

Adesivos Poliméricos à Base de SBR. 2. Influência de Diferentes Tipos de Agentes Promotores de Adesão

Mauro E. C. B. Pinto, Leila L. Y. Visconte, Regina C. R. Nunes
Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, UFRJ

Rinaldo F. Luz
Instituto de Química, UERJ

Resumo: Neste trabalho, foi desenvolvido um novo adesivo não estrutural à base de copolímero de SBR com alto teor em estireno (SBR-53). O objetivo deste novo produto é avaliar a possibilidade de sua utilização no segmento moveleiro, em substituição ao adesivo de policloropreno (CR-M), cujo polímero-base é importado. Diferentes formulações de adesivos foram desenvolvidas, específicas para a indústria moveleira, e o desempenho do elastômero SBR-53 foi comparado ao dos elastômeros SBR-23 comercial (SBR tradicional – baixo teor de estireno) e CR-M, quanto à estabilidade em solução, viscosidade e propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Adesivos, propriedades adesivas, copolímeros de butadieno-estireno.

SBR-Based polymeric adhesives. Influence of different types of adhesion promoting agents

Abstract: In this work a new non-structural adhesive based on a high styrene content SBR copolymer (SBR-53) was developed. This new product is intended to be used in the furniture segment, to replace the chloroprene rubber (CR-M) adhesive, whose base polymer is imported. Different adhesive formulations were developed specifically for the furniture industry, and the performance of the elastomer SBR-53 was compared to that of commercial elastomers SBR-23 (low-styrene traditional SBR) and CR-M, as for solution stability, viscosity and mechanical properties.

Keywords: Adhesives, adhesion properties, butadiene-styrene copolymers.

Introdução

Por definição, os adesivos são substâncias capazes de manter dois materiais unidos pela junção de suas superfícies. Os adesivos vêm se tornando importantes especialmente nas últimas décadas, devido à grande disponibilidade e crescente variedade de materiais, exigindo grande confiabilidade de colagem, o que pode ser exemplificado com as peças automotivas, a sustentação de pontes e viadutos e até mesmo na união de veias e artérias em cirurgias vasculares^[1,2].

Os adesivos podem ser classificados em duas principais famílias: adesivos estruturais e adesivos não estruturais. Os adesivos não estruturais são normalmente fáceis de utilizar, fixam-se rapidamente e requerem moderados níveis de força coesiva na colagem final (inferiores a 6,0 MPa) e moderada resistência nas condições ambientais de serviço, por exemplo, em temperaturas na faixa de 5 a 35 °C. Em função de suas características, muitos adesivos não estruturais são utilizados em linhas de união rápida, tornando-se os de maior uso, abrangendo desta forma a maior porção do mercado de adesivos, como a indústria de calçados, automotiva e da construção civil^[3,4]. Os tipos mais comuns de adesivos não estruturais são os seguintes: a) adesivos PSA (*Pressure Sensitive Adhesives* - Adesivos Sensíveis à Pressão), b) adesivos de contato, c) emulsões termoplásticas e elastoméricas, d) adesivos *hot melt*, adesivos sólidos, feitos com polímeros termoplásticos que apresentam ou não pegajosidade (*tack*) e que são aplicados no estado fundido, ganhando resistência à medida que se solidificam^[2,5,6]. Na família dos adesivos não estruturais sintéticos, estão ainda os de base aquosa, de base solvente, ou os adesivos sólidos.

Borrachas SBR (copolímero de butadieno-estireno) podem ser utilizadas como componentes base em adesivos elastoméricos, e também como aditivos para ajustar propriedades de outros adesivos

baseados em elastômeros. O SBR não tem as boas propriedades adesivas das borrachas natural, nitrílica ou policloropreno. Contudo apresenta custo mais baixo que esses elastômeros. Comparados aos adesivos de borracha natural, os adesivos de SBR têm melhor resistência à temperatura e menor absorção de água, além de uma interessante faixa de temperatura de serviço, de -40 a 70 °C. Em relação aos adesivos baseados em borracha nitrílica (NBR) e policloropreno (CR), a borracha de SBR não tem a mesma resistência a óleos, solventes e oxidação, e não apresenta alto grau de pegajosidade, por conta de sua estrutura pouco polar. Adesivos de SBR estão disponíveis em grande variedade de formulações que podem ser dispersões aquosas ou soluções orgânicas, sendo utilizados como adesivos PSA e/ou de contato para papel, têxtil, couro, filmes plásticos e folhas metálicas^[7].

O policloropreno, como o SBR, pode ser formulado para adesivos curados e não curados, com a vantagem de ser um polímero cristalizável sob tração, apresentando excelente desempenho mecânico, além de alta resistência ao ozônio e a oxidação como consequência de sua estrutura química^[8-13]. São largamente usados em laminados plásticos para forrações, além das aplicações nas indústrias calçadista e moveleira. Contudo, seu alto custo em relação ao SBR, pela não produção local, além do fechamento de duas plantas (Polimeri na França - 2005 e DuPont nos EUA - 2008), estimula a procura por um sucedâneo de fabricação local e economicamente viável^[14,15].

Nas composições adesivas, além do polímero, outros componentes são adicionados para melhorar determinadas características. Os agentes de pegajosidade são materiais resinosos de baixa massa molar, frequentemente encontrados nessas formulações por sua influência positiva sobre as propriedades adesivas.

Neste trabalho foram estudados dois tipos de adesivos não estruturais, tendo por base copolímeros elastoméricos de estireno e butadieno-SBR. As diferenças entre os copolímeros estão na porcentagem de cada monômero e na viscosidade Mooney. Os dois copolímeros foram obtidos por polimerização em emulsão a quente e usados em formulações de adesivos, específicas para a indústria moveleira. O desempenho dos dois elastômeros SBR foi comparado ao do elastômero policloropreno (CR), no mesmo tipo de formulação, com o objetivo de se encontrar um substituto ao CR, de mais baixo custo. Diferentes formulações foram desenvolvidas e avaliadas quanto à influência de resinas promotoras de adesão (agentes de pegajosidade), solventes, compatibilidade, estabilidade em solução, viscosidade e propriedades mecânicas.

Experimental

Materiais

Dois elastômeros SBR com diferentes teores de estireno combinado (procedência PETROFLEX Indústria e Comércio S.A.), ambos polimerizados a quente, foram utilizados. A Tabela 1 mostra as características de cada um dos elastômeros.

A formulação usada neste trabalho é apresentada na Tabela 2. As resinas são descritas na Tabela 3 e a procedência dos demais produtos usados no trabalho são apresentados na Tabela 4.

Tabela 1. Propriedades dos elastômeros SBR-53 e SBR-23.

Característica	Elastômero	
	SBR-53	SBR-23
Estireno combinado (%)	53	23
Teor de cinzas (%)	0,04	0,10
Material volátil (%)	0,18	0,43
Viscosidade Mooney - MML1 + 4 (100 °C)	119	53

Tabela 2. Formulação do adesivo.

Componente	Quantidade (%)	
SBR-53	11,0	–
SBR-23	–	11,0
Antioxidante Fenólico	0,5	0,5
Resinas A, B, C, D, E, F, G, H e I	8,0	8,0
Mistura de solventes	80,5	80,5

Tabela 3. Resinas utilizadas, nome comercial e procedência.

Resina	Tipo	Nome comercial	Procedência
A	Ácido abiético (Breu)	BREU COLOFÔNIA WW	RESITEC Indústria Química LTDA
B	Éster de Glicerol	RESILYTE 2100C	RESITEC Indústria Química LTDA
C	Éster de Pentaeritritol	RESILYTE 2100P	RESITEC Indústria Química LTDA
D	Aromática (C9)	UNILENE BS 140	PQU SA.
E	Alifática/Aromática (C5/C9)	PICOTAC 8095	EASTMAN Chemical Company
F	Politerpênica	PICOLYTE 115	EASTMAN Chemical Company
G	AMS (Alfa Metil Estireno)	ENDEX 155	EASTMAN Chemical Company
H	Fenólica não reativa	SCHENECTADY 560	SCHENECTADY International Inc.
I	Fenólica reativa	SP 103	SCHENECTADY International Inc.

Tabela 4. Procedência dos demais produtos utilizados.

Produto	Função	Nome comercial	Procedência
Propionato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroifenil-3-octadecila	Antioxidante	IRGANOX 1076	CIBA Especialidades Químicas LTDA
Tolueno	Solvente	Tolueno	IPIRANGA Química S.A
Cicloexano	Solvente	Cicloexano	IPIRANGA Química S.A
Nafta	Solvente	SBP 60/106	PETROBRÁS AS
Adesivo à base de Policloropreno	Adesivo	CR-M	Mercado de adesivos para madeiras

Métodos

Preparação dos adesivos

Cerca de 200 g de borracha foram laminados em misturador aberto, com velocidade dos rolos de 20/30 rpm, durante 5 minutos a 50 °C, de maneira a obter-se filme com espessura em torno de 1 mm. O filme obtido foi cortado em peças com 4 mm³. Tal procedimento teve como objetivo facilitar a dissolução da borracha em solvente orgânico.

Sob agitação de 500 rpm, a borracha foi adicionada a uma mistura de solventes com a seguinte composição: tolueno (60%), ciclohexano (20%) e SBP 60/106 (NAFTA) (%), até sua total dissolução. Em seguida, foram adicionados o antioxidante e as resinas promotoras de adesão, ainda sob agitação, até total dissolução.

Apesar das diferentes aplicações exigirem dos adesivos comportamentos específicos com relação à adesão, coesão, tempo em aberto, entre outros, o preparo desses adesivos segue, em geral, um mesmo procedimento, conforme descrito anteriormente. Entretanto, em função da necessidade de maior tempo em aberto e viscosidades mais elevadas, requerida para aplicações em madeira, a proporção dos solventes na mistura foi adaptada para esta necessidade, passando a ser: tolueno (37,5%), cicloexano (25,0%) e SBP 60/106 (NAFTA) (37,5%).

A essa mistura de solventes foram adicionados os copolímeros SBR-53 ou SBR-23 e demais componentes, conforme procedimento já descrito. Dentre os agentes de pegajosidade, foram selecionadas as resinas de breu, aromática C-9 e fenólica não reativa, cujos efeitos sobre a colagem e o tempo em aberto foram bem próximos. Os adesivos preparados foram comparados entre si, com o objetivo de se desenvolver uma formulação adesiva que pudesse substituir o adesivo comercial para madeira CR-M, à base de policloropreno. A Tabela 5 apresenta as formulações testadas.

Caracterização dos adesivos

Os adesivos obtidos foram caracterizados quanto ao teor de sólidos totais, viscosidade *Brookfield* e tempo em aberto^[16-18]. Além desses parâmetros, propriedades mecânicas como descascamento (*Peel Strength*), que determina a característica de adesão (adesivo -substrato), e o cisalhamento (*Shear Strength*), que determina a característica de coesão (resistência do filme formado pelo adesivo), foram também avaliadas^[17,19,20].

Teor de sólidos totais dos adesivos - ASTM D 1417^[16]

Em cápsulas de alumínio, aproximadamente 1 g de adesivo foi pesado e levado à estufa a 105 °C durante 3 horas. Em seguida, as cápsulas foram colocadas em dessecador e pesadas após 30 minutos. O teor de sólidos totais foi calculado pela Equação 1.

$$\frac{\% \text{ Sólidos totais} = (C - A) \times 100}{(B - A)} \quad (1)$$

onde:

- A = massa da cápsula vazia;
- B = massa da cápsula + amostra;
- C = massa da cápsula + resíduo.

Viscosidade Brookfield dos adesivos - ASTM D 2196^[17]

A viscosidade *Brookfield* foi avaliada em viscosímetro modelo RVT, de acordo com a Equação 2.

$$\text{Viscosidade Brookfield (cP)} = A \times F \quad (2)$$

onde:

- A = leitura do viscosímetro;
- F = fator para o rotor utilizado.

Tabela 5. Formulação de adesivo para madeira.

Componente	Teor (%)	Teor (%)
SBR-53	13,0	–
SBR-23	–	13,0
Antioxidante fenólico	0,5	0,5
Resina de Breu	2,5	2,5
Resina aromática C-9	3,0	3,0
Resina fenólica não reativa	1,0	1,0
Mistura de solventes	80,0	80,0

Tabela 6. Teor de sólidos totais dos adesivos preparados, em função da resina promotora de adesão.

Resina	Teor de sólidos totais (%)	
	SBR-53	SBR-23
Ácido Abiético (Breu)	18,9 ± 0,28	19,0 ± 0,29
Éster de Glicerol	19,0 ± 0,29	19,1 ± 0,29
Éster de Pentaeritritol	19,0 ± 0,29	19,0 ± 0,29
Aromática C9	19,2 ± 0,29	19,0 ± 0,29
Alifática/Aromática C5/C9	19,4 ± 0,29	19,1 ± 0,29
Politerpênic	19,2 ± 0,29	19,1 ± 0,29
AMS (alfa metal estireno)	19,7 ± 0,30	19,2 ± 0,29
Fenólica não reativa	19,6 ± 0,30	19,1 ± 0,29
Fenólica reativa	19,0 ± 0,29	19,1 ± 0,29

Tabela 7. Viscosidade *Brookfield* dos adesivos.

Resina	Viscosidade inicial (cPs)		Viscosidade após 24 horas (cPs)		Viscosidade após 96 horas (cPs)	
	SBR-53	SBR-23	SBR-53	SBR-23	SBR-53	SBR-23
Ácido Abiético (Breu)	1720 ± 40	1000 ± 20	1720 ± 20	1000 ± 20	1680 ± 40	1000 ± 40
Éster de Glicerol	1720 ± 20	1000 ± 20	1680 ± 40	1040 ± 60	1720 ± 40	1000 ± 20
Éster de Pentaeritritol	1680 ± 40	1080 ± 20	1680 ± 20	1040 ± 40	1700 ± 40	1080 ± 40
Aromática C9	1480 ± 20	1480 ± 20	1520 ± 20	1480 ± 20	1560 ± 40	1400 ± 20
Alifática/Aromática C5/C9	1460 ± 40	1060 ± 40	1440 ± 80	1040 ± 20	1520 ± 20	1080 ± 60
Politerpênic	1460 ± 60	1000 ± 40	1440 ± 40	1000 ± 20	1560 ± 60	1040 ± 40
AMS (alfa metil estireno)	1520 ± 40	1360 ± 40	1520 ± 20	1320 ± 40	1560 ± 40	1320 ± 60
Fenólica não reativa	1440 ± 60	1240 ± 20	1440 ± 60	1240 ± 20	1560 ± 60	1320 ± 60
Fenólica reativa	1440 ± 40	1160 ± 20	1440 ± 60	1160 ± 20	1520 ± 60	1180 ± 20

As seguintes condições foram utilizadas: rotor 4, velocidade 50 rpm, tempo de medida de 1 minuto, temperatura 23 ± 2 °C, umidade relativa do ar 50 ± 5%.

Tempo em aberto dos adesivos - ABNT NBR 15162^[18]

A avaliação do tempo em aberto é realizada através da aplicação, com pincel, de um filme adesivo de 5 mm de espessura, sobre 200 mm² da parte marcada de uma tira de substrato (papel, cartão, couro, recouro entre outros) de 150 mm de comprimento por 10 mm de largura, no qual são feitas duas marcações seqüenciais de 10 mm, a partir de uma de suas extremidades. Após a aplicação, um cronômetro é acionado e a tira de substrato é dobrada na primeira marcação em intervalos de 2 minutos. Após o dobramento da tira, puxa-se rapidamente a parte dobrada e verifica-se se houve coesão entre ambas as partes do filme. O resultado final, ou seja, o tempo em aberto é definido como o tempo necessário para que não ocorra mais coesão entre os filmes. Tal ensaio deve ser realizado em triplicata.

Teste de descascamento (Peel Strength) - ASTM D 1876^[17]

Cinco corpos-de-prova do substrato foram preparados com dimensões de 70 mm de comprimento por 25 mm de largura e, em seguida, colados e prensados por 1 minuto à pressão de 0,05 MPa. Foram então deixados em repouso por 10 ± 0,5 minutos, a 23 ± 2 °C e 50 ± 5% de umidade relativa do ar. Após este tempo, o conjunto colado foi preso pelas extremidades que não receberam adesivos, nas garras da máquina universal de testes físicos. A máquina foi acionada a uma velocidade de 100 mm/min, assim permanecendo até descolagem final dos corpos de prova ou ruptura de algum deles. A resistência da colagem foi determinada a partir da média do valor da força registrada, sendo o valor médio dividido pela extensão do corpo-de-prova, com os resultados expressos em Newton por milímetro (N.mm⁻¹). Como resultado final foi considerada a média aritmética de cinco corpos-de-prova.

Teste de cisalhamento (Shear Strength) - ASTM D 1002^[17]

A determinação da coesão foi realizada por meio de cinco corpos-de-prova que foram preparados com dimensões de 80 mm de comprimento por 20 mm de largura, colados em uma extensão de 10 mm, por superposição no substrato, seguido de prensagem a 0,05 MPa, por 1 minuto. Após esta etapa, os corpos de prova foram deixados em repouso por 72 ± 2 horas, a 23 ± 2 °C e 50 ± 5% de umidade relativa do ar para serem ensaiados. O conjunto colado foi preso pelas extremidades livres nas garras da máquina universal de testes físicos, deixando uma distância livre entre as garras de aproximadamente 100 mm. A máquina foi acionada a uma velocidade de 100 mm/min, assim permanecendo até descolagem final dos corpos de prova ou ruptura de algum deles. A resistência ao cisalhamento (coesão) foi determinada a partir da média do valor da força registrada, sendo o valor médio dividido pela área da região da colagem, em milímetros quadrados, com os resultados expressos em Newton por milímetros quadrados (N.mm⁻²). Como resultado final foi considerada a média aritmética de cinco corpos-de-prova.

Resultados e Discussão

Avaliação dos aditivos com diferentes agentes de pegajosidade

Os adesivos foram formulados com o objetivo de selecionar as resinas mais adequadas ao estudo proposto, a partir de resinas usuais na produção de adesivos de contato. A formulação foi preparada de modo a apresentar o teor em sólidos totais em torno de 19% para que os resultados não tivessem este parâmetro como variável.

A Tabela 6 apresenta os resultados de teor de sólidos totais dos adesivos preparados.

Em alguns casos, os copolímeros de SBR em emulsão contêm alta concentração de gel, impedindo sua completa solubilização^[21,22]. Por essa razão, a medida da viscosidade em intervalos pré-determinados foi utilizada para monitorar a estabilidade dos adesivos após o seu preparo. A Tabela 7 mostra os valores de viscosidade *Brookfield* dos diversos adesivos, no tempo inicial de preparo (0 hora), após 24 horas em repouso e após 96 horas em repouso.

A viscosidade é um parâmetro de suma importância e seu controle é fundamental para que se obtenha a resistência à colagem adequada. Se o adesivo possuir viscosidade muito baixa, ele escoará demasiadamente para o interior dos substratos, especialmente se os mesmos possuírem elevada porosidade, resultando em uma película de filme de espessura insuficiente para que haja boa aderência entre os substratos. Por outro lado, caso a viscosidade seja excessivamente alta, o mesmo não será capaz de escoar completamente na superfície dos substratos, resultando em espaços vazios na interface. A presença de tais espaços vazios, em conjunto com a possível presença de impurezas de baixa energia coesiva nas superfícies dos materiais a serem unidos, ocasionará significativa perda de resistência da junta adesiva^[23].

Foram utilizados como substratos corpos-de-prova de SBS (copolímero em bloco de butadieno-estireno) e de PVC (poli(cloreto de vinila)), especialmente obtidos por injeção para

apresentarem baixíssima porosidade, condição necessária para colagens efetuadas com adesivos de baixa viscosidade, como é o caso dos adesivos preparados. Quando os adesivos apresentam baixa viscosidade, os substratos de maior porosidade absorvem a camada adesiva aplicada, comprometendo, assim, o desempenho na colagem. Desses substratos, o SBS apresenta compatibilidade com os elastômeros SBR o que favorece a colagem, sem a necessidade de qualquer tratamento superficial. O PVC foi selecionado por causa de sua crescente utilização na indústria moveleira^[24,25].

A aplicação dos adesivos aos substratos é uma etapa importante no processo de colagem. A fim de garantir uma colagem adequada, foram aplicadas três camadas de adesivo ao substrato, em intervalos de 24 horas. Este procedimento favorece a formação do filme, melhorando a colagem. Após a aplicação do adesivo os corpos-de-prova foram deixados em repouso até a completa evaporação do solvente (tempo em aberto), que neste caso foi em média de 13 minutos, e em seguida foram colados e prensados.

Denomina-se tempo em aberto, o intervalo de tempo entre a aplicação do adesivo a um substrato e a colagem do mesmo em outro substrato para adesivos de base solvente. O conhecimento do tempo em aberto evita dois tipos de erros de processo. O primeiro erro ocorre quando a colagem é feita em um tempo menor do que o tempo em aberto, acarretando a presença de solvente residual no adesivo que, ao evaporar, produz bolhas. Essas bolhas deixam vazios na camada de adesivo e, conseqüentemente, uma descontinuidade do filme na junta adesiva. Assim sendo, a formação de vários desses pontos ocasiona falhas que podem ser de natureza adesiva e coesiva. O segundo erro ocorre quando a colagem é feita em um tempo maior. Nesse caso, o adesivo perde completamente a pegajosidade (*tack*) e simplesmente não adere mais. Dessa forma, foram determinados os tempos em aberto dos adesivos, conforme mostrado na Tabela 8.

Pode ser observado pela Tabela 8 que o tempo em aberto é função dos solventes escolhidos, e permaneceu em torno de 13 minutos, apesar de terem sido utilizadas resinas de diferentes naturezas químicas.

Tabela 8. Valores de tempo em aberto dos adesivos.

Resina	Tempo em aberto (minutos)	
	SBR-53	SBR-23
Ácido Abiético (Breu)	13 ± 1	12 ± 1
Éster de Glicerol	14 ± 1	13 ± 1
Éster de Pentaeritritol	13 ± 1	13 ± 1
Aromática C9	11 ± 1	12 ± 1
Alifática/Aromática C5/C9	13 ± 1	12 ± 1
Politerpênic	14 ± 1	15 ± 1
AMS (alfa metil estireno)	12 ± 1	12 ± 1
Fenólica não reativa	12 ± 1	12 ± 1
Fenólica reativa	12 ± 1	12 ± 1

Seleção dos substratos para aplicação dos adesivos e determinação da adesão, através do teste de resistência ao descascamento (*Peel Strength*)

A avaliação de colagem foi feita através do teste de resistência à colagem (*Peel Strength*) e da carga máxima na ruptura, cujos resultados estão na Tabela 9.

Os melhores resultados foram alcançados com as resinas de breu, de éster de glicerol, aromática C9, AMS (alfa metil estireno) e fenólica não reativa. De acordo com Airlie^[26], as resinas promotoras de adesão, além de conferir pegajosidade aos adesivos, colaboram significativamente para melhora da resistência à colagem (adesão).

Tabela 9. Resistência ao descascamento (*Peel Strength*) e carga máxima na ruptura dos adesivos.

Resina	Descascamento (N.mm ⁻¹)		Carga máxima (N)	
	SBR-53	SBR-23	SBR-53	SBR-23
Ácido abiético (Breu)	0,9 ± 0,08	0,7 ± 0,09	30,4 ± 1,8	21,2 ± 2,0
Éster de Glicerol	1,2 ± 0,09	0,5 ± 0,04	38,8 ± 3,5	15,4 ± 1,9
Éster de Pentaeritritol	0,5 ± 0,07	0,6 ± 0,07	14,8 ± 1,7	19,3 ± 2,2
Aromática C9	1,2 ± 0,10	0,7 ± 0,09	38,8 ± 2,8	22,2 ± 2,8
Alifática/Aromática C5/C9	0,5 ± 0,07	0,6 ± 0,06	14,8 ± 1,1	19,3 ± 1,6
Politerpênic	0,7 ± 0,08	1,1 ± 0,12	21,1 ± 2,3	26,2 ± 2,7
AMS (alfa metil estireno)	2,1 ± 0,35	1,0 ± 0,13	68,2 ± 7,5	32,6 ± 3,8
Fenólica não reativa	1,1 ± 0,14	0,8 ± 0,14	34,2 ± 3,7	24,9 ± 2,9
Fenólica reativa	0,7 ± 0,10	0,6 ± 0,05	21,6 ± 1,9	19,4 ± 2,3

Compostos adesivos finais

Nesta etapa, foram consideradas as principais aplicações que envolvem adesivos de contato de SBR. Assim sendo, após a avaliação das resinas promotoras de adesão, foram preparados adesivos comparáveis aos utilizados no mercado de madeira.

Principais características dos adesivos

Tal qual realizado anteriormente, o teor de sólidos totais, a viscosidade *Brookfield* e o tempo em aberto de cada adesivo final foram determinados e os valores são apresentados na Tabela 10.

Conforme observado na Tabela 10, novamente foram mantidos constantes os teores de sólidos totais de maneira a se obter a mesma base para resultados. As viscosidades dos adesivos aumentaram significativamente em relação aos adesivos anteriormente estudados. Tal fato pode ser atribuído ao aumento da concentração de borracha, ao sinergismo das resinas promotoras de adesão e também à alteração realizada na mistura de solventes. A mistura de solventes foi empregada com o propósito de aumentar o tempo em aberto. Como podem ser vistos na Tabela 10, os valores deste parâmetro foram maiores do que os obtidos com a primeira mistura de solventes. O tempo em aberto mais longo facilita a aplicação da última camada de adesivo antes da colagem, fator importante na indústria moveleira na qual há necessidade de colagem de grandes superfícies. Dados do mercado moveleiro mostram que as viscosidades alcançadas nos adesivos são apropriadas para as aplicações neste segmento^[27-29].

Tabela 10. Teor de sólidos totais, viscosidade Brookfield e tempo em aberto dos adesivos.

Adesivo	Teor de sólidos totais (%)	Viscosidade (cPs)	Tempo em aberto (minutos)
SBR-53	19,5 ± 0,29	3000 ± 150	33 ± 1
SBR-23	19,3 ± 0,29	2100 ± 100	33 ± 1
CR-M	19,8 ± 0,30	2600 ± 140	60 ± 2

Tabela 11. Conjuntos de substratos selecionados para aplicação dos adesivos.

Conjunto de substrato
Compensado vs. laminado fenólico
MDF vs. laminado fenólico
MDP vs. laminado fenólico
Compensado vs. laminado de PVC
MDF vs. laminado de PVC
MDP vs. laminado de PVC

Preparo dos substratos e colagem dos adesivos

Em virtude do bom desempenho das formulações desenvolvidas, os adesivos preparados foram aplicados em um conjunto de substratos comuns às indústrias de madeiras, conforme descrito na Tabela 11. Para comparação, a mesma formulação foi preparada com a borracha policloropreno (CR-M).

O cuidado na preparação dos substratos para obtenção dos corpos-de-prova é importante para a representatividade dos resultados de ensaios. Dessa forma, neste trabalho, os substratos foram cortados, lixados e aspirados, de maneira a evitar a presença de contaminantes que pudessem prejudicar o processo de colagem.

Determinação das propriedades mecânicas de formulações adesivas de SBR-53, SBR-23 e CR-M

A Tabela 12 apresenta os resultados da força máxima de descolamento, do descascamento (*Peel Strength*) e da resistência ao cisalhamento (*Shear Strength*) para as formulações de adesivos para madeira.

A Tabela 12 mostra claramente a diferença entre os resultados encontrados nos adesivos com SBR-53 em relação aos adesivos com SBR-23.

Os resultados para o SBR-53 são até quatro vezes maiores do que para o SBR-23 e são comparáveis aos alcançados com o adesivo comercial de CR-M.

Foi observada ausência de falhas adesivas e coesivas nos ensaios com o SBR-53 e todos os corpos-de-prova foram destruídos durante o ensaio, tal como aqueles com o CR-M. Esta observação sugere que o adesivo foi adequado à aplicação testada, uma vez que o filme não rompeu ou descolou do substrato. Tal fato não ocorreu com o SBR-23 que, em todos os ensaios, apresentou falhas predominantemente coesivas, o que pode ser consequência do mais baixo teor de estireno presente nesta borracha^[2,30].

A ausência de falhas com o SBR-53 pode ser resultado de diversos fatores como a maior afinidade desta borracha com as resinas promotoras de adesão, por causa do maior conteúdo de estireno e a sua elevada viscosidade Mooney, que melhora as propriedades mecânicas do polímero^[31].

Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram que os substratos escolhidos romperam antes do descolamento, isto é, a resistência desses materiais não foi suficiente para uma avaliação rigorosa das formulações adesivas desenvolvidas. Considerou-se, então, como melhor resultado, aquele fornecido pelo substrato de maior resistência. Dessa forma, pode-se dizer que as colagens com laminado fenólico foram superiores às com laminado de PVC.

Tabela 12. Resistência máxima de descolamento, descascamento (*Peel Strength*) e resistência ao cisalhamento (*Shear Strength*) dos diferentes adesivos.

Adesivo	Laminado fenólico vs.			Laminado de PVC vs.		
	Compensado (N)	MDF (N)	MDP (N)	Compensado (N)	MDF (N)	MDP (N)
Resistência máxima de descolamento						
SBR-53	1143 ± 94	951 ± 80	874 ± 93	498 ± 53	496 ± 44	518 ± 56
SBR-23	254 ± 28	241 ± 30	208 ± 21	209 ± 16	180 ± 18	218 ± 27
CR-M	1065 ± 118	1141 ± 105	1175 ± 125	501 ± 60	492 ± 45	532 ± 60
Resistência à colagem (<i>Peel Strength</i>)						
SBR-53	57,1 ± 4,7	47,6 ± 4,0	43,7 ± 4,7	24,9 ± 2,7	24,8 ± 2,2	25,9 ± 2,8
SBR-23	12,7 ± 1,4	12,1 ± 1,5	10,4 ± 1,1	10,4 ± 0,8	9,0 ± 0,9	10,9 ± 1,4
CR-M	53,2 ± 5,9	57,1 ± 5,3	58,8 ± 6,3	25,0 ± 3,0	24,6 ± 2,3	26,6 ± 3,0
Resistência ao cisalhamento (<i>Shear Strength</i>)						
SBR-53	2,9 ± 0,24	2,4 ± 0,20	2,2 ± 0,23	1,3 ± 0,13	1,2 ± 0,11	1,3 ± 0,14
SBR-23	0,6 ± 0,07	0,6 ± 0,08	0,5 ± 0,05	0,5 ± 0,11	0,5 ± 0,04	0,6 ± 0,07
CR-M	2,7 ± 0,30	2,9 ± 0,26	2,9 ± 0,31	1,4 ± 0,15	1,2 ± 0,11	1,3 ± 0,15

Tabela 13. Resistência dos substratos de madeira.

Substrato	Resistência do substrato (N.mm ⁻¹)	Carga máxima na ruptura (N)
Compensado	164,2 ± 15,2	3284 ± 303
MDF	168,7 ± 17,5	3375 ± 350
MDP	51,3 ± 5,6	1026 ± 111
Laminado fenólico	55,8 ± 6,5	1115 ± 130
Laminado de PVC	26,6 ± 2,9	531 ± 58

Excetuando os adesivos com SBR-23, todos os demais apresentaram níveis de resistência similares. O nível de resistência à ruptura ocorreu próximo aos limites de resistência dos próprios substratos, o que impediu a avaliação da real resistência do adesivo.

Conclusões

O novo adesivo não estrutural, à base de borracha de SBR com alto teor de estireno SBR-53 apresentou propriedades comparáveis às do adesivo à base de borracha importada policloropreno. As formulações desenvolvidas com este elastômero mostraram-se eficazes na colagem dos substratos comuns à indústria moveleira, o que pôde ser comprovado pelos resultados de propriedades de adesão (*Peel Strength*) e coesão (*Shear Strength*).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Bhide, S. J.; Zurale, M. M. - "Adhesives and their novel applications", in: Proceedings of the 7^o International Conference on Adhesion and Adhesives - Adhesion'99, p.165, Cambridge - UK, set. (1999).
- Petrie, E. M. - "Handbook of Adhesives and Sealants", cap.1, McGraw-Hill Companies, Inc., New York (2000).
- Liesa, F.; Bilirlina, L. - "Adesivos Industriales", Marcombo S.A., Barcelona (1990).
- Furtado, M. - "Adesivos: produtos avançados puxam o crescimento por vendas". Quím. Deriv., **461** (2007).
- Skeits, I.; Miron, J. - "Introduction to adhesives", in: Handbook of adhesives, cap.1, I. Skeits (ed.), Van Nostrand Reinhold International Corporation Ltd., New York (1990).
- Pocius, A. V. - "Adhesion and Adhesives Technology, An introduction", cap.9, Hansen Gardner Publications, Inc., Maplewood (2002).
- Petrie, E. M. - "Handbook of Adhesives and Sealants", cap.10, McGraw-Hill Companies, Inc., New York (2000).
- Nesterova, L. A.; Reznichenko, S. V.; Lysova, G. A.; Sukhinin, N. S.; Morozov, Y. L. - Int. Polym. Sci. Technol., **29**, p.41 (2002).
- Graff, R. S. - "Neoprene", in: Rubber Technology, cap. 12, M. Morton (ed.), Van Nostrand Reinhold, New York (1987).

- Blomquist, R. F.; Mark, H. F.; Mcquetta, J. J.; Othmer, D. F., "Adhesives", in- "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 1, John Wiley & Sons, New York (1963).
- Stewart, C. A.; Takeshita, T.; Coleman, M. L. - "Chloroprene Polymers", in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.3, p. 442, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger & G. Menges (eds.), John Wiley & Sons., New York (1985).
- Morton, M. - "Rubber Technology", Kluwer Academic Publishers, Inc., New York (1999).
- Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A. - "Reologia de Polímeros Fundidos", EdUFSCar, São Paulo (2000).
- Moore, M. - Rubber and Plast. News, **35**, p.3 (2008).
- Shaw, D. - Eur. Rubber J., **188**, (4), p.21 (2006).
- American Society For Testing And Materials - ASTM. - "ASTM D 1417 - Teor de sólidos totais", in: Annual Book of ASTM Standards", Section 9, vol. 09.01, ASTM, Philadelphia (1997).
- American Society For Testing And Materials - ASTM. - "Annual Book of ASTM Standards, Standards relating to adhesives", vol. 15.06, ASTM, Philadelphia (2005). ASTM D 2196, ASTM D 1876, ASTM D 1002.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. - "Norma ABNT NBR 15162: Adesivos - Determinação do tempo em aberto", ABNT (2004).
- Petrie, E. M. - "Handbook of Adhesives and Sealants", cap.4, McGraw-Hill Companies, Inc., New York (2000).
- "Adesivos", Borracha Atual, **48**, p.18 (2003).
- Brandley, H. L.; Day, G. L. - "Improved tire performance with solution SBR type polymers", The Firestone Tire & Rubber Company, Ohio (1986).
- McGrath, J. E. - "Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanisms and Synthesis", American Chemical Society, Washington (1981). <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1981-0166>
- Pocius, A. V. - "Adhesion and Adhesives Technology, An introduction", cap.7, Hansen Gardner Publications, Inc., Maplewood (2002).
- Langerwerf, J. S. A. - Schuh-Tecnik, **6**, p. 731 (1973).
- Wadell, W.; Evans, L.; Gillick, J.; Shuttleworth, D. - Rubber Chem. Tech., **65**, p. 687 (1992).
- Airlie, C. D. - "Preparation of Tackfied SBR Polymer Adhesive Dispersions", UK Patent Application GB 2137212 A, 22 mar. (1983).
- White, L. - Eur. Rubber J., **April**, p. 24 (1997).
- Jung, C. - "Adesivos base água: tendências de mercado e tecnologia", in: Workshop Petroflex, Rio de Janeiro - RJ (2005).
- Kampff, J. M. - "Panorama mundial e nacional da indústria de adesivos", in: Workshop Petroflex, Rio de Janeiro - RJ (2005).
- Gómez, M. J. P. - Rev. Plast. Mod., **83**, p.142 (2002).
- International Institute of Synthetic Rubber Producers. - "Emulsion styrene-butadiene rubber (E-SBR)", Worldwide Polymers, Houston (2004).

Enviado: 10/05/10

Reenviado: 03/11/10

Acerto: 20/12/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000047