

ANÁLISE DO TEMPO MÍNIMO DE CURA DE ADESIVO DE POLIURETANO UTILIZADO NA LAMINAÇÃO DE FILME DE POLIÉSTER E POLIETILENO

ANALYSIS OF POLYURETHANE ADHESIVE MINIMUM CURING TIME USED ON POLYESTER AND POLYETHYLENE FILMS

Venicius Leony de França Brito¹
Juliana de Castro Macêdo Fonsêca²

RESUMO

Uma mistura de adesivo de poliuretano à base de solventes e acetato de etila foi preparada e depositada em filmes de poliéster de 12µm com o auxílio de uma máquina de aplicação de revestimentos, e em seguida sobreposto por um filme de polietileno de baixa densidade de 36 µm de espessura. As amostras obtidas foram acondicionadas em estufa em diferentes temperaturas sob atmosfera úmida, por intervalos de 2, 4, 6, 8 e 24 horas. Após esse período foi avaliada a variação da cura do adesivo em função da temperatura e do tempo por meio da análise de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando a técnica de Refletância Total Atenuada (FIIR-ATR) com cristal de germânio. Através da análise da banda analítica no comprimento de onda de 2270 cm⁻¹. O trabalho tem como objetivo determinar o menor tempo de cura de adesivo utilizado na laminação de PET e PE, através da espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier e técnica Reflectância Total Atenuada.

Palavras-chave: Adesivo de poliuretano. Isocianato. Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

ABSTRACT

A mixture of solvent-based polyurethane adhesive and ethyl acetate was prepared and applied to 12 µm polyester films with a coating machine, followed by an overlay with a 36 µm low-density polyethylene film of thickness. The obtained sample were conditioned in an oven at different temperatures in a humid environment, at intervals of 2, 4, 6, 8, and 24 hours. After this period, the variation of the adhesive cure as a function of temperature and time was endorsed through the analysis of Infrared spectroscopy with Fourier Transform using the Attenuated Total Reflectance technique (FIIR-ATR) with germanium crystal. Through analysis of 2270 cm⁻¹ FTIR band. The aim of this work is to determine the shortest cure time for adhesives used in PET and PE lamination, using Fourier Transform infrared spectroscopy and Attenuated Total Reflectance technique.

Keywords: Polyurethane adhesive. Isocyanate. Fourier Transform Infrared (FT-IR)

INTRODUÇÃO

¹ Bacharelado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho. 2021

² Doutora em Ciência de Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco (2013).

O desenvolvimento de adesivos de poliuretano (PU) remonta a mais de 60 anos aos esforços pioneiros de Otto Bayer e colegas de trabalho. O professor Bayer estendeu a química dos PUs, iniciada em 1937, para o domínio dos adesivos por volta de 1940, combinando polióis de poliéster com di- e poliisocianatos^{1,2}.

Adesivos de poliuretano são amplamente utilizados, correspondendo a uma grande fatia de consumo no mercado, onde são conhecidos por sua adesão, flexibilidade, alta resistência coesiva e velocidades de cura que podem ser prontamente adaptadas às demandas do fabricante¹. Os adesivos podem ser definidos como quaisquer substâncias capazes de unir dois materiais (papel, vidro, plástico, metal, cerâmica ou qualquer combinação deles)³.

Esses adesivos não são apenas versáteis em sua configuração molecular, mas também são compatíveis com uma série de outros polímeros, como fenólicos, ureia, epóxi, resinas termoplásticas e elastômeros, que ampliam sua utilidade na área de adesivos e selantes¹.

Os adesivos de PUs podem ser classificados de várias maneiras dentre elas, pelo veículo (solvente ou água), o número de partes de seus componentes (monocomponente ou bicomponente), a natureza da cura (termoplástico ou termorrígido), a natureza química (alifáticos ou aromáticos) e a forma física que o mesmo se encontra (filme ou pó)^{1,2}.

As preparações com solventes representam 64% do consumo global das formulações de PU, enquanto que os adesivos a base de água representam apenas 9%. Cada uma destas formas atende às necessidades de setores e clientes específicos, e a tecnologia usada indica o modo de ação adesiva e os requisitos de aplicação².

Os adesivos de PU polimerizam para formar ligações resistentes, sem a necessidade de utilização de altas temperaturas. As elevadas forças de ligação interfacial, obtidas, são derivadas, não somente das forças físicas resultantes do contato íntimo, mas também da habilidade do adesivo de

PU, de formar ligações hidrogênio, ou ligações covalentes, com diferentes substratos, como na reação com grupos aminas ou amidas. Tais ligações têm excelente durabilidade, especialmente quando os adesivos de PU são feitos com polióis hidrofóbicos como os polióis poliéter e polibutadieno líquido⁴.

A principal razão da alta resistência à umidade da ligação uretânica com superfícies dos filmes é atribuída à habilidade dos isocianatos de reagirem com uma camada unimolecular de água, presente na superfície⁴.

Durante a manufatura do adesivo, a medida do índice de isocianato é um teste crítico no processo para completa reação de polimerização. Normalmente esse teste é feito por titulação, sendo, as amostras coletadas durante um determinado tempo de processo e encaminhada ao laboratório de controle de qualidade para a referida análise. O resultado é então calculado e comunicado ao operador, que verificará a necessidade de ajuste⁴.

As principais desvantagens deste tipo de procedimento dizem respeito ao tempo gasto para a emissão de resultados, que excede o requerido para o processo de amostragem. Outra desvantagem é o fato de que a análise por titulação é visual, e por isso, está sujeita a erros de leitura⁴.

Além disso, alguns métodos de laminação de filmes com adesivos de PU exigem que o laminado fique acondicionado em estufa por um determinado tempo, dificultando ainda mais a avaliação do tempo de cura do adesivo por meio de análises convencionais. Isso acaba requerendo um método mais simples e rápido de análise de cura do polímero.

A espectroscopia na região do infravermelho (IR) tende a tornar-se um método alternativo para substituir a determinação da presença de grupos NCO em adesivos, pois oferece vantagens como rapidez e simplicidade de operação de equipamento, além de não haver a necessidade de utilização de reagentes químicos nocivos⁴. Além disso, essa análise

é importante porque acaba possibilitando a avaliação em um menor tempo de acondicionamento do filme na estufa, acarretado em redução no tempo e custo.

O IR pode ser utilizada para a identificação da maioria dos adesivos^{5,6}. No entanto, a quantificação destes componentes requer a elaboração de uma curva analítica que relacione a intensidade das bandas características ao teor de seus grupos funcionais correspondentes, determinado por outro método⁴.

Segundo a literatura^{5-7,8-10}, a determinação por IR de NCO em poliuretanos consiste na medida da área da banda analítica em 2270 cm^{-1} . Segundo Urbanski (1977), a banda em 2950 cm^{-1} do grupo CH_3 , pode ser usada como referência para essa determinação, entretanto, um cuidado deve ser tomado pois o erro citado é de 10%, provavelmente por essa banda de referência ser muito intensa⁴.

Existem vários trabalhos que estudam a reação de polimerização e de cura de PU por FT-IR^{5,6,8-10}. Alguns estudos, como Koh, Dai e Tan (2006), analisaram a cura de éster cianatos através do monitoramento do pico de absorção de grupos dos cianatos em 2230 cm^{-1} e da absorção dos dois picos de triazina em 1370 e 1560 cm^{-1} . Através da técnica, eles conseguiram acompanhar os diferentes estágios da cura de derivados de éster cianatos pela avaliação de espectros de FTIR.

Malucelli et al (2005) estudaram a cinética de cura da resina de PU através da absorção dos grupos isocianatos não reagidos em 2270 cm^{-1} , em 3320 cm^{-1} e em regiões entre $1600-1720\text{ cm}^{-1}$, que são atribuídos aos grupos uretanos; e na região $1000-1400\text{ cm}^{-1}$ que estão relacionados aos picos dos grupos éteres. Os autores concluíram, com o auxílio da técnica, que a finalização da reação ocorre após cerca de 100h à 25°C . Todos esses trabalhos associam a diminuição do pico de absorção dos isocianatos com a cura do polímero.

Atualmente existem vários tipos de adesivos para diferentes setores da indústria. Este trabalho será focado nos

adesivos de poliuretano base solvente, utilizado em aplicações de laminados com politereftalato de etileno (PET) e polietileno (PE).

Nesse contexto, considerando a necessidade de avaliação do teor de NCO para análise da cura do poliuretano, o presente trabalho tem como objetivo determinar o menor tempo de cura de adesivo utilizado na laminação de PET e PE, através da espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier e técnica Reflectância Total Atenuada.

METODOLOGIA

Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais, cedidos pela empresa Terphane Ltda:

- Filme de poliéster (PET) com espessura de $12\mu\text{m}$;
- Filme de polietileno de baixa densidade com espessura de $36\mu\text{m}$;
- Adesivo de poliuretano monocomponente base solvente;
- Acetato de Etila.

Preparação do adesivo de PU

Foi pesado 8,7g de acetato de etila e 10g de adesivo e em seguida ambos foram misturados e homogeneizados com um bastão de vidro por 5 minutos antes de iniciar a aplicação no filme.

Aplicação do Adesivo

O adesivo foi aplicado sobre o filme de PET com o auxílio de uma máquina de revestimento manual Hand Coater RK Print, utilizando uma barra metálica com ranhura de 0,3 mm e velocidade constante de aplicação de 7 m/min. Em seguida o filme de PE foi laminado sobre o adesivo de forma manual pressionando o polietileno sobre o adesivo e o PET com o auxílio da barra metálica. A Figura 1 mostra o equipamento de revestimento manual e a

barra de aplicação do adesivo utilizado neste trabalho.

Figura 1 - máquina de revestimento manual Hand Coater RK Print.



Fonte: (O autor)

Determinação da Gramatura do Adesivo

Após a aplicação do adesivo no poliéster, coloca-se uma base de corte graduada abaixo do filme com adesivo e, da região mais homogênea, retira-se um corpo de prova (Cp) 10cm x 10cm utilizando a faca de corte e a graduação da base como referência.

Após o corte, o corpo de prova é pesado e a determinação da gramatura do adesivo é realizada utilizando a Equação (1), sendo o valor $16,8\text{g/m}^2$ referente à gramatura do filme de poliéster de $12\mu\text{m}$ de espessura, esse valor deve ser subtraído para obtenção da gramatura apenas do adesivo. Lave-se em consideração uma gramatura constante no filme de poliéster por considerar uma uniformidade na espessura do filme.

$$\text{Gramatura} = \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2}\right) = \frac{\text{massa do Cp (g)}}{\text{Área do Cp (m}^2\text{)}} - 16,8\text{g/m}^2 \quad (1)$$

Acondicionamento em Estufa

A amostra foi acondicionada em temperatura ambiente e em estufa Fanem Orion 515 à temperaturas de 50 e 70°C , com um béquer com 500ml de água destilada, com o objetivo de fornecer umidade, por

intervalos de 2, 4, 6, 8 e após 24 horas de acondicionamento na estufa.

Caracterização

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros na região do Infravermelho com Transformada de Fourier através da técnica de Refletância Total Atenuada (FIIR-ATR) foram realizados em um equipamento Agilent Cary 660 em comprimentos de onda de 4000 à 400 cm^{-1} , e a técnica ATR com cristal de germânio (ângulo de incidência de 60°).

Determinação da Área do Pico do Isocianato

A determinação da área do pico do isocianato no espectro do FT-IR foi realizada pelo software Resolution Pro FTIR 5.0 da Agilent Technologies selecionado os intervalos de comprimento de onda de 2180 cm^{-1} e 2340 cm^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

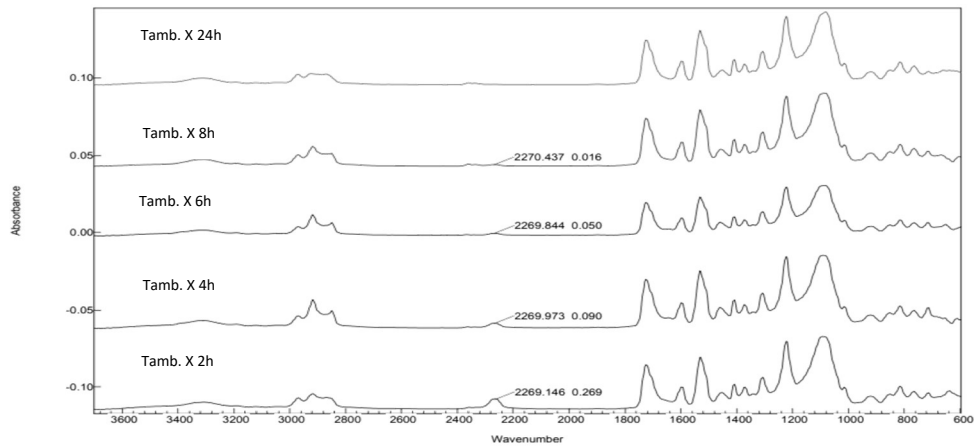
Após o preparo do adesivo de poliuretano e aplicação sobre o filme de poliéster, foi verificado a gramatura de aproximadamente $2,7\text{ g/m}^2$ através da Equação 1. A verificação da gramatura tem como objetivo padronizar a aplicação para não haver diferenças nos corpos de prova analisados. Após a aplicação, o filme foi laminado com polietileno e acondicionado na estufa com um béquer com água para que ocorra o processo de cura. De acordo com Sterley, M. et al. (2012), a cura de adesivos monocomponetes ocorrem quando o isocianato é capaz de reagir com a água disponível no ar.

Para entender a reação de cura do adesivo estudamos, por FTIR, o avanço da polimerização através observação da área da banda de estiramento da banda de isocianato ($\text{O}=\text{C}=\text{N}$) presente no comprimento em 2270 cm^{-1} .

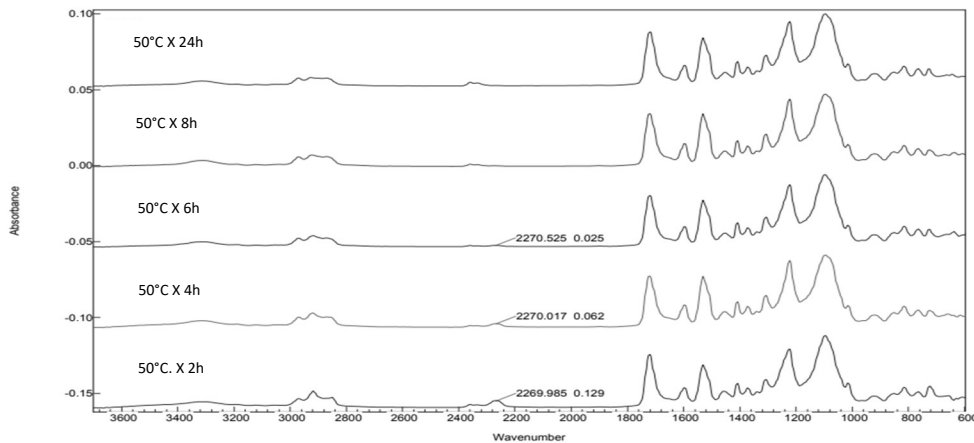
A Figura 2 apresenta o espectro FT-IR do adesivo de PU durante e após a cura em temperatura ambiente, 50°C e 70°C ao longo do tempo. A presença da banda em 2270 cm⁻¹ é atribuída aos grupos isocianatos não reagidos.

Na Figura 2 fica evidente que o pico do isocianato decresce com o decorrer da reação de cura.

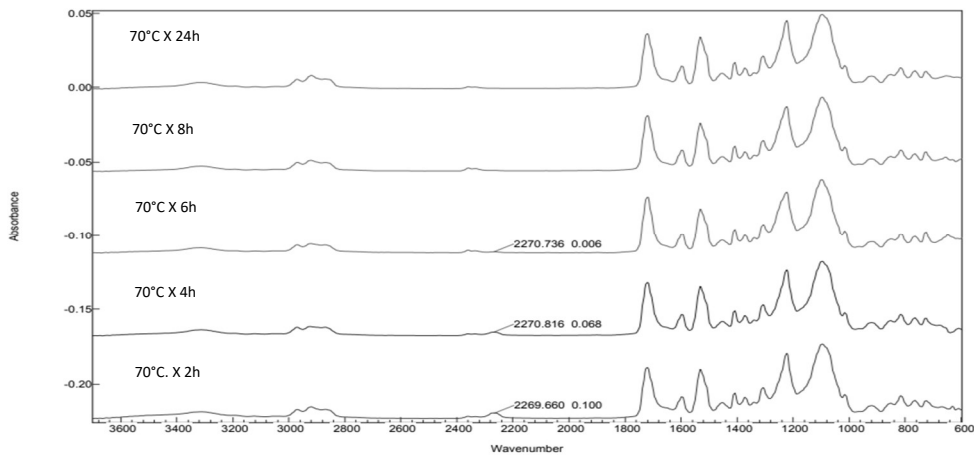
Figura 2 - (a) Espectro FT-IR do avanço da reação de cura do PU em temperatura ambiente; (b) a 50°C; (c) a 70°C



(a)



(b)

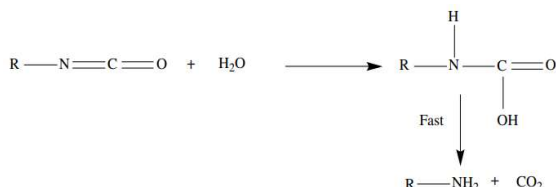


(c)

Fonte: (O autor)

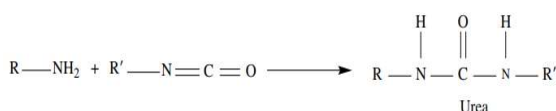
Isso é explicado devido à interação dos grupos livres NCO do pré-polímero e a umidade do ar que leva a cura do pré-polímero formando ligações de ureia (Figura 3 e 4)^{8,11}.

Figura 3 - Reação do isocianato com a água formando amina.



Fonte: Sonnoenschein (2015)

Figura 4 - Reação da amina com o isocianato formando ureia.



Fonte: Sonnoenschein (2015)

Consideramos a intensidade desta banda proporcional à concentração de isocianato e calculamos a área desse pico através do software para relacionar com o avanço da reação de cura ao longo do tempo. Todas as áreas foram calculadas com base nos mesmos intervalos de comprimento de onda, de 2180 cm⁻¹ e 2340 cm⁻¹. A Tabela 1 e a Figura 5 apresentam os valores de área A₂₂₇₀ do pico referente ao isocianato em 2270 cm⁻¹.

Tabela 1 - Diminuição da área do pico do isocianato em diferentes temperaturas ao longo do tempo.

Tempo (h)	Tamb.	50°C	70°C
2	0,269	0,129	0,100
4	0,090	0,062	0,068
6	0,050	0,025	0,006
8	0,016	0,000	0,000
24	0,000	0,000	0,000

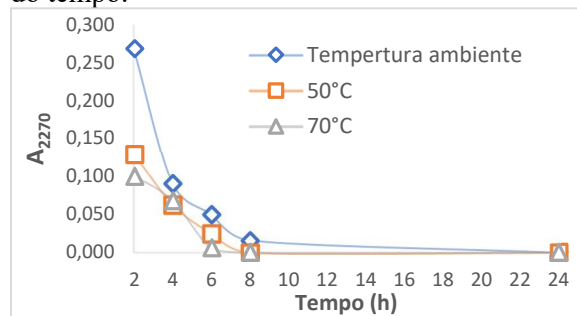
Fonte: (O autor)

Na Figura 5 observa-se um grande aumento da velocidade de reação em 50°C e 70°C comparado a temperatura ambiente, logo

após duas horas de reação. Após esse período, os adesivos curados em 50°C e 70°C apresentaram uma área do pico de absorção 52 e 63% menores, respectivamente, em relação ao reagido em temperatura ambiente, indicando que quanto maior a temperatura, maior a velocidade de reação de cura.

Embora os isocianatos sejam espécies reativas, à temperatura ambiente o grupo NCO que reage com a hidroxila de forma relativamente lenta², isso explica o comportamento citado anteriormente. Até certo ponto, a velocidade lenta é um reflexo da incompatibilidade de fases entre o isocianato, relativamente apolar e mais denso, e da fase de poliálcool, relativamente polar e menos densa (componentes de hidroxila). No entanto, mesmo quando a fase é compatível, a reação continua sendo lenta à temperatura ambiente. Em geral, quando se é permitido estar na presença um do outro, uma unidade de hidroxila e um isocianato formarão lentamente uretano ou ureia (no caso de reação com água) na interface, criando uma barreira cristalina, o que retarda ainda mais a taxa de reação².

Figura 5 – Avanço da reação de cura ao longo do tempo.



Fonte: (O autor)

A cura em temperaturas de 50 e 70°C, ocorre antes das 8 horas, quando não é mais possível observar picos em 2270 cm⁻¹. Isso fica claro na Figura 2 (b) e (c) e também através da Tabela 1 onde a área do pico nesse comprimento de onda é 0. Já em relação a temperatura ambiente, a cura do adesivo só ocorre após as 8 horas, uma vez que, mesmo em escalar menor, ainda é possível observar um pequeno pico do

isocianato com área de 0,016 após 8 horas (Tabela 1).

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

- Após 2 horas de acondicionamento a 50 e 70°C, a área da banda analítica em 2270 cm^{-1} apresentou picos de absorção 52 e 63% menores que em temperaturas ambiente, respectivamente.
- A cura do adesivo ocorreu antes das 8 horas para essas temperaturas.
- Embora as variações da área do pico do isocianato a 50 e 70°C não sejam tão grandes, ainda sim é possível observar que a cura avança de forma mais rápida em 70°C.
- Em todas as faixas de temperatura, o adesivo está curado antes das 24h.
- Foi possível determinar um tempo de cura menor que o recomendado pelo fabricante (1 dia).
- No que tange a perspectivas futuras para continuação da pesquisa nessa área, cabe uma avaliação da força de delaminação ao longo do tempo para avaliar a resistência do adesivo em função do tempo de cura e da temperatura e indicar em que momento o adesivo exibe a força máxima de delaminação.

REFERÊNCIAS

- 1 SZYCHER, Michael. **Szycher's handbook of polyurethanes**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012. E-book. Disponível em: <https://www.daryatamin.com/wp-content/uploads/2019/12/Szychers-Handbook-of-Polyurethanes.pdf>. Acesso em: 02 out. 2021.
- 2 SONNENSCHNEIN, M. F. **Polyurethanes: science, technology, markets, and trends**. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2015. E-book. Disponível em: <https://pt.br1lib.org/book/2377842/613654>. Acesso em: 02 out. 2021.
- 3 SARANTÓPOLUS, C. I. G. L.; Oliveira, L. M.; Padula, M.; Coltro, L. Alves, R. M. V. & Garcia, E. E. C. **Embalagens Plásticas Flexíveis Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**, cap. I, CETA/ITAL (2002). p.7-8.
- 4 SIQUEIRA, S. H. S. **Determinação por Espectroscopia nas Regiões MIR/NIR do Teor de NCO em Adesivos Poliuretânicos**. (2008). DOI 10.1590/S0104-14282008000100012. Disponível em: <https://pt.booksc.org/book/63827409/00be09>. Acesso em: 02 out. 2021.
- 5 MALUCELLI, G. et al. Polyurethane resin-based adhesives: curing reaction and properties of cured systems. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 25, n. 1, p. 87–91, fev. 2005. Disponível em: <https://pt.booksc.org/book/3109430/312131>. Acesso em: 20 out. 2021.
- 6 KOH, H. C. Y.; DAI, J.; TAN, E. Curing behavior and thermal mechanical properties of cyanate ester blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 5, p. 4284–4290, 5 dez. 2006. Disponível em: <https://pt.booksc.org/book/527373/266d78>. Acesso em: 20 out. 2021.
- 7 URBANSKI *et al* - **Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics** John Wiley & Sons: New York, (1977).
- 8 SHEIKH, N.; KATBAB, A. A.; MIRZADEH, H. Isocyanate-terminated urethane prepolymer as bioadhesive base material: synthesis and characterization. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 20, n. 4, p. 299–304, jan. 2000. Disponível em: <https://pt.booksc.org/book/8865991/bdce8e>. Acesso em: 20 out. 2021.
- 9 AHMAD, S.; GIESEN, R.; LUCAS, K. Vapor–Liquid Equilibrium Studies for Systems Containing n -Butylisocyanate at Temperatures between 323.15 K and

371.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 4, p. 826–831, 1 jul. 2004. Disponível em: <https://pt.booksc.org/book/30491356/3a2638>. Acesso em: 22 out. 2021

10 PALMA, José Wilson Carneiro. **Caracterização físico química e otimização de formulações de poliuretano para a indústria elétrica**. 2017. 55 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.

11 KUTAY, S.; TINCER, T.; HASIRCI, N. Polyurethanes as biomedical materials. **British Polymer Journal**, v. 23, n. 3, p. 267–272, 1990. Disponível em: <https://pt.booksc.org/book/5423289/22e41c>. Acesso em: 16 out. 2021.

12 STERLEY, M. *et al.* Influence of cure conditions on the properties of a one-component moisture-cured polyurethane adhesive in the context of green gluing of wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E297–E304, 25 out. 2012. Disponível em: <https://pt.booksc.org/book/11722448/42a3e8>. Acesso em: 16 out. 2021

AGRADECIMENTOS

A empresa Terphane Ltda pela disponibilização dos equipamentos e materiais para essa pesquisa. A Lucas Del Prette e a Ruben Silva pela colaboração no trabalho e nas análises. À professora e orientadora Juliana de Castro pela colaboração em todo o decorrer da pesquisa.