esta maior ou menor miscibilidade influi significativamente nas propriedades mecânicas das blendas. Veremos em uma seção posterior que a temperatura de transição vítrea destes sistemas têm grande influência em sua performance adesiva.

vinila no EVA, e que esta maior ou menor miscibilidade influi significativamente nas propriedades mecânicas das blendas. Veremos em uma seção posterior que a temperatura de transição vítrea destes sistemas têm grande influência em sua performance adesiva.

6.2. Termogravimetria (TG)

6.2.1. Matérias-primas

Como pode ser visto na curva DTG da figura 6.13, o EVA apresenta várias etapas de perda de massa.

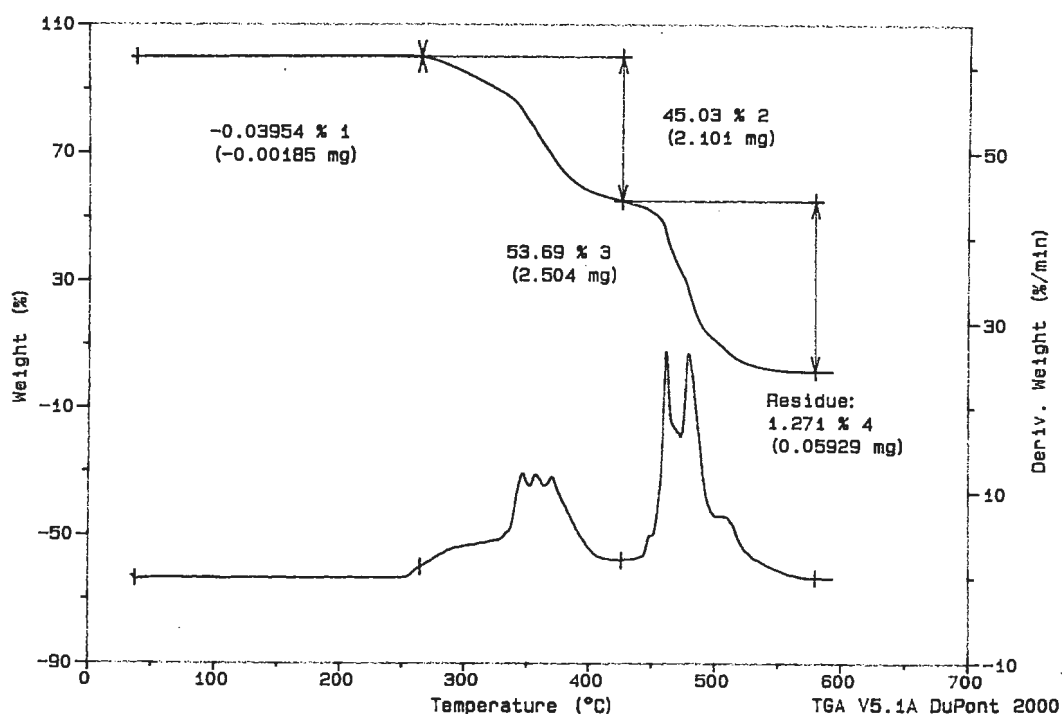
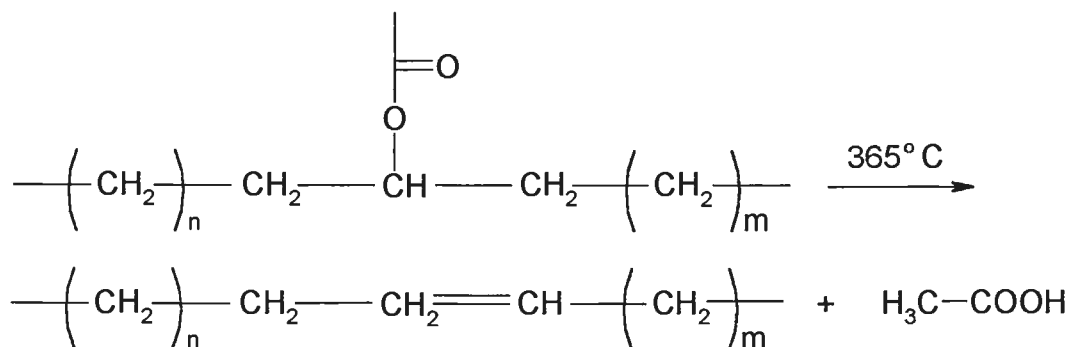
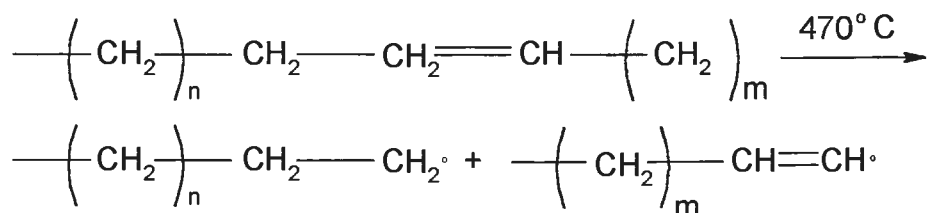


Figura 6.13. Curvas TG e DTG de EVA, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob ar sintético



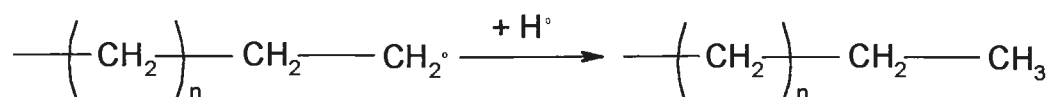
Reação I

Vale ressaltar que uma reação lateral também produz metano, monóxido e dióxido de carbono. À 470 °C, uma segunda reação promove uma cisão do hidrocarboneto linear poliinsaturado em um fragmento radicalar saturado e outro insaturado (reação II):



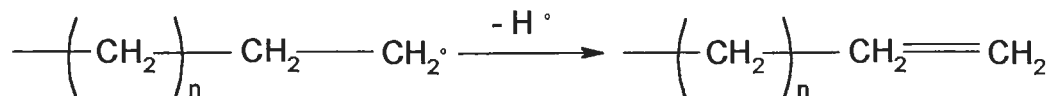
Reação II

O fragmento radicalar saturado pode reagir com um radical hidrogênio, gerando um grupo metila terminal (reação III) ou sofrer abstração de um radical hidrogênio, formando uma terminação vinílica (reação IV, menos favorecida):



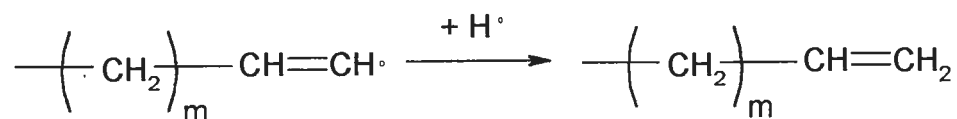
Reação III

Reação III



Reação IV

O fragmento radicalar insaturado sofre adição de um radical hidrogênio, também formando um grupo vinílico terminal (reação V):



Reação V

Dependendo das etapas de decomposições subsequentes, um alcano, alceno ou 1,n-dieno pode ser produzido.

As ceras apresentaram duas etapas de perda de massa (figuras 6.14, 6.15 e 6.16).

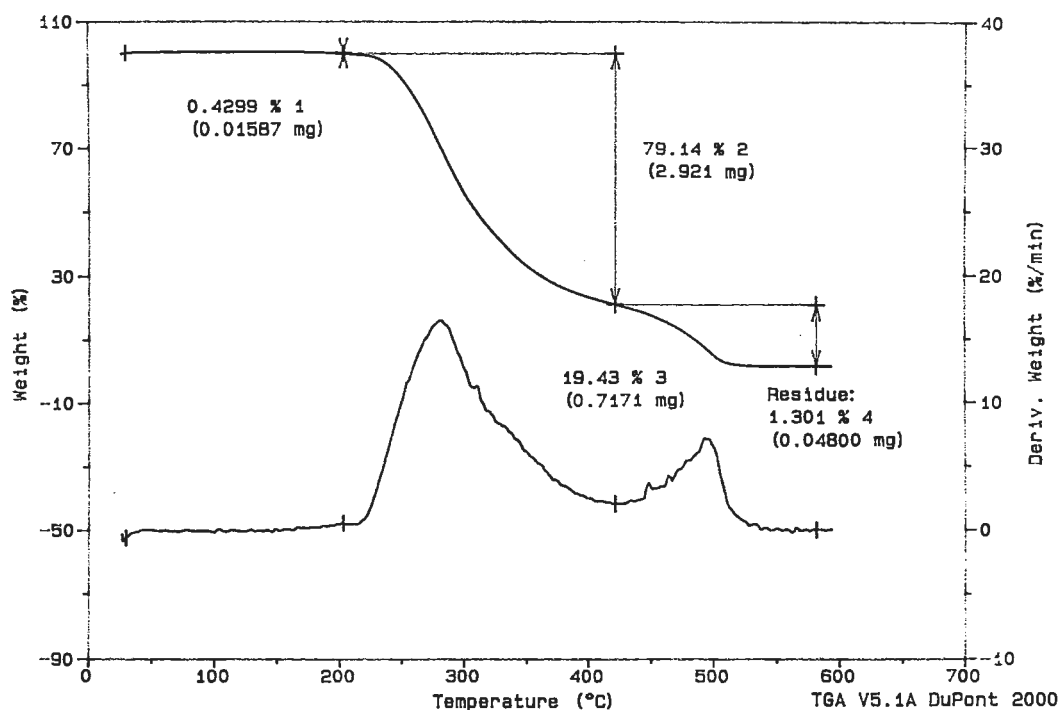


Figura 6.14. Curvas TG e DTG de MC, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob ar sintético

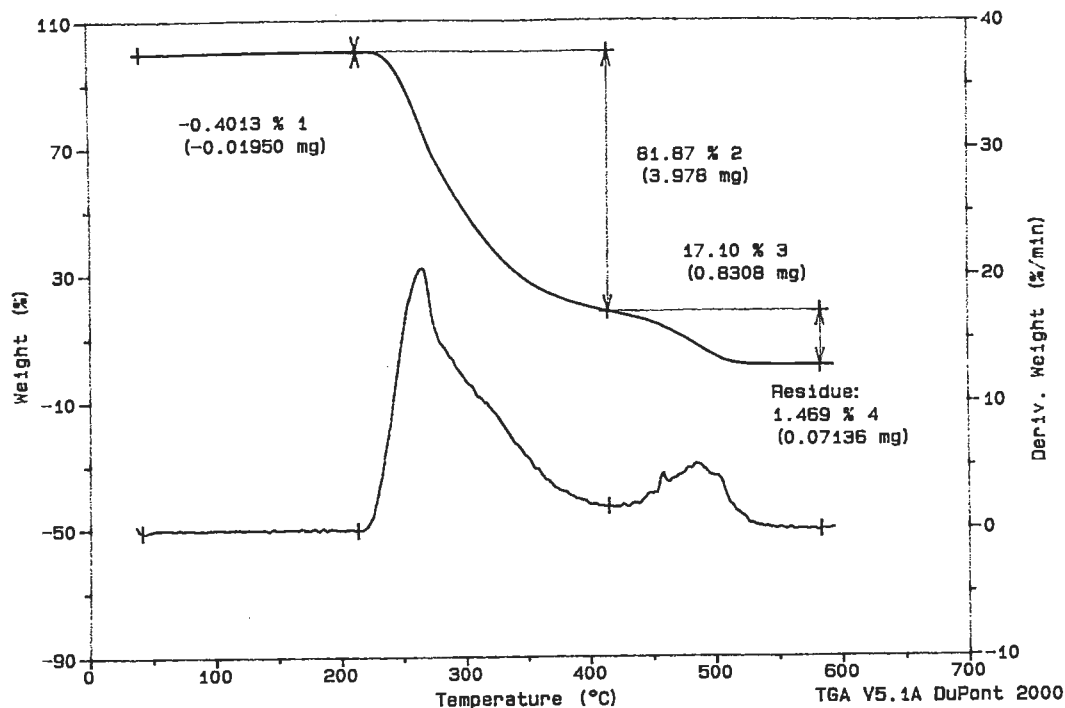


Figura 6.15. Curvas TG e DTG de PF H4 , $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob ar sintético

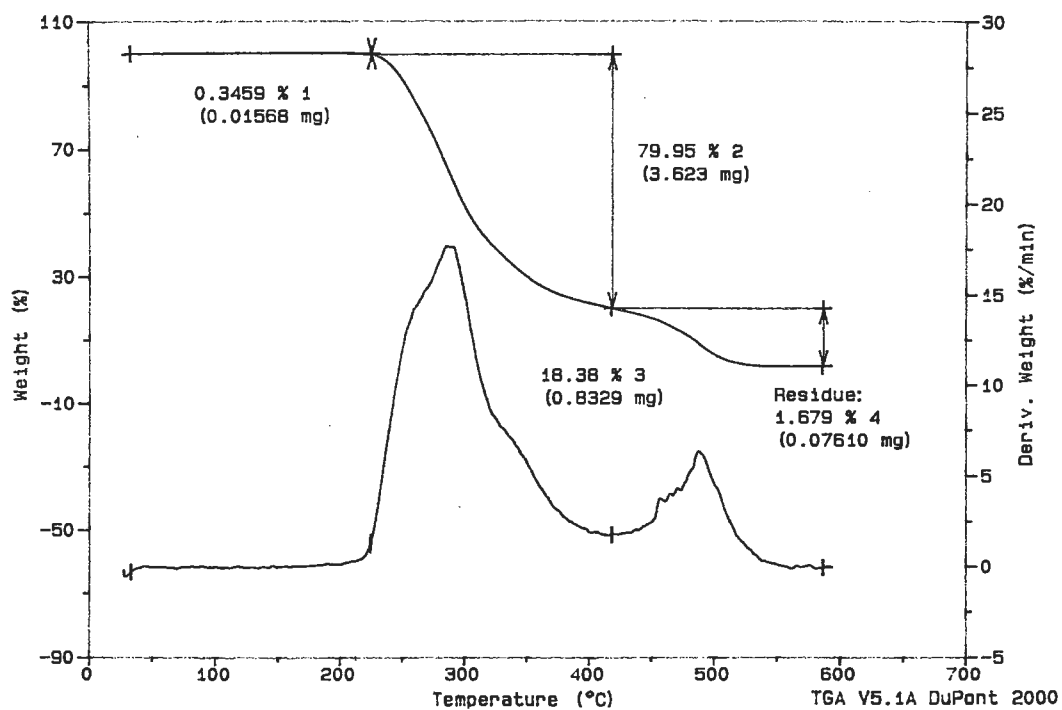


Figura 6.16. Curvas TG e DTG de MI, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob ar sintético

Em todos os casos, estes eventos se assemelham à decomposição de primeira ordem das cadeias hidrocarbônicas, que variam de C_{40} a C_{70} , em uma decomposição semelhante às reações III, IV e V²⁷.

As resinas (figuras 6.17, 6.18 e 6.19) apresentam várias etapas de perda de massa. Vale ressaltar que não foi encontrado nenhum trabalho na literatura acerca dos mecanismos reacionais da decomposição térmica destas resinas. Tais mecanismos precisariam ser estudados através de análises complementares de cromatografia gasosa e espectroscopia no infravermelho, acopladas à termogravimetria⁹. Tais análises não fizeram parte dos objetivos deste trabalho.

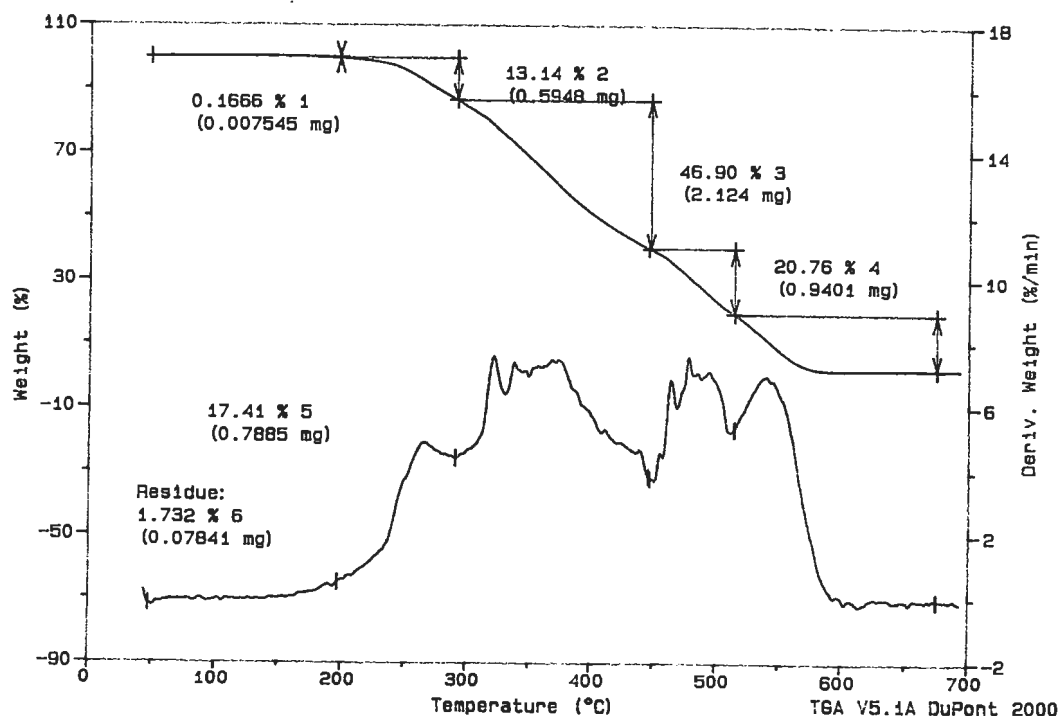


Figura 6.17. Curvas TG e DTG de E 5400, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob ar sintético

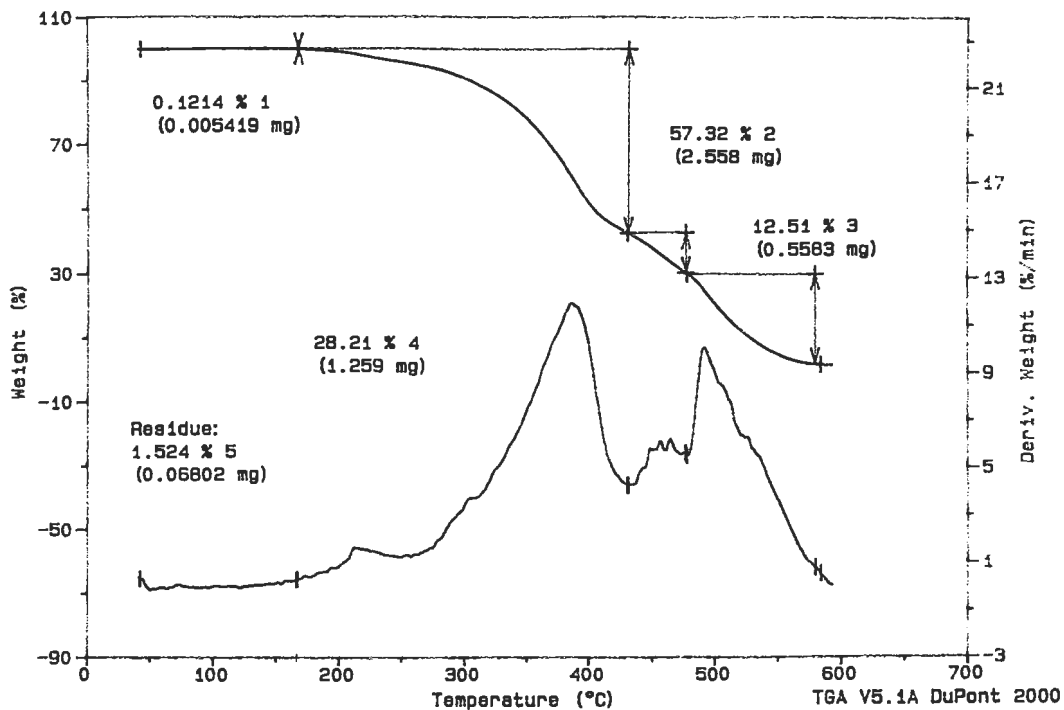


Figura 6.18. Curvas TG e DTG de RE 100L, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob ar sintético

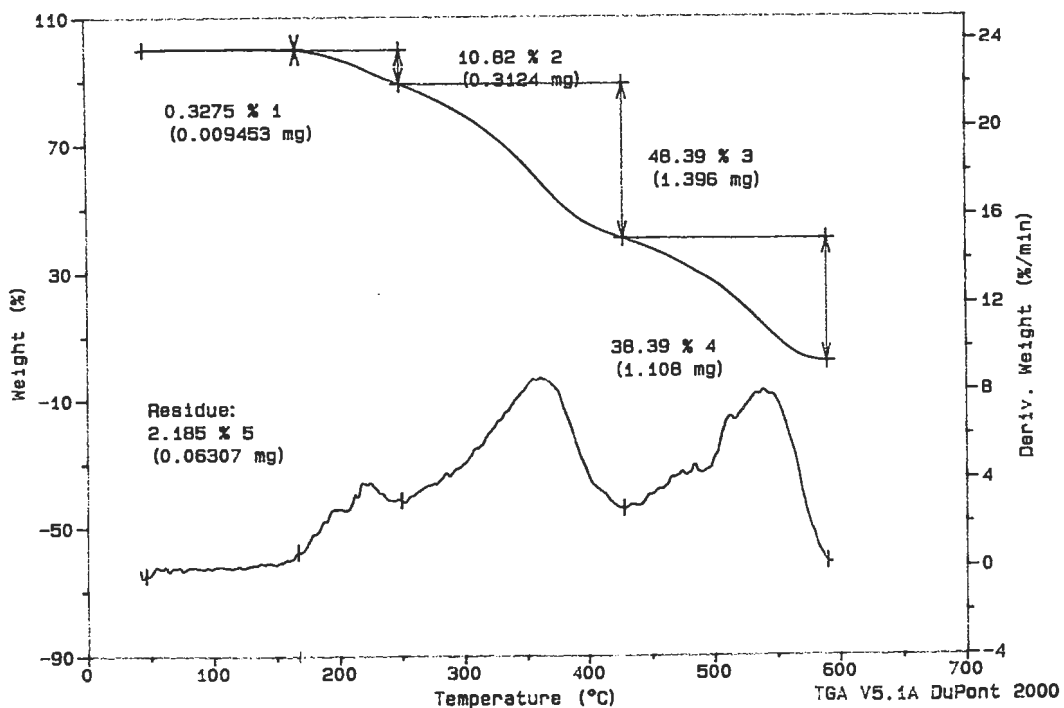


Figura 6.19. Curvas TG e DTG de TP 2040, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob ar sintético

Na tabela 6.4, temos as temperaturas de máximo de perda de massa ($T_{máx}$) e temperaturas iniciais de decomposição (T_i) das matérias primas (sob ar sintético, $q = 20 \text{ °C min}^{-1}$). $T_{máx}$ é determinada pelo ponto de inflexão da curva DTG, e T_i corresponde à temperatura inicial de decomposição, ou seja, o grau de conversão tende a zero para a reação de decomposição térmica. Observamos nesta tabela que as resinas são os componentes menos estáveis da blenda, com valores de T_i inferiores ao copolímero EVA e às ceras.

A resina E 5400 apresenta a maior estabilidade térmica. A resina RE 100L, que já foi reportada na literatura como um dos mais estáveis derivados do ácido abiético²⁸⁻³⁰, apresentou estabilidade semelhante à resina TP 2040.

Em um trabalho posterior, faremos simulações das curvas TG das blendas baseados nas curvas TG das matérias-primas, como já descrito na literatura³².

Tabela 6.4. Temperaturas iniciais de decomposição (T_i) e de máximo de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$) das matérias-primas, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$, sob ar sintético

Matéria-prima	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_{m\acute{a}x} 1^\circ$	$T_{m\acute{a}x}$ eventos
		Evento $^\circ\text{C}$	subsequentes $^\circ\text{C}$
PF H4	210	265	484
MC	202	282	494
MI	206	288	490
E 5400	201	266	339; 479; 540
RE 100L	181	388	460; 505
TP 2040	180	221	360; 531
EVA	282	356	470

6.2.2 Blendas

Como vimos, a resina é o componente de menor estabilidade térmica da blenda, tendo por conseguinte bastante influência sobre o comportamento térmico destes adesivos ³¹. Realizamos os ensaios de termogravimetria com as blendas contendo as diferentes resinas, mantendo a cera e o copolímero constantes, sob ar sintético e sob nitrogênio. As curvas TG sob nitrogênio são apresentadas nas figuras 6.20 a 6.22.

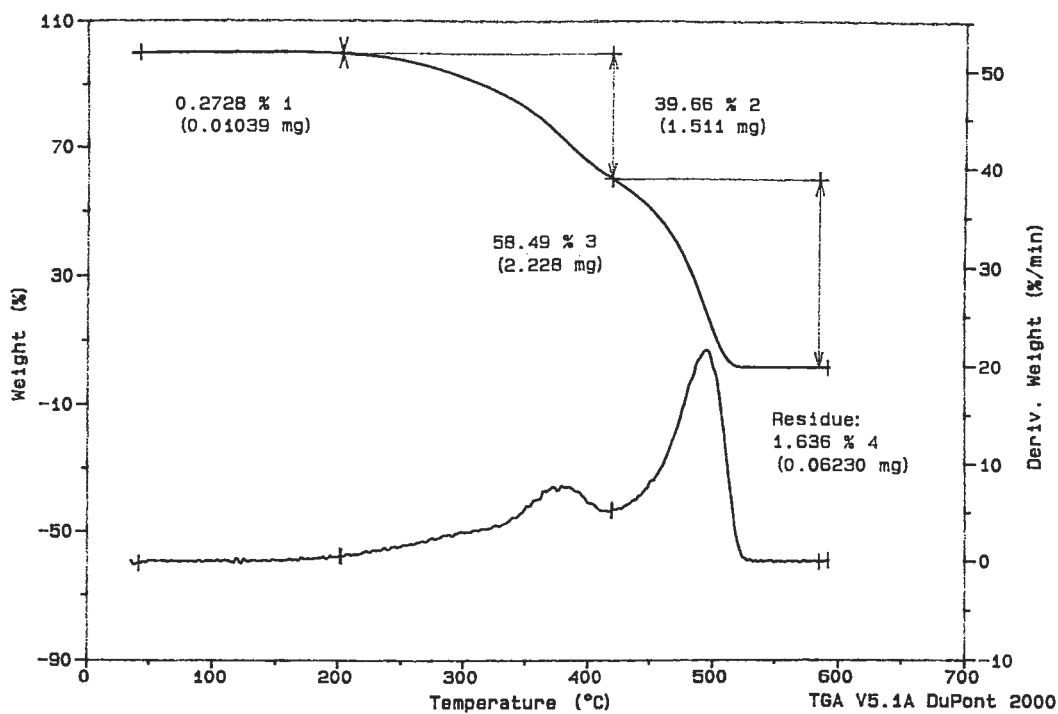


Figura 6.20. Curvas TG e DTG de EVA/E 5400/PF H4, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$,

sob nitrogênio

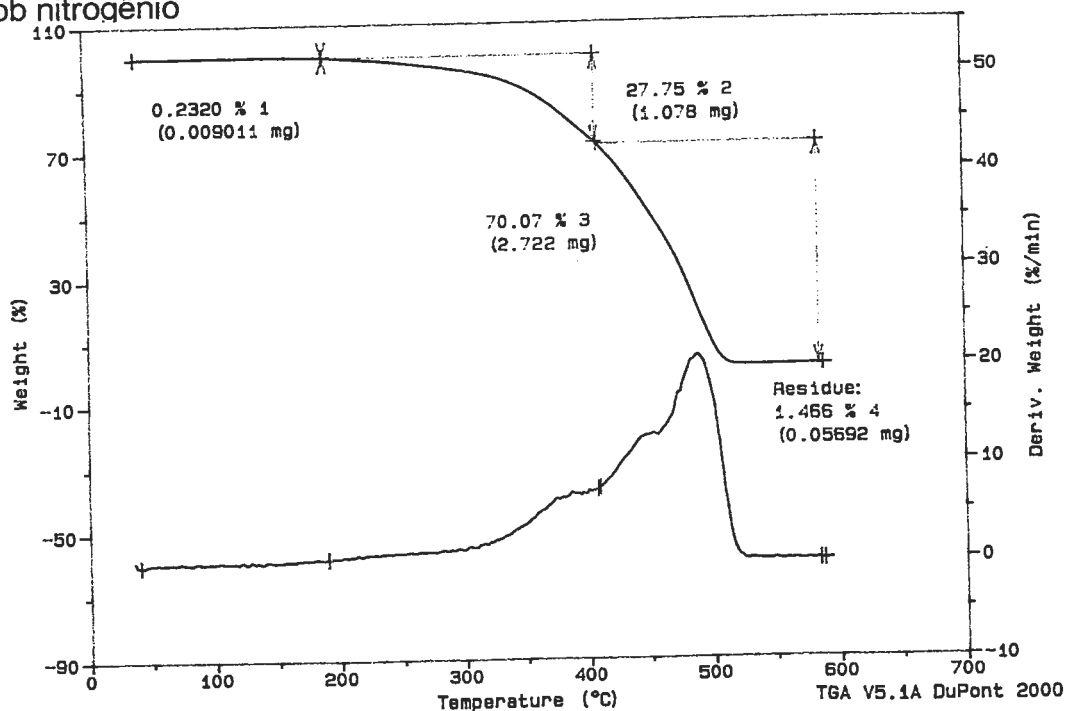


Figura 6.21. Curvas TG e DTG de EVA/RE 100L/PF H4, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$,

sob nitrogênio

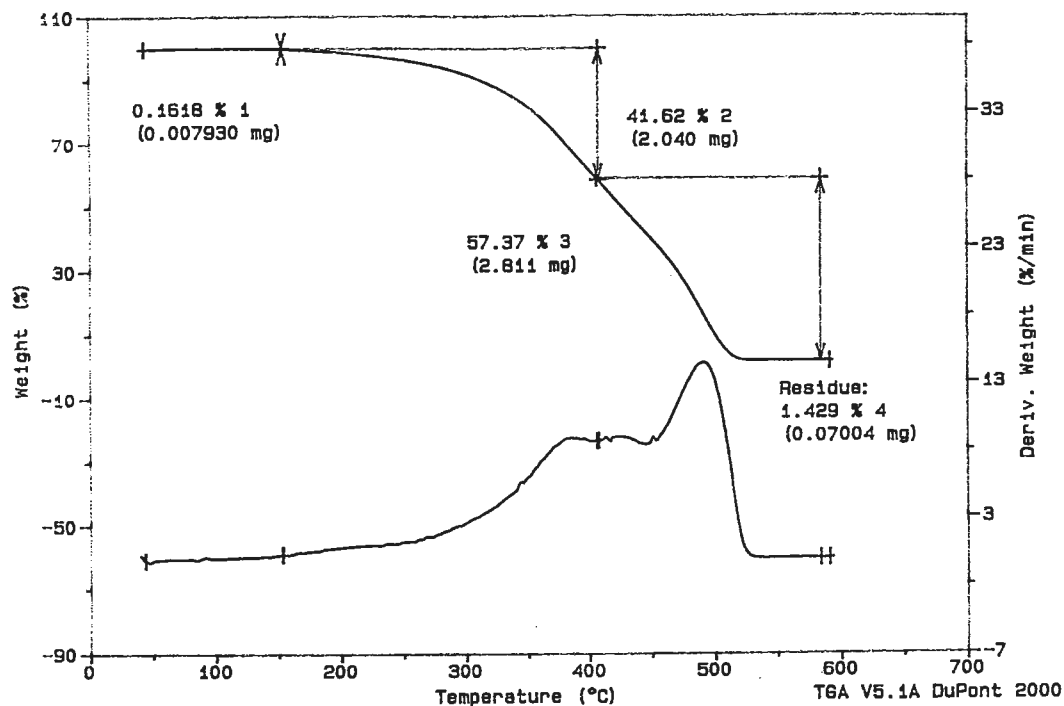


Figura 6.22. Curvas TG e DTG de EVA/TP 2040/PF H4, $q = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$,

sob nitrogênio

Comparamos a estabilidade térmica das blendas, conforme os dados das tabelas 6.5 e 6.6. As temperaturas de decomposição exibidas nesta tabela são baseadas nas mesmas definições da seção 6.2.1: T_i corresponde à temperatura inicial de decomposição, ou seja, a temperatura na qual o grau de conversão tende a zero para a reação de decomposição térmica; $T_{\text{máx}}$ é determinada pelo ponto de inflexão da curva TG $[(d^2\alpha/dT^2) = 0]$. Registramos as temperaturas iniciais de decomposição para posteriores cálculos da cinética das blendas pelo método de Dobkowsi e Rudnick ¹² (seção 6.3). Todas as blendas apresentaram duas etapas de decomposição, associadas às perdas de massa do EVA, resina e cera (seção 6.2.1).

A blenda EVA / E 5400 / PF H4 foi a que apresentou maior estabilidade, confirmando que a estabilidade da resina tem grande influência na estabilidade térmica da blenda³¹. Embora as resinas RE 100L e TP 2040 tenham mostrado valores de T_i bastante próximos, a blenda EVA / RE 100L/ PF H4 se mostrou mais estável que a blenda EVA / TP 2040 / PF H4. Este resultado também foi observado por Fernandes³², segundo o qual a blenda mais estável não é necessariamente a que apresenta componentes de maior estabilidade quando avaliados individualmente. Pode haver interações específicas entre os componentes da blenda e/ou entre os subprodutos de decomposição formados. Em outras palavras, a decomposição da blenda pode ser acelerada ou inibida em relação à decomposição dos componentes puros, pois diferentes mecanismos de reação podem acontecer envolvendo as espécies presentes (macromoléculas, macrorradicais, e compostos de baixa massa molar).

Tabela 6.5. Temperaturas iniciais de decomposição (T_i) e de máximo de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$) das blendas estudadas, sob ar sintético

	Q / °C min ⁻¹	T_i /°C	$T_{m\acute{a}x}$ 1 ^o Evento /°C	$T_{m\acute{a}x}$ 2 ^o Evento /°C
	5	152	325	482
EVA/E 5400/PF H4	10	170	344	493
	15	181	352	498
	20	191	362	502
	5	150	339	456
EVA/RE 100L/PF H4	10	159	342	480
	15	168	351	481
	20	181	366	483
	5	125	338	466
EVA/TP 2040/PF H4	10	140	350	489
	15	164	355	494
	20	173	362	500

Tabela 6.6. Temperaturas iniciais de decomposição (T_i) e de máximo de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$) das blendas estudadas, sob nitrogênio

	Q / $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$T_i / ^{\circ}\text{C}$	$T_{m\acute{a}x}$ 1 ^o Evento / $^{\circ}\text{C}$	$T_{m\acute{a}x}$ 2 ^o Evento / $^{\circ}\text{C}$
	5	161	352	461
EVA/E 5400/PF H4	10	176	364	481
	15	185	370	488
	20	193	380	495
	5	155	362	461
EVA/RE 100L/PF H4	10	163	376	474
	15	177	379	477
	20	185	384	488
	5	132	354	463
EVA/TP 2040/PF H4	10	145	371	477
	15	166	379	489
	20	174	386	491

6.3. Cinética de decomposição sob ar sintético e nitrogênio

6.3.1. Considerações sobre os parâmetros cinéticos obtidos para as blendas contendo diferentes resinas

Através dos gráficos de $(\ln q/T^2 \times 1/T)$ (figuras 6.23 a 6.28), pudemos calcular os parâmetros cinéticos para as blendas contendo diferentes resinas, considerando as condições iniciais para a decomposição térmica sob ar sintético e sob nitrogênio (tabela 6.7). Optamos por estudar estas blendas porque como vimos a resina é o componente menos estável do sistema e tem, portanto, papel fundamental na estabilidade térmica do adesivo. Observamos que os fatores de correlação (R^2) nas retas variam, chegando a valores não satisfatórios sobretudo para a blenda contendo a resina RE 100L, para a qual a incerteza nos parâmetros cinéticos obtidos também é bastante alta (acima de 50 %). Como esta blenda apresenta alta miscibilidade, as espécies químicas voláteis oriundas da decomposição são retidas por mais tempo na amostra, o que resulta em valores anômalos de temperatura inicial de decomposição (T_i).

Para a blenda EVA / E 5400 / PF H4, a energia de ativação calculada foi maior sob atmosfera inerte do que sob ar sintético, como já esperado (na indústria, observamos que a degradação térmica do adesivo fundido é minimizada mantendo-se o material sob nitrogênio). Esta mesma observação não pode ser feita para as demais blendas, devido aos altos valores de incerteza dos parâmetros cinéticos.

Outra observação importante é a de que o fator pré-exponencial é sensivelmente menor no caso da blenda EVA / TP 2040/ PF H4. Esta observação é melhor entendida se fizermos uma analogia com a reação isotérmica de cura de polímeros vinílicos ³³. Durante a cura destas resinas, a temperatura de transição vítrea aumenta à medida que a massa molar da resina aumenta. Quando a T_g atinge a temperatura da reação, a velocidade de cura se torna dependente da taxa de difusão das espécies químicas do sistema, e a constante de velocidade diminui em várias ordens de grandeza. Esta interdependência entre constante de velocidade e taxa de difusão dos reagentes parece também ocorrer para a blenda EVA/TP 2040/PF H4. A menor miscibilidade deste sistema (ver seção 6.1.2) implica em menores taxas de difusão de seus componentes ³³ e por conseguinte um menor valor para a constante de velocidade k segundo a equação de Arrhenius (que pode ser expressa por $\ln k(t) = \ln A - E/RT$).

6.3.2. Cálculo do tempo de vida útil dos adesivos

Um dos objetivos deste trabalho foi utilizar o método de Dobkowski e Rudnick ¹² para calcular o tempo de vida útil do adesivo “hotmelt” na temperatura de aplicação. Para a aplicação deste método, devemos considerar que a reação de decomposição térmica é de primeira ordem e o grau de conversão tende a zero.

Determinamos o tempo de vida útil para estas blendas sob ar sintético e atmosfera inerte (tabela 6.8). De modo geral, todos os adesivos, segundo este método, iniciam o processo de decomposição segundos após a fusão total. Este resultado não está de acordo com o que observamos no dia-a-dia da indústria, pois sabemos que o adesivo “hot melt” fundido mantém seu desempenho de colagem até uma hora após a fusão completa.

Este método, portanto, não é adequado para a avaliação do tempo de vida útil dos adesivos, pois o fator responsável pela falha de colagem não corresponde ao grau de conversão “ α ” tendendo a zero. Este tipo de resultado já havia sido comentado por Hatakeyama ⁸ e Flynn ³³. Em um trabalho posterior, faremos a cinética de decomposição utilizando outros graus de conversão (5 e 10 %), a fim de averiguar se os tempos de vida útil obtidos reproduzem a performance de colagem observada experimentalmente. Também é importante ressaltar que, embora a blenda EVA / E 5400 / PF H4 tenha apresentado tempo de vida útil superior às demais, a precisão destes resultados é comprometida pelos altos valores de incerteza dos parâmetros cinéticos utilizados.

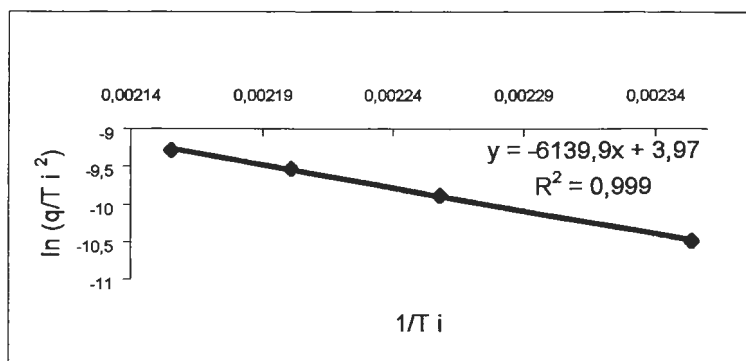


Figura 6.23. Cinética de decomposição sob ar sintético - EVA/E 5400/PF H4

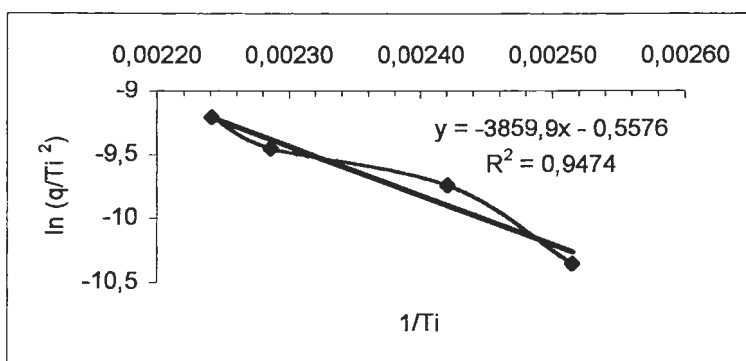


Figura 6.24. Cinética de decomposição sob ar sintético - EVA/TP 2040/PF H4

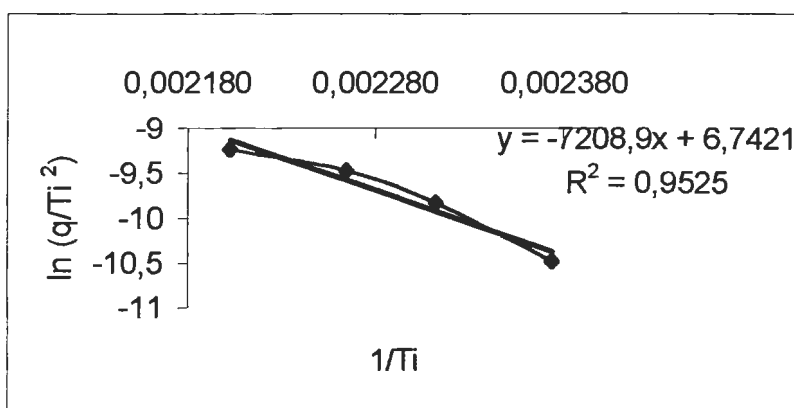


Figura 6.25. Cinética de decomposição sob ar sintético - EVA/RE 100L/PF H4

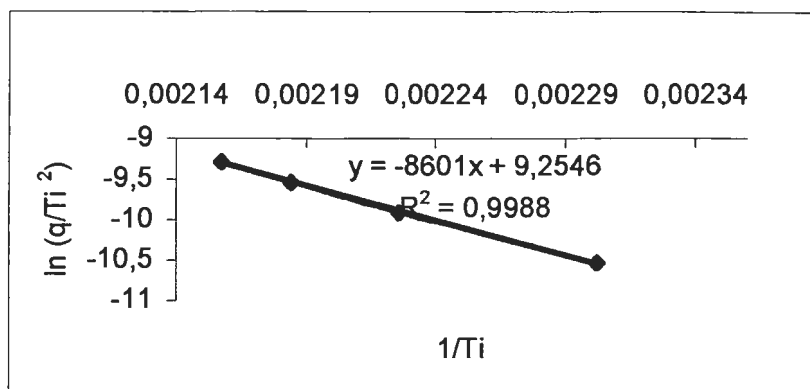


Figura 6.26. Cinética de decomposição sob nitrogênio - EVA/E 5400/PF H4

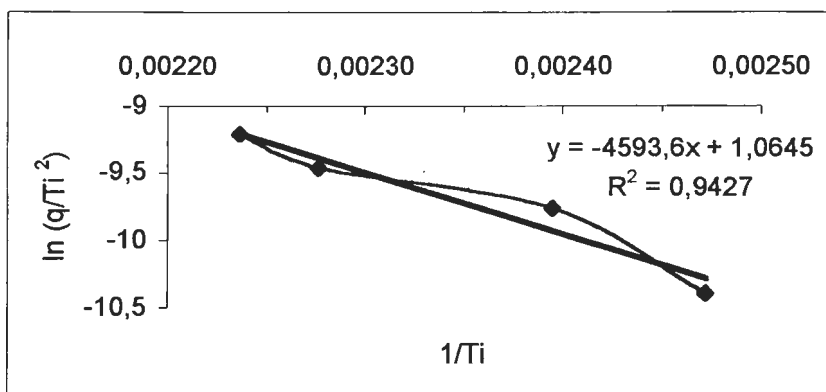


Figura 6.27. Cinética de decomposição sob nitrogênio - EVA/TP 2040 /PF H4

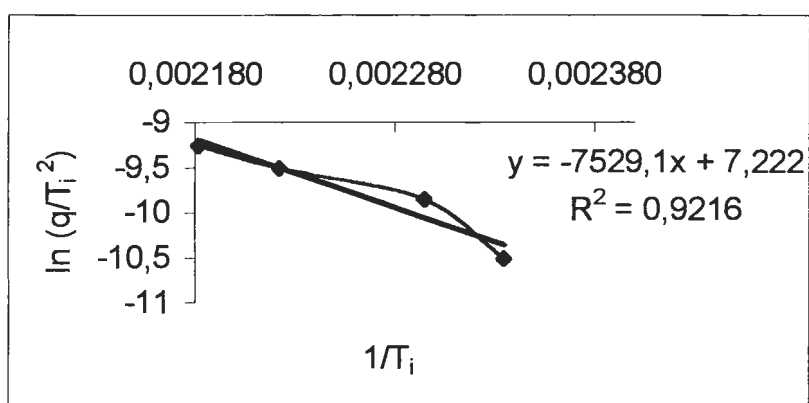


Figura 6.28. Cinética de decomposição sob nitrogênio - EVA/RE 100L/PF H4

Tabela 6.7. Parâmetros cinéticos considerando as condições iniciais para a decomposição térmica dos adesivos EVA/RE 100L/PF H4 , EVA/TP 2040/PF H4 e EVA/E 5400/PF H4 sob ar sintético e nitrogênio

Adesivo	Atmosfera	$E_{ai}/ \text{kJ mol}^{-1}$	$\text{Log } A_i$
EVA/E 5400/PF H4	Ar sintético	51 ± 4	$5,5 \pm 0,5$
EVA/TP 2040/PF H4	Ar sintético	32 ± 12	$3,3 \pm 1,8$
EVA/RE 100L/PF H4	Ar sintético	60 ± 43	$6,5 \pm 5,4$
EVA/E 5400/PF H4	nitrogênio	72 ± 6	$8,0 \pm 0,7$
EVA/TP 2040/PF H4	nitrogênio	38 ± 15	$4,1 \pm 2,2$
EVA/RE 100L/PF H4	nitrogênio	63 ± 38	$7,0 \pm 5,0$

Tabela 6.8. Tempo de vida útil das blendas na temperatura de aplicação (180°C) sob ar sintético e nitrogênio

Adesivo	Atmosfera	Tempo de vida útil / s
	Ar sintético	1,5
EVA/RE 100L/PF H4	Nitrogênio	1,8
	Ar sintético	2,4
EVA/TP 2040/PF H4	Nitrogênio	2,1
	Ar sintético	2,6
EVA/E 5400/PF H4	Nitrogênio	2,2

6.4. Análise da degradação das blendas por DSC

Com o objetivo de complementar os estudos de decomposição térmica das blendas contendo diferentes resinas, registramos as curvas DSC até a temperatura de 250 °C, a fim de registrar a temperatura onde se iniciam os processos oxidativos. Embora as temperaturas medidas não necessariamente coincidam com as temperaturas iniciais de decomposição (T_i) obtidas por termogravimetria (TG), devido às diferentes condições experimentais utilizadas (seção 6.3), estes valores são importantes para comparar a estabilidade térmica das blendas.

Nas figuras de 6.29 a 6.31, temos as curvas DSC para as blendas EVA/RE 100L/PF H4, EVA/E 5400/PF H4 e EVA/TP 2040/PF H4, nesta ordem.

Na tabela 6.9, mostramos os valores de temperaturas iniciais de oxidação ($T_{i, DSC}$) para as blendas supracitadas.

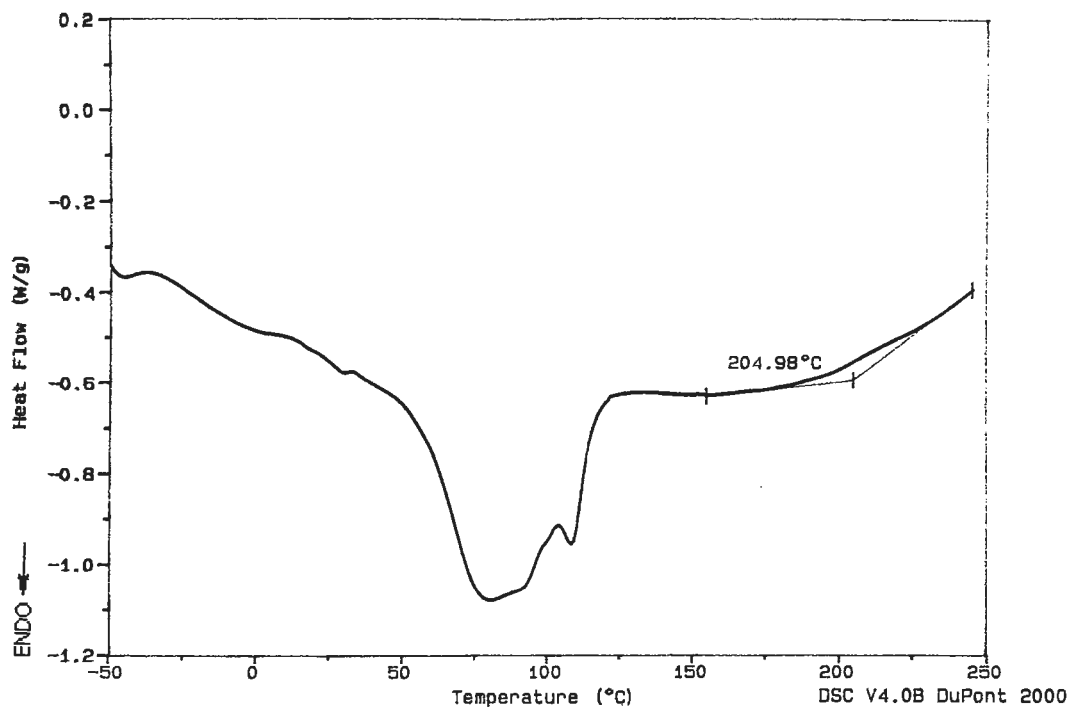


Figura 6.29. Curva DSC para a blenda EVA/RE 100L/PF H4 até 250 °C

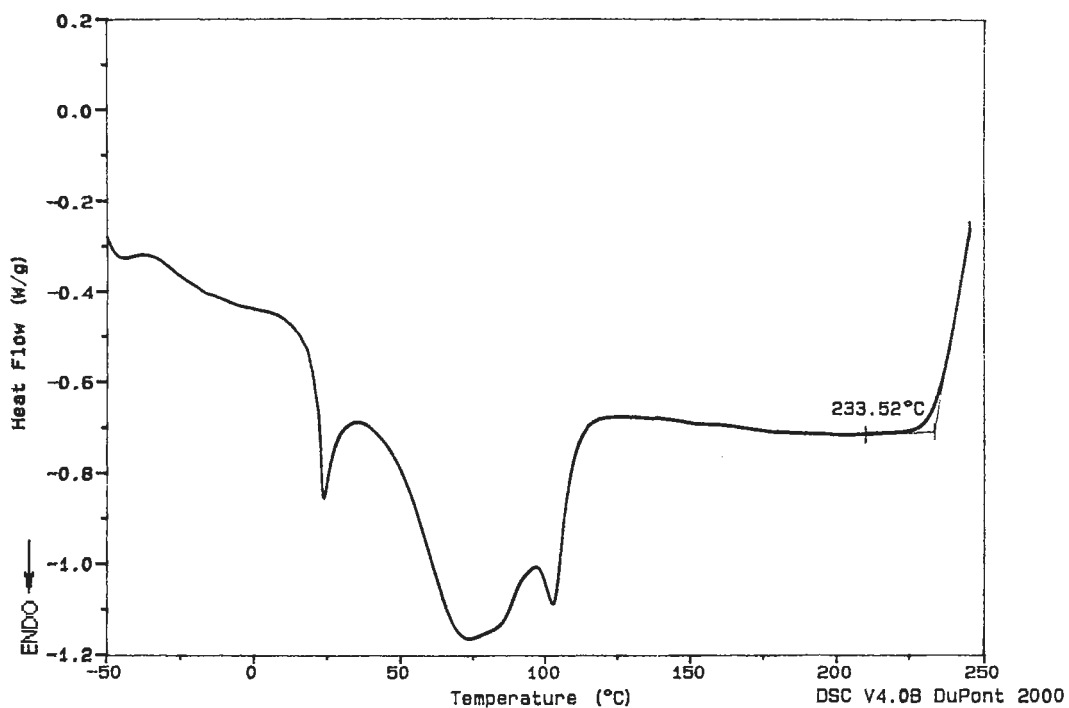


Figura 6.30. Curva DSC para a blenda EVA/E 5400/PF H4 até 250 °C

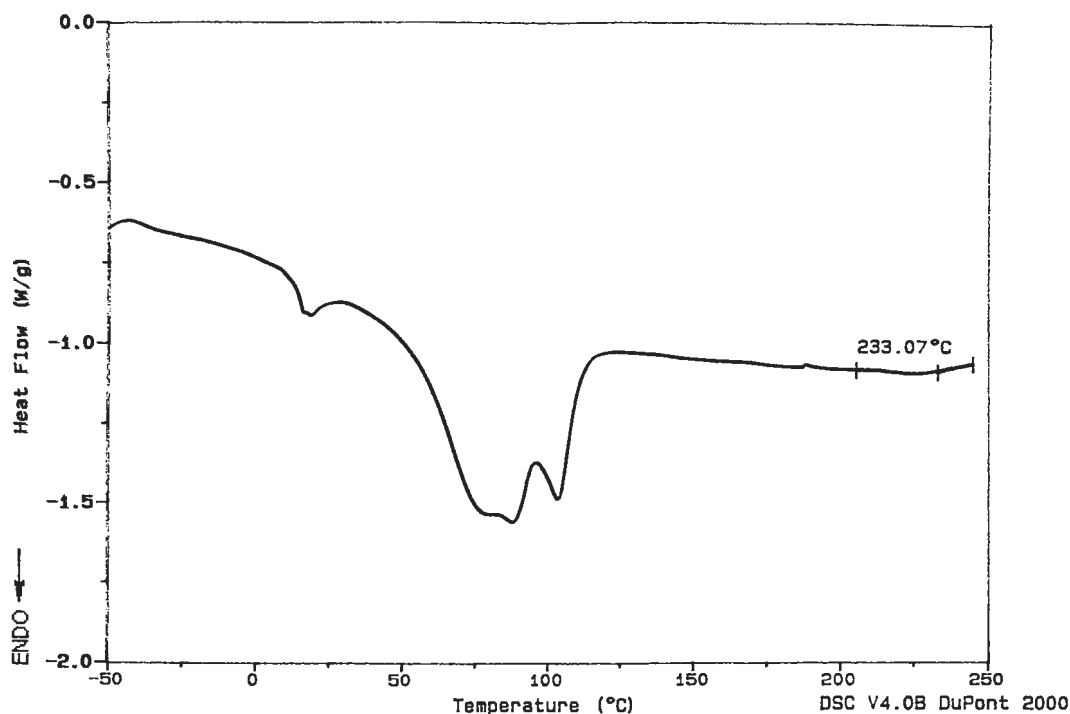


Figura 6.31. Curva DSC para a blenda EVA/TP 2040/PF H4 até 250 °C

Tabela 6.9. Temperaturas iniciais de oxidação ($T_{i, DSC}$) para as blendas EVA/RE

100L/PF H4 , EVA/E 5400/PF H4 e EVA/TP 2040/PF H4

Blenda	$T_{i, DSC} / ^\circ C$
EVA/RE 100L/PF H4	205
EVA/E 5400/PF H4	234
EVA/TP 2040/PF H4	233

Constatamos que, corroborando os resultados obtidos por Termogravimetria (seção 6.3), a blenda contendo a resina E 5400 é a mais estável. No entanto a blenda contendo a resina RE 100L se mostrou muito menos estável do que a blenda contendo a resina TP 2040. Atribuímos esta diferença nos resultados ao próprio sistema de detecção das técnicas.

Na termogravimetria, a decomposição da amostra é detectada pela sua variação de massa. No caso de sistemas miscíveis, como a blenda EVA/RE 100 L/PF H4 , as espécies químicas voláteis são retidas por mais tempo na amostra, devido a maior interação entre a resina e o copolímero. Por conseguinte, a detecção da variação de massa é retardada (ver seção 6.3.1). Este efeito não ocorre em sistemas imiscíveis como a blenda EVA/TP 2040/PF H4, onde as espécies químicas voláteis são mais facilmente liberadas devido à baixa interação entre a resina e o copolímero. Já na calorimetria exploratória diferencial, a degradação é detectada pela diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência, ou seja, a miscibilidade da blenda não tem influência sobre a sensibilidade da técnica.

De modo geral, estes resultados ratificam o trabalho de Dunckley ³¹, que enfatizou a maior estabilidade térmica das resinas baseadas em oligômeros do ciclopenteno frente às resinas de ésteres de pentaeritritol e terpênicas-fenólicas.

6.5. Análise do desempenho de colagem a baixas temperaturas

A natureza química da resina utilizada tem grande influência na temperatura de transição vítrea da blenda resultante. Segundo Honiball *et al.* ²¹, o desempenho de colagem desta blenda a baixas temperaturas depende de sua T_g . Avaliamos a potencial utilização das blendas contendo diferentes resinas como adesivo “hot melt” para embalagens de produtos congelados.

Os resultados obtidos para o ensaio de “ Descascamento em T” (T-peel, adaptação do método ASTM 1876-72) estão organizados na tabela 6.10, juntamente com as T_g de cada blenda.

Tabela 6.10. Ensaio de descascamento em “T” a $-18\text{ }^\circ\text{C}$ e valores de T_g para as blendas em estudo

Blenda	Tração / gF.m^{-1}	$T_g / \text{ }^\circ\text{C}$
EVA/RE 100 L/PF H4	248	-15
EVA/E 5400 /PF H4	477	-24
EVA/TP 2040/PF H4	1226	-32

No gráfico 6.32, temos a correlação entre a T_g obtida para cada amostra em função da tração. Observa-se que há grande correlação entre estes dois dados. Baseando-se nos estudos de Honiball *et al*²¹ e Shih e Hamed^{22, 23}, pode-se afirmar que a maior miscibilidade entre a resina e o EVA desloca a temperatura de transição vítrea deste último para valores mais próximos de zero, o que implica uma menor flexibilidade da blenda resultante a baixas temperaturas e por conseguinte uma performance de colagem menos satisfatória. A blenda EVA/RE 100 L/PF H4 é a única que apresenta T_g acima da temperatura em que foi realizado o ensaio. Portanto, a colagem com esta blenda se encontra quebradiça nesta temperatura, e a tração medida é menor do que para as outras duas blendas.

Sob este ponto de vista, portanto, a blenda EVA/TP 2040/PF H4, devido a sua baixa T_g , é a mais recomendada para utilização como adesivo “hot melt” para embalagens de congelados, embora à temperatura ambiente esta blenda seja incompatível (quebradiça).

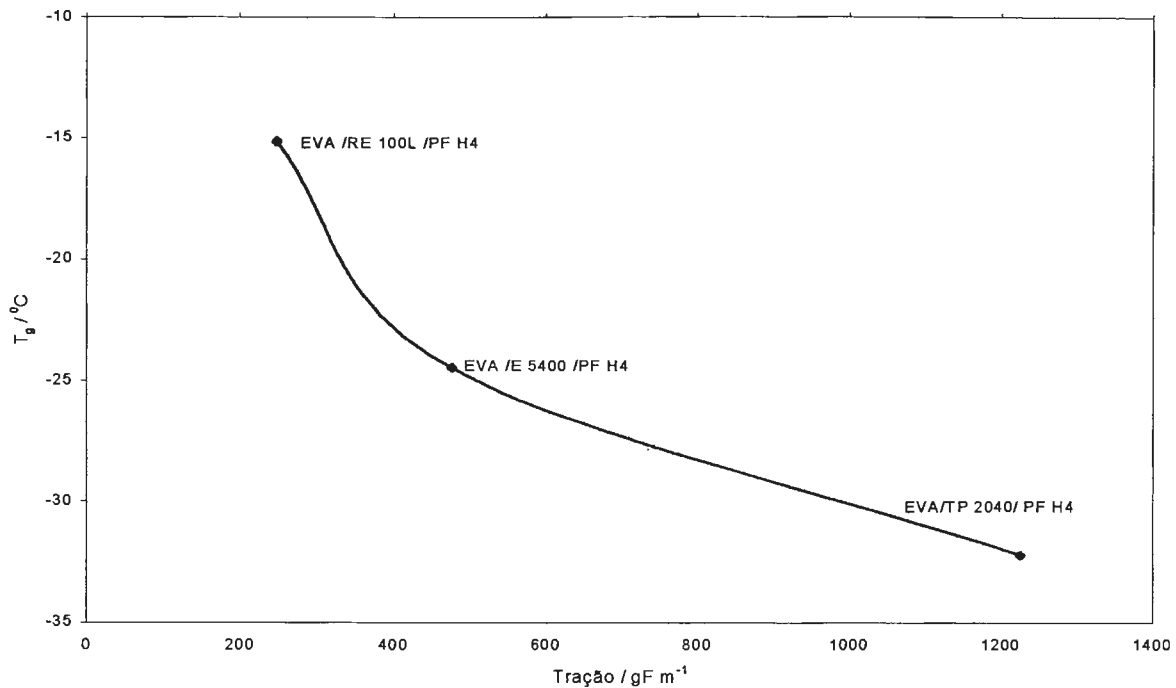


Figura 6.32. Correlação entre temperatura de transição vítrea e tração a -18 °C para as blendas estudadas

7. Conclusões

Das análises de calorimetria exploratória diferencial foi possível concluir que a miscibilidade da resina nas blendas estudadas pode ser monitorada pelo maior ou menor deslocamento da T_g do EVA. As ceras por outro lado, dada a sua cristalinidade, são em geral imiscíveis, independentemente de sua distribuição de massa molar. Ceras de baixa massa molar, no entanto, podem apresentar maior interação com o EVA e assumir papel análogo ao das resinas. A calorimetria exploratória diferencial também se mostrou uma importante ferramenta para avaliação da estabilidade térmica dos adesivos. A blenda EVA/E 5400/PF H4 foi a que apresentou maior estabilidade térmica.

Os ensaios mecânicos de colagem a $-18\text{ }^\circ\text{C}$ mostraram que a compatibilidade destes sistemas, que tem impacto direto sobre sua T_g , é responsável pela melhor ou pior performance adesiva. A blenda EVA/TP 2040/PF H4, que se mostrou incompatível, apresentou o melhor resultado de tração de descascamento a $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Já a blenda EVA/RE 100L/PF H4, que apresentou compatibilidade, foi a que teve desempenho menos satisfatório.

A termogravimetria também foi uma ferramenta bastante útil para estudar a estabilidade térmica das blendas e de suas matérias-primas componentes, sendo portanto uma técnica que pode ser de grande valia para indústrias no controle de qualidade e desenvolvimento de adesivos "hot melt".

O método proposto por Dobkowski e Rudnick ¹² para avaliar a cinética de decomposição térmica não foi satisfatório, pois os valores de tempo de vida útil obtidos não foram condizentes com a real estabilidade térmica dos produtos constatada em sua utilização na Indústria. De modo geral, pudemos observar que a atmosfera de nitrogênio aumentou a vida útil do adesivo na temperatura de aplicação (estado fundido). Portanto, as indústrias usuárias de adesivos "hot melt" podem melhorar as condições de trabalho com estes produtos caso façam adaptações em seus equipamentos aplicadores de cola ("coleiros") visando a manter o produto sob atmosfera inerte.

8. Referências bibliográficas

1. Skeist, I.; *Handbook of Adhesives*; van Nostrand Reinhold, 2nd ed.; New York; 495-507 (1972).
2. Galán, C., Sierra, C. A., Fatou, J. M. G. and Delgado, J. A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 62; 1263-1275 (1996) (e referências internas).
3. Kraus, G.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 21; 3311 – 3315 (1977).
4. Brekner, M., Cantow, J.; *Polymer* ; 29; 78-80 (1988).
5. Gordon, J.S.; Taylor, J. S.; *J. Appl. Chem.*; 02; 493 (1952).
6. Cantor, A.S.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 77; 826-832 (2000).
7. Souza, A. M. C.; *Avaliação da tensão interfacial entre poliolefinas*; Tese de Doutorado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2002).
8. Hatakeyama, T.; Quinn, F.X.; *Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science*; John Wiley & Sons; 2nd edition; London; 45 – 118 (2000).
9. McGrattan, B. J.; *Applied Spectroscopy.*; 48; No. 12; (1994).
10. Jellinek, H.H.G.; *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*; Elsevier; 1st edition, Amsterdam, 573-604 (1980).
11. Schnabel, W.; *Polymer Degradation – Principles and Practical Applications*; Hanser; 2nd edition; New York; (1987).
12. Dobkowski, Z.; Rudnick, E.; *J. Thermal Anal.*; 48, 1393-1400 (1997).
13. Boletim técnico do produto "Parafina 170/190-1" (Petrobrás), www.brnet.br-petrobras.com.br (acessado em 03/2000).

14. Boletim técnico do produto "Marcus 200" (Marcus Oil & Chemical),
www.marcusoil.com (acessado em 03/2000).
15. Boletim técnico do produto "Paraflint H-1" (Schumann-Sasol),
www.schuemannsasol.com (acessado em 03/2000).
16. Boletim técnico do produto Escorez 5400 (Exxon Chemical),
www.exxonchemical.com (acessado em 03/2000).
17. Boletim técnico do produto Sylvarez TP 2040 (Arizona Chemical),
www.arizonachemical.com (acessado em 03/2000).
18. Boletim técnico do produto Sylvalite RE 100 L (Arizona Chemical),
www.arizonachemical.com (acessado em 03/2000).
19. Boletim técnico do produto Elvax 210 (Du Pont), www.dupont.com (acessado em 03/2000).
20. Mothé, C. G.; Tavares, M. I. B.; *Polym. Deg. Stab.*; 57, 183-186 (1997).
21. Honiball, W. J., Lebez, J., Simons, J. C. and van Rijn, K.; *Adhesives Age*, 18-26, May (1997).
22. Shih, H. H., Hamed, G. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 63, 323-331 (1997).
23. Shih, H. H., Hamed, G. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 63, 333-342 (1997).
24. Turreda, L. D., Sekiguchi, Y., Takemoto, M., Kajiyama, M., Hatano and Y., Mizumachi, H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 70, 409-418 (1998).
25. Takemoto, M., Kajiyama, M., Mizumachi, H., Takemura, A. and Ono, H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 83, 719-725 (2002).
26. Takemoto, M., Kajiyama, M., Mizumachi, H., Takemura, A. and Ono, H.; *J. Appl. Pol. Sci.*; 83, 726-735 (2002).
27. Currel, B. R., Robinson, B.; *Talanta*, 14, 421-424 (1967).

28. Klyuev, A. Y., Shlyashinskii, R. G., Prokopchuk, N. R., Erdman, A. A., Paplevko, I. G. and Stromskii, A. S.; *Russ. J. Appl. Chem.*; 72, 2, 301-304 (1999).
29. Klyuev, A. Y., Shlyashinskii, R. G., Prokopchuk, N. R., Shostak, L. M., Skakovskii, E. D. and Tychinskaya, I. Y.; *Russ. J. Appl. Chem.*; 73, 2, 329-333 (2000).
30. Klyuev, A. Y., Shlyashinskii, R. G., Prokopchuk, N. R., Antonovich, I. V. and Novikov, O. A.; *Russ. J. Appl. Chem.*; 71, 6, 1017-1020 (1998).
31. Dunckley, P. M.; *Adhesives Age*, Nov (1993).
32. Fernandes, E. G., Lombardi, A., Solaro, R., Chiellini, E.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 80, 2889-2901 (2001).
33. Flynn, J. H.; *J. Therm. Anal.*; 44; 499-512 (1995).