

VIABILIZAÇÃO DO USO DE ADESIVO DE POLICLOROPRENO EM SUBSTITUIÇÃO A ADESIVOS COMUNS.

ARAUJO, Gilvago Luiz; COSTA, Wanderley da

luizgilvago@ig.com.br

Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz

Resumo: *Este trabalho visa ressaltar as vantagens do uso e aplicação do adesivo de dispersão aquosa de policloropreno com a recente tecnologia que esta substituindo o uso dos adesivos de dispersões base solvente, em alguns setores industrial. A nova técnica utiliza o gás monóxido de carbono como catalisador durante a aplicação. A nova técnica permite uma cura mais rápida e amiga do meio ambiente e redução de custo em todas as etapas de aplicação.*

Palavras-chave: *Adesivo, Aquoso, Policloropreno*

Abstract: *This work aims to highlight the benefits of using and applying adhesive aqueous dispersion of polychloroprene with the latest technology that is replacing the use of solvent-based adhesive dispersions in some industrial sectors. The new technique utilizes the carbon monoxide gas as a catalyst during application. The new technique allows for faster healing and environmentally friendly and cost reduction in all stages of application.*

Keywords: *Adhesive, Aqueous, Polychloroprene*

1 INTRODUÇÃO

A historia com a borracha de policloropreno para aplicações adesivas base aquosa são comercializadas a mais de 25 anos, como uma forma segura de adesivos não solventes inflamáveis tem sido uma ótima alternativa segura e amiga do meio ambiente. (BAYER, 2014).

Para fazer a fixação de dois objetos de mesmo material ou não é preciso que tenha o contato entre as áreas a serem unidas, há diferentes técnicas para fazer essa função, como o auxilio de adesivo ou sem adesivo, essas colagens são empregados nas indústrias e no uso domestico (MANO, 1999, p. 123).

A aplicação dos adesivos está presentes e diversos ambientes, na natureza por alguns insetos, aves e peixes, que produzem líquidos viscosos capazes de unir materiais para construções de ninhos e os adesivos tecnológicos produzidos pelo homem.

A grande variedade de formulações de adesivos e o constante desenvolvimento de produtos e técnicas de aplicação requerem um estudo com informações técnicas da relação custo benefício na escolha para auxiliar o melhor produto adesivo, visto que temos uma grande quantidade de adesivos para fazer a união de diferentes materiais por adesão superficial (FALCO, 2007, p. 4 - 5).

Na técnica sem adesivo pode-se fazer junção dos substratos com formas complementas com encaixe mecânicos, por exemplo, uma vassoura e seu cabo, onde o adesivo foi substituído pela rosca na junção binária, ou sistema para junção ternária com o auxilio de gaxeta, rebi-

te, parafuso, por exemplo, a fixação de um armário na parede. Na junção de mesmo material fusível, não necessita de formas complementares e promove a auto adesão, por exemplo, materiais plásticos e metal-metal, ainda segundo Mano (1999, p 123) na junção com adesivos os substratos devem estar limpo conforme norma ASTM D6465, e ter forma complementares, o elemento de ligação pode ser um polímero, solúvel, emulsionável, pré polímero reticulado curado durante o processo de adesão ou solido fusível (*hot melt*). Essas informações referem se a junção de superfícies rígidas (MANO, 1999, p. 123).

Segundo Mano (1999) a definição de adesivo é uma substancia capaz de unir e manter duas superfícies com uma camada fina de massa polimérica, sua aplicação deve ser homogenia e uniforme, para não haver pontos de concentração de forças, o mesmo deve molha a superfície do material. Os adesivos unem matérias diferentes, homogênea as tensões, são resistentes às intempéries e são leves.

Aderendos são os materiais que terem sua superfície unida e mantida por um adesivo. Adesão é a força que mantém as superfícies unidas, por forças interfaciais de qualquer natureza, mecânicas por encaixe, eletrostática por cargas elétricas ou por atração molecular, conjunto substrato-adesivo-substrato constitui a junta adesiva, já a coesão são as forças internas primarias e secundarias de valência que depende da massa polimérica da sua uniformidade no tamanho molecular e sua organização, tanto a adesão e a coesão esses fenômenos são obtidos pela união de forças de valência primarias ou secundarias.

A molhabilidade esta relacionado com o ângulo de contato, a superfície do substrato sólida preciso ser molhado por um liquido e se espalhar completamente, quando este liquida for um adesivo solúvel ou emulsão, o contato intimo promove a afinidade ou não pelo o substrato, se as forças internas entre as moléculas forem maior que a força de atração pelo substrato não vai contactar com a superfície do solido, esse propriedade de afinidade é medido pelo ângulo de contato, é nulo quando a molhabilidade for completa.

A energia de coesão tem que ser menor que a energia de adesão no momento da aplicação, essas energias influenciam na uniformidade de aplicação, não deixando bolhas nas superfícies e o adesivo deve ter afinidade pelo substrato e estar o maximo homogêneo para não haver tensões de forças e ter resistência química e mecânica para suportas os esforços para os quais foi projetada a peça (MANO, 1999, p. 121-122).

Os adesivos são classificados pela sua origem. Adesivos obtidos de fontes animais, por exemplo, peixe, ossos, vegetais, por exemplo, goma arábica amido, e os minerais como os silicatos são classificados adesivos naturais. Os adesivos naturais que sofrerão modificação química, como por exemplo, PU baseado em óleo de mamona e os nitratos de celulose são classificados como semi-sintéticos. Adesivos formados por reações químicos de poliadição, policondensação, como por exemplo, copolímeros de acrílicos, ER, PU, CR são classificados como sintéticos (MANO, 1999, p. 123).

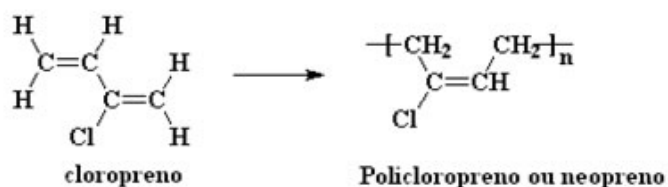
Na diversidade dos adesivos vamos nos atentar somente ao adesivo de policloropreno base água.

Nas literaturas sobre o histórico da descoberta do policloropreno, em um simpósio ocorrido em 30 de dezembro de 1925, na *American Chemical Society* em *Rochester, Nova York*, com representantes da *DuPont Company* e da *Universidade de Notre Dame*, pesquisadores formaram um grupo de estudo para pesquisar a reação do gás cloro com o acetileno e para conseguir

a sua estabilização e por volta de novembro de 1931 conseguiram sintetizar um novo polímero reagindo gás cloro com butadieno a o qual chamou de *Duprene*, pela *DuPont*, e mais tarde de Neopreno, O policloropreno, foi largamente usado na década de 70 e comercializado nas indústrias, de artefatos de borrachas e adesivos, seu preço era o dobro da borracha natural, e suas propriedades mecânicas, resistência química e alta temperatura justificavam o preço (CENNE, 2012).

A estrutura do monômero C_2H_5Cl e do polímero $-(C_2H_5Cl)_n-$ pode ser analisado na Figura 1.

Figura 1 Monômero e polímero.



Fonte: Educar. USP, 2003

Segundo Mano (1999, p. 38 e 81) a técnica de preparação do policloropreno é por poliadição em emulsão a temperatura de 40 °c e utiliza ácido clorídrico persulfato de potássio, água, monovinil acetileno e emulsificante. A reação por poliadição acontece em três etapas e a reação é em cadeia, na primeira etapa ocorre à iniciação das micelas, na segunda etapa o propagação do crescimento da cadeia polimérica e a terceira etapa é a terminação quando todos os monômeros foram consumidos. O mecanismo de reação é homolítico por coordenação, não forma subprodutos e o grau de polimerização alto da ordem de 10^5 , e suas propriedades mecânicas antes da vulcanização são fracas, o peso molecular é da ordem de 10^5 , densidade 1,2 a $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$, é um material termoplástico, cristalinidade variável, sua $t_g = -45 \text{ °c}$, e $t_m = 45 \text{ °c}$, e P.E. (líquido) de 59 °c. Após a vulcanização o material adquire ótimas propriedades mecânicas, a ligações o torna um termorrígido, com aderência a metais, resistência a chama, ataque químico, água do mar e ao envelhecimento.

O adesivo policloropreno aquoso é lançado no mercado como o adesivo ecológico de contato. A vantagem por ser aquoso não corre risco de explosão dos gases voláteis e inflamáveis, em linhas de produção não necessita de equipamento individual de trabalho, na questão de saúde público não é entorpecente e tem excelente adesão em matérias como o PU, SBR, PVC, CR, couro, tecidos na área de calçados. O seu tempo de cura depende das condições climáticas e sua aplicação pode ser manual por pincel, rolo ou máquina de *spray* (SOUSA et al., 2008).

As novas formulações do adesivo de policloropreno de mercado atendem as indústrias moveleiras e as indústrias de calçadista, e dependendo da aplicação temos adesivos de tendência à cristalização alta, meia e baixa, com teor sólidos entre 55 e 58 %, viscosidade entre 80 e 110 cps, tamanho de partícula média de 160 nm e emulsificador aniônica. As propriedades do filme de adesivo são variáveis e dependem do grau de cristalinidade e da constituição da formulação (BAYER, 2014).

Os adesivos de base água em geral levam mais tempo para se curar, essa fenomenologia refere ao valor de entalpia da água, esse fator é negativo para os processos de produção e outro problema é a re-emulsão dos adesivos que fica sensível a umidade ou contato prolongado com água (ARTUR et al. 2010, p. 12).

Os adesivos aquosos não possuem consistência alta não tem odor forte, essas características excêntricas geram desconfiança nos aplicadores de adesivo em sapatos e marceneiros, mas quando aplicado é um ótimo adesivo de contato, se uso começou na década de 80 com a proibição nos Estados Unidos da America, em que leis ambientais condenam o uso dos adesivos base solvente, aqui no Brasil ainda não temos leis que condena o uso dos adesivos base solvente, apenas recomendações para diminuir em 15% o solvente total. Outro fator que resiste a troco dos adesivos é o seu preço, que custa de 4 a 5 vezes mais caro, isso por a nova tecnologia o teor de sólidos é em torno de 50%, e nos base solvente é entre 15% a 20%. O tempo de secagem do adesivo também é maior. Os adesivos aquosos têm maior rendimento, sua aplicação é mais rápida e eficiente (EIRA, 2003).

Para esta revisão bibliográfica será analisado três diferentes formulações do adesivo policloropreno, e a nova técnica de aplicação com pistola acoplada com gás carbônico, e listas as vantagens e rendimentos do produto final.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Os adesivos assim como os selantes estão presentes em todos os processos de fabricações em bens de consumo duráveis ou não, nos segmentos industrial, automobilística, aeronáutica, construção civil, e o cargo chefe as indústrias de calçadista e moveleira, embalagens higiênicas e descartáveis, indústrias têxtil e eletrônica, e uma pequena aplicação em uso domestico e artesanato (SOUSA et al, 2008).

Os adesivos de policloropreno comercializados apresentam três características de propriedades mecânicas.

- Alto grau de cristalização e alta resistência a tração.
- Médio grau de cristalização e alta resistência ao calor.
- Baixo grau de cristalização e com alta aderência e contato pegajoso de permanência longa.

O veiculo para conduzir a reação polimérica e sua dispersão é por meio aquoso. Quando aplicado no aderendo a evaporação da água não agride o meio ambiente e utiliza o gás monóxido de carbono como catalisador, agente coagulante (BAYER, 2014).

Essa técnica de coagulação é muito utilizada para fabricação de artefatos de borrachas, onde o material viscoso de borracha é imerso em uma solução coagulante e em seguida a vulcanização em estufas (MANO, 1999, p. 73).

Propriedades

Os adesivos de mercado a base de látexes de policloropreno são dispersão coloidal alcalina de 2-clorobutadieno, produzido por polimerização de emulsão. O adesivo de cura media (uma hora) é um polímero de cristalização meio. Pode-se ver a partir dos dados que os membros deste filme dá relativamente alto alongamento e tempo de abertura longo. Os adesivos de cura rapida (trinta minutos), por outro lado, é forte polímero de cristalização. Isto resulta em elevada resistência à tração e um tempo de abertura curto. O adesivo de cura lenta (72 horas) é de baixa cristalização e com o tempo muito longo aberto e menor resistência à tração. As diferenças nos pontos de amolecimento entre estes três produtos refletem diferentes massas moleculares.

Tabela 1 Características do adesivo

Propriedades	Cura media	Cura rapida	Cura lenta
Solidos (% m)	58	55	58
Viscosidade (cps)	80	110	100
pH	13	13	13
Tamanho partícula (nm)	160	160	160
Tendencia a cristalização	Media	Alta	baixa
Emulsificante	Aniônica	Aniônica	Aniônica

Fonte: Bayer (2014)

Tabela 2 Propriedades do adesivo curado

Propriedades	Cura media	Cura rapida	Cura lenta
Resistencia a tração (psi)	500	2900	65
Alongamento na ruptura (%)	1000	760	1000
Modulo 100% (psi)	120	580	60
Ponto de amolecimento (°C)	82	61	50
Tempo em aberto	1 hora	30 minutos	72 horas

Fonte: Bayer (2014)

3 FORMULAÇÕES

Os adesivos são normalmente misturado com outros ingredientes tais como resinas, óxido de zinco, antioxidantes, estabilizantes e espessantes, sais de oxidos, esses aditivos modificam a adesão, o comportamento reológico, e melhorar a estabilidade e propriedades de envelhecimento úmido (BAYER, 2014).

Ingredientes

As resinas melhoram a aderência dos adesivos de policloropreno para muitos substratos e afetam os seus tempos de abertura, cada uma dispersão de resina comercial tem os seus próprios ingredientes de superfície ativos que podem ou podem não ser compatíveis com um determinado grau de policloreopreno, borracha de látex, a estabilidade de emulsão e propriedades adesivas de cada formulação deve ser avaliada (BAYER, 2014).

Os eliminadores formados por óxido de zinco funciona como um estabilizador por neutralizar as pequenas quantidades de cloreto de hidrogénio, essas são separados a partir do polímero à medida que vai envelhecendo. Temperaturas elevadas também podem provocar a evolução de cloreto de hidrogénio ocorrendo a desestabilização da emulsão do adesivo (BAYER, 2014).

Os antioxidantes são usados principalmente em produtos adesivos com base de policloropreno para proteger a resina na adesividade que é utilizado na composição. Estas resinas, que são sensíveis à oxidação (BAYER, 2014).

Ainda segundo Bayer (2014) os surfactantes podem ser utilizados para melhorar a compatibilidade dos vários ingredientes da composição. Os surfactantes não iônicos podem ser utilizados para reduzir a tendência para coagular a baixos valores de pH. Os surfactantes podem

também ser utilizados para melhorar a estabilidade mecânica durante as condições de alto cisalhamento. Ambos tensoativos aniônicos e não-iônicos têm sido úteis na formulações, o excesso de um agente emulsionante pode ter um efeito negativo sobre as propriedades do adesivo, diminuindo a resistência à umidade ou a interferir com as propriedades de contato.

Os prolongadores de cadeias são utilizados em sistemas à base de água para uma variedade de razões. O mais comum é o de aumentar a viscosidade do adesivo acabado para proporcionar resistência à deformação suficiente para evitar que o filme húmido escorra nos substratos, durante a aplicação. Os espessantes também podem ajudar na suspensão de pigmentos, cargas ou óxidos de metal tais como óxido de zinco. Viscosidades superior irá impedir que os aditivos, os quais são mais pesados do que os produtos da formulação, favorecendo a não sedimentação.

Os sais de óxidos são nano-partículas de dióxido de sílica tamanho de 9 a 55 nm dispersos num meio aquoso. Estes produtos foram incorporados na formulação para melhorar as propriedades de dos adesivos de policloropreno. Eles podem ser utilizados para modificar a viscosidade, tempo aberto de cura (BAYER, 2014).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo a BAYER MATERIAL SCIENCE as formulações são sugeridas para atender aos requisitos de desempenho específicos. Estes baseiam na formulação com as combinações de resinas conhecidas como sendo compatíveis. As formulações deve esta ajustada de acordo com as necessidades de cada aplicação, a força inicial, resistência ao calor, tempo aberto de cura, ligação molhado (têxtil) e superfícies de baixa energia.

A introdução de regulamentos sobre o uso de solventes clorados, tornou-se necessário para eliminar os adesivos que contenham tricloroetano. Uma das tecnologias que ganhou ampla aceitação é o use de dois componentes adesivos à base de látex policloroprene.

O princípio básico de um adesivo de policloropreno de dois componentes, é a desestabilização da emulsão de látex por um sal ou um ácido fraco. Este princípio tem sido utilizado no fabrico de luvas de látex durante muitos anos. A utilização de adesivos para este comportamento foi possibilitada pelo desenvolvimento de pistolas de pulverização que proporciona tanto o adesivo e solução salina, ou ácido fraco, simultaneamente a partir de bocais de distribuição separadas. A pistola de pulverização pulveriza tanto o adesivo e o sal na zona de pulverização. A coagulação do látex ocorre na fase de aerossol, antes de atingir o substrato. Uma vez que o adesivo tenha sido coagulada tem a força necessária para ligar imediatamente aos substratos em. A água que está presente no filme adesivo é absorvido pelo evapora eventualmente ao longo de um período de tempo (BAYER, 2014).

Figura 2 Pistola mistura spray.



Fonte: Bayer, 2009

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresenta um estudo da viabilidade do uso de adesivo de policloropreno em substituição a adesivos comuns, podemos concluir as vantagens e desvantagens de cada adesivo.

Adesivos de spray à base de solvente, tem problemas de saúde graves, alta inflamabilidade, alto investimento em equipamentos, para fornecer condições de local de trabalho, adequadas, o impacto no clima altamente negativo.

Adesivos de policloropreno em emulsão no processo de mistura de pulverização tem o manuseio difícil na aplicação, as altas taxas de erro, limitado investir para pulverização, equipamentos necessários, carga iônica e água adicional na linha de adesão, custo do adesivo maior, porem o rendimento é maior.

Hot melt, alto custo de investimento, alto grau de automação é necessário, o desempenho limitado, e tempo de cura curto, linhas de obrigações rígidas, alto volume de adesivo no processo (BAYER, 2014).

Os ultimos desenvolvimentos dos adesivos de policloropreno emulsão não apresentam perigo ao meio ambiente e as legislações de intorpecentes a tecnologia de ativação livre de solventes inflameveis, o desempenho foi melhorado em comparação com spray de processo de mistura de dois componentes, o manuseio e aplicação comparável aos adesivos de mercado disponíveis são satisfatórios.

Os adesivos podem ser formulados para ser livre de rótulos de segurança, sem desempenho comprometendo, foi melhorado significativamente o armazenamento, transporte e estabilidade ao cisalhamento de adesivo antes da ativação solidifica e os resíduos adesivos pode ser tratado como lixo normal, a ativação faz com que o adesivo tenha uma vida de armazenagem, dependendo do grau de eficiência, ativação e ótimo custo-benefício (BAYER, 2014).

5 REFERÊNCIAS

BAYER. *Dispercoll Manual de Especificação Técnica do Produto*. Pittsburg, PA , jul. 2014. Disponível em: <http://bayermaterialsciencenafta.com/resources/d/document.cfm?> Acesso em: 29 maio 2014.

CENNE – Conhecimentos Estratégicos em Negócios. *Policloropreno*. 2012. Disponível: <http://pt.slideshare.net/Borrachas/borracha-policloropreno> Acesso em 30 maio 2014.

EIRA, Marco Cesar. Adesivos: *Base água ganha espaço no mercado de calçados e madeiras*. São Paulo, SP, marc. 2003. Disponível em: <http://www.quimica.com.br/pquimica/quimica-2/adesivos-base-agua-ganha-espaco-mercado-de-calçados-e-madeiras/3/> Acesso em: 5 julho 2014.

FALCO, A. P. S. de. *Avaliação de adesivos utilizados em solados de calçados de uso da Marinha do Brasil*. 2007: Dissertação: Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro , agosto de 2007. P. 4 – 5 e 26.

LUÍS, Artur et al. *Adesivos em engenhos mecânicos*. 2010: Pesquisa: Adesivos Estruturais. FEUP - Faculdade de Engenharia do Porto, Porto, 1º semestre de 2010 . P. 12.

MANO, Eloisa Biasotto.; MENDES, Luís Claudio. *Introdução a Polímeros* . 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Blucher, 1999.

NUNES, Regina C. R. *Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, v. 12, n 3, fevereiro, 2002. P. 147-152.

SOUSA e tal. Estudo de processos com adesivos a base água. In: Congresso Norte-Nordeste de Química, 2., João Pessoa. *Anais*. João Pessoa: CEFET-PB, 2008.

3M. *Adesivos Estruturais Jet-Weld™*. Campinas , SP , fev. 2013. Disponível em: <http://multimedia.3m.com/mws/media/613496O/jet-weld-ts230pdf.PDF?fn=Jet%20Weld%20TS230.PDF>.