



Universidade Federal do ABC



CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

NATHALIE MINAKO ITO

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO SUPERFICIAL DE ALUMÍNIO
E DA RELAÇÃO NCO:OH DE POLIURETANO
NA ADESÃO EM EMBALAGENS FLEXÍVEIS LAMINADAS

Santo André – SP

2019

Nathalie Minako Ito

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO SUPERFICIAL DE ALUMÍNIO
E DA RELAÇÃO NCO:OH DE POLIURETANO
NA ADESÃO EM EMBALAGENS FLEXÍVEIS LAMINADAS

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de pesquisa: Materiais compósitos e adesivos poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Demetrio Jackson dos Santos

Santo André – SP

2019

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Ito, Nathalie Minako

Efeitos do envelhecimento superficial de alumínio e da
relação NCO : OH de poliuretano na adesão em embalagens
flexíveis laminadas / Nathalie Minako Ito. — 2019.

113 fls. : il.

Orientador: Demetrio Jackson dos Santos

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa
de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados,
Santo André, 2019.

1. Adesivo. 2. Poliuretano. 3. Tratamento superficial. 4.
Alumínio. 5. Laminado. I. dos Santos, Demetrio Jackson. II.
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais
Avançados. 2019. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 22 de novembro de 2019.

Assinatura do autor: Nathali M. Ho

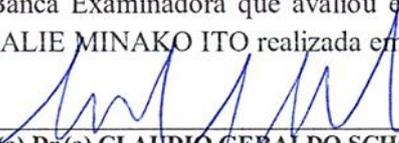
Assinatura do orientador: 



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
 Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
 CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata, NATHALIE MINAKO ITO realizada em 24 de Outubro 2019:


 Prof.(a) Dr.(a) **CLAUDIO GERALDO SCHON**
 UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO


 Prof.(a) Dr.(a) **MARIANA DOINA BANEA**
 CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO SUCKOW DA FONSECA


 Prof.(a) Dr.(a) **MATHILDE JULIENNE GISELE CHAMPEAU FERREIRA**
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

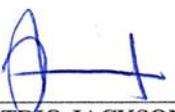

 Prof.(a) Dr.(a) **RENATO ALTOBELLI ANTUNES**
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) Dr.(a) **DANILO JUSTINO CARASTAN**
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) Dr.(a) **MARCIA APARECIDA DA SILVA SPINACE**
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) Dr.(a) **MARIA ISABEL FELISBERTI**
 UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Prof.(a) Dr.(a) **SUEL ERIC VIDOTTI**
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC


 Prof.(a) Dr.(a) **DEMETRIO JACKSON DOS SANTOS**
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

AGRADECIMENTOS

Durante a realização desse trabalho me deparei com inúmeras frustrações, desafios e realizações, porém sempre contei com a colaboração e apoio de colegas, amigos e familiares, sem os quais esse trabalho não teria nem ao menos começado. Para essas pessoas que me acompanharam nessa jornada, expresso aqui meus singelos agradecimentos.

- Ao Prof. Dr. Demetrio, por todas as discussões e momentos de desabafo.
- Aos meus amigos de grupo: Amanda Nacas, Amanda Braga, Cleber da Costa, Júlia Gouveia, Leonardo Dalseno, Manuel da Silva, Paulo Lixandrão. Por todos os cafés, bolos, fofocas e apoio nos experimentos e discussões.
- Aos Profs. Drs. Renato Altobelli Antunes, da Universidade Federal do ABC, e Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori, do Instituto de Física da USP. Pelas colaborações nas caracterizações das amostras.
- A todos os membros que participaram da Banca de Qualificação e Defesa deste trabalho. Pelas contribuições ao trabalho.
- Ao Prof. Dr. John Watts, da Universidade de Surrey (*University of Surrey*), pela oportunidade de estágio no exterior durante o período de doutorado sanduíche realizado no Reino Unido.
- À Universidade Federal do ABC e ao programa de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados, pelo espaço físico, apoio financeiro e pela oportunidade à Central Multiusuário da Universidade Federal do ABC do pelo apoio experimental.
- À CAPES, FAPESP e ao CNPq pela concessão de bolsas e apoio financeiro.
- A minha família: minha mãe Rosangela e meu pai Morio, que sempre me apoiaram e incentivaram minha jornada acadêmica; aos meus irmãos, Guilherme e Eduardo; aos meus amigos, que sempre me deram apoio emocional nos momentos de crise; ao meu marido, Daniel, por me acompanhar em todos os momentos. Vocês foram a base desse trabalho, obrigada por tudo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Nunca aceite o mundo como ele parece ser.

Ouse vê-lo como ele poderia ser.”

Harold Winston - Overwatch

RESUMO

Embalagens flexíveis para alimentos, obtidas pelo processo de laminação, são usualmente constituídas de um conjunto de filmes de diferentes materiais, como camadas de polímeros e alumínio unidas por uma fina camada de adesivo de poliuretano (PU). Este trabalho teve como objetivo investigar os efeitos da relação NCO:OH dos precursores de PU e a composição superficial do substrato de alumínio, em função do envelhecimento térmico, na adesão e no comportamento mecânico de embalagens flexíveis. A cinética de cura e variação dos grupos químicos dos adesivos foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e refratometria ótica por modulação de temperatura, no qual foi observado que a cura do adesivo ocorre após 24 horas, em três etapas distintas. As alterações da composição superficial dos substratos de alumínio, resultantes do envelhecimento, foram caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, sendo verificado o aumento da camada de hidróxido de alumínio com o tempo de envelhecimento. Efeitos da modificação superficial do Al na adesão foram estudados por microscopia de força atômica e medidas de ângulo de contato, indicando que não há mudanças significativas da rugosidade do alumínio, enquanto a molhabilidade da superfície aumenta com o envelhecimento. O comportamento mecânico da junção adesiva foi investigado por ensaios mecânicos de *peeling* e o mecanismo de falha foi caracterizado utilizando FTIR e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X, tendo ocorrido a falha coesiva do substrato em todos os laminados. Também foi analisada a composição química do adesivo próximo à interface formada com a superfície de alumínio, utilizando a técnica de espectroscopia de massa de tempo de voo por íons secundários, sendo possível observar a formação da ligação química entre os materiais. A partir desses resultados, foi possível avançar no entendimento para a redução dos eventos de delaminação em embalagens flexíveis e para a compreensão dos fundamentos de adesão envolvidos nestas interfaces.

Palavras-chave: Adesivo; poliuretano; tratamento superficial; alumínio; laminado.

ABSTRACT

Flexible laminated food packaging obtained by the lamination process usually consists of a combination of different films materials, usually layers of polymers and aluminum joined by a thin layer of polyurethane (PU) adhesive. When the interactions between the films (adhesion) are weak, the mechanical properties of the joint are usually not enough to maintain the union, and the delamination of the material may occur and compromise the product's quality. The delamination can be avoided by understanding the effects of materials properties, study of the aluminum and polyurethane surface, adhesion and mechanical strength of the laminated packages. This work aims to investigate the effects of the PU adhesive's NCO:OH ratio and the aluminum substrate surface composition in the adhesion and mechanical behavior of flexible packages, as a function of thermal aging. The kinetics of the adhesive cure and variation of chemical groups were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and temperature modulated optical refractometry, which showed that the adhesive cure occurs after 24 hours in three distinct stages. Changes in the surface composition of the aluminum substrates were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and showed an increase of the aluminum hydroxide layer with aging time. Effects of surface modification of Al were studied by atomic force microscopy and contact angle, indicating that no significant changes in aluminum roughness and an increase in the surface wettability with aging time. The mechanical behavior of the laminates adhesive junction was investigated by mechanical peeling tests and the failure mechanism was characterized using FTIR and scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray spectroscopy showing a cohesive failure of the Al substrate. We also studied the determination of the PU composition near its interface with the aluminum surface using the techniques of time-of-flight mass spectroscopy by secondary ions, where it was seen the formation of the chemical bonds between the materials. From these results, we took one step forward to the understanding of the fundamentals of adhesion involved in these interfaces.

Keywords: Adhesive; polyurethane; surface treatment; aluminum; laminated.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração dos tipos de embalagens que podem ser produzidas a partir de laminados flexíveis.	21
Figura 2: Representação do processo de laminação de duas camadas utilizando adesivo.....	21
Figura 3: Representação ilustrativa de um laminado multicamada.	23
Figura 4: Representação do processo de tratamento superficial Corona de um filme.	25
Figura 5: Representação do processo de deposição física a vapor (PVD) em uma câmara de vácuo.....	28
Figura 6: Representação da composição superficial da camada oxidada que se forma sobre alumínio metálico.....	30
Figura 7: Reação de formação de um grupo uretano a partir de diisocianato e diol.	31
Figura 8: Representação da estrutura geral de grupos poliésteres e poliéteres..	31
Figura 9: Representação estrutural da reação entre moléculas diisocianato e polióis com dois e três grupos OH reativos, produzindo uma molécula de cadeia linear e ramificada, respectivamente.....	32
Figura 10: Representação estrutural das moléculas de óleo de soja e óleo de mamona.	33
Figura 11: Estrutura de um pré-polímero de PU obtido pela síntese utilizando uma mistura de óleo de mamona, PEG e 4,4-MDI, resultando em uma estrutura reticulada ⁶²	34
Figura 12: Representação estrutural dos isômeros encontrados para as moléculas de MDI e TDI.	35
Figura 13: Representação estrutural das moléculas de 4,4 – MDI e 2,4 – TDI e sua reação com um polioliol, com funcionalidade diol, para a formação do pré-polímero de diisocianato.	36
Figura 14: Representação estrutural e esquemática da formação das fases rígidas e flexíveis em um adesivo genérico de poliuretano.	37

Figura 15: Etapas das reações envolvidas na formação da ureia e CO ₂ a partir da reação com a água e equação global da reação. A segunda etapa da equação representa a formação de ureia a partir da reação do isocianato com grupo amina.	39
Figura 16: Reação de formação de grupos alofanato a partir da reação de isocianato com grupos uretano, e formação de grupos biureto a partir da reação entre isocianato e ureia.....	39
Figura 17: Reação de formação de uretidinadionas e carbodiimidas a partir da reação entre grupos isocianato.	40
Figura 18: Representação ilustrativa do mecanismo de adesão por intertravamento.....	42
Figura 19: Representação ilustrativa dos grupos sujeitos a ligações de hidrogênio entre um substrato de alumínio e um poliuretano.	44
Figura 20: Representação ilustrativa do tipo de interação adesiva que ocorre entre o poliuretano e o alumínio no qual os grupos isocianato reagem com o hidróxido de alumínio formado na superfície passivada do metal.	46
Figura 21: Diferentes tipos de mecanismos de falha que podem ocorrer em junções adesivas.....	46
Figura 22: Fluxograma resumo do procedimento experimental adotado.	51
Figura 23: Ilustração do processo de laminação manual ¹⁰⁶ – modificada.	54
Figura 24: Espectros de FTIR obtidos pela análise do (a) poliál e pré-polímero de diisocianato utilizados como matéria prima para a produção do adesivo de PU (b) óleo de mamona ¹³² – modificado e (c) óleo de soja ¹³³ - modificado. Na figura estão identificados os principais picos relacionados à matéria prima e suas posições aproximadas, sendo que em azul estão identificados os picos relacionados ao poliál e ao pré-polímero em vermelho.	63
Figura 25: Dependência temporal do (a) índice de refração médio N ₀ e (b) primeira derivada de N ₀ do PU para as razões NCO:OH = 1,2 (linha preta), 1,0 (linha vermelha) e 0,8 (linha azul). Inserção: zoom no estágio (I) e (II) da primeira derivada de N ₀	65

Figura 26: Espectros de FTIR do PU obtido a partir da razão NCO:OH 1,2, 1,0 e 0,8 assim que seus precursores de foram misturados (0h) e após 72 horas de cura.....	67
Figura 27: Transmitância da formação de ligações C=O (uretano), N-H e C-N observada pelos picos localizados em 1600, 1510 e 1220 cm^{-1} , respectivamente, de acordo com o tempo de cura.	69
Figura 28: Espectros de FTIR da cinética de cura, com ampliação nos números de onda de 1800-1650 cm^{-1} , das diferentes razões NCO:OH (0,8, 1,0 e 1,2), assim que misturados (0h), após uma, três, e seis horas de cura e um, dois e três dias de cura.	70
Figura 29: Evolução da altura relativa dos picos uretano e ureia dos espectros de FTIR obtidos para diferentes tempos de cura em relação ao tempo zero para os três estágios de cura identificados por TMOR. À direita, a amplificação no primeiro estágio (I).	71
Figura 30: Curvas representativas tensão-deformação dos adesivos de PU, após a cura, obtida a partir de diferentes relações NCO: OH.....	73
Figura 31: Figura representativa da densidade de segmentos rígidos em relação a formação de grupos uretano e grupos ureia na composição do poliuretano.....	74
Figura 32: Difratoograma de raios X dos filmes de alumínio depositado sobre BOPP sem tratamento, após 5, 15 e 30 dias de envelhecimento térmico a 60 °C. Os picos indexados com os respectivos planos estão relacionados à cristalinidade do BOPP ¹³⁶	75
Figura 33: Espectro da varredura exploratória por XPS do substrato de alumínio (a) sem envelhecimento, após (b) 5 dias, (c) 15 dias e (d) 30 dias de envelhecimento. Os estados eletrônicos dos elementos estão relacionados aos picos de energia identificados no espectro.	76
Figura 34: Picos deconvoluídos e normalizados do sinal Al 2p do substrato de alumínio sem envelhecimento, após 5 dias, 15 dias e 30 dias de envelhecimento, obtidos por XPS. Na figura estão identificadas os grupos químicos associadas a cada estado de oxidação.	78

- Figura 35: Picos deconvoluídos e normalizados do sinal O 1s do substrato de alumínio sem envelhecimento, após 5 dias, 15 dias e 30 dias de envelhecimento, obtidos por XPS. Na figura estão identificadas as moléculas associadas a cada estado de oxidação obtido. 78
- Figura 36: Imagem de AFM da superfície dos substratos de alumínio (a) sem tratamento, (b) tratado por 5 dias, (c) 15 dias e (d) 30 dias, para uma área de análise de 10 × 10 µm. 80
- Figura 37: Espectro de massa (20–140 u) dos íons positivos detectados pela técnica de ToF-SIMS para a condição de adesivo de PU utilizando razão NCO:OH = 0,8. No gráfico, estão indexados alguns dos íons identificados no intervalo selecionado. 83
- Figura 38: Espectro de massa (20–140 u) dos íons negativos detectados pela técnica de ToF-SIMS para a condição de adesivo de PU utilizando razão NCO:OH = 0,8. No gráfico, estão indexados alguns dos íons identificados no intervalo selecionado. 84
- Figura 39: (a) Representação da análise da amostra realizada durante a caracterização por ToF-SIMS, o material analisado foi o adesivo de PU. Nos espectros de massa, as curvas em preto representam a composição da superfície do PU, em azul representam a composição da interfase e em vermelho da interface. (b) e (c) Espectros obtidos para os fragmentos de íons positivos escolhidos para o estudo, em massa = 27 e 106 u para NCO:OH 0,8. (d), (e) e (f) Espectros obtidos para os fragmentos de íons negativos escolhidos para o estudo, em massa = 42 e 59 e 102 u para NCO:OH 0,8..... 85
- Figura 40: Fotografia das superfícies dos filmes de PEBD (à esquerda) e do filme de BOPP metalizado com alumínio (à direita) após a etapa de delaminação. 88
- Figura 41: Espectro de FTIR da superfície de cada uma das condições dos delaminados (lado do filme de alumínio) após o teste mecânico. 88
- Figura 42: Espectro de FTIR da superfície dos delaminados (lado do filme de PEBD) após o teste mecânico para a condição de adesivo estequiométrica (NCO:OH 1,0). O mesmo padrão de espectro foi observado para todas as outras condições de adesivos estudadas. 89

- Figura 43: Imagem de MEV da superfície dos filmes poliméricos utilizados no laminado: (a) superfície do filme de PEBD antes da delaminação; (b) superfície do alumínio sobre o filme de BOPP antes da delaminação; (c) superfície do filme de PEBD após a delaminação; (d) superfície do BOPP/Al após a delaminação..... 90
- Figura 44: Representação da falha coesiva da superfície de alumínio durante o teste mecânico de arrancamento (*T-peel*)..... 91
- Figura 45: Relação entre a redução da camada de Al_2O_3 , aumento da camada de $Al(OH)_3$ e a redução da resistência ao arrancamento para cada condição de adesivo..... 92
- Figura 46: Ilustração esquemática da reação entre os percussores do adesivo para a formação de grupo uretano, ligações covalentes com a superfície do alumínio oxidado e formação de ureia com liberação de CO_2 pela reação com moléculas de água adsorvidas. 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energia superficial dos líquidos de teste a 23 °C, dados pelo software DSA100.....	60
Tabela 2: Média do módulo secante (E_{sec}), tensão normal máxima (σ_{MAX}) e deformação máxima (Δ_{MAX}) para as diferentes razões NCO:OH de PU.	73
Tabela 3: Composição superficial (% atômica) dos substratos de alumínio obtidos por XPS.....	77
Tabela 4: Concentração percentual das camadas de óxido/hidróxido de alumínio obtidas pelos espectros de XPS, a partir dos espectros de Al 2p.....	79
Tabela 5: Rugosidade da superfície dos substratos de alumínio (R_a), área superficial real (S_A), e diferença da área superficial (S_D) para uma área projetada de 100,0 μm^2	81
Tabela 6: Ângulo de contato obtido entre água e diiodometano em contato com os substratos de alumínio tratados e não tratado.....	81
Tabela 7: Energia superficial calculada para os substratos de alumínio envelhecidos.....	82
Tabela 8: Resistência ao arrancamento dos filmes laminados de Al/PEBD utilizando adesivos de PU obtidos a partir de diferentes proporções mássicas. ..	87
Tabela 9: Composição atômica obtido por EDX da superfície do filme de PEBD após a delaminação.	90

LISTA DE SIGLAS

AFM – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)

BE – Energia de Ligação (*Bond Energy*)

BOPP – Polipropileno Biorientado (*Bi-oriented Polypropylene*)

CVD – Deposição Química de Vapor (*Chemical Vapor Deposition*)

DRX – Difração de Raios X

EDX – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

E – Módulo de Young ou Módulo Elástico

E_{sec} – Módulo secante

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

MDI – Metileno Difenil Diisocianato

MePIIID – Deposição de Filmes Finos por Plasma de Arco Catódico

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV-EDX – Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PET – Politereftalato de Etileno

PP – Polipropileno

PTFE – Politetrafluoretileno

PU – Poliuretano

PVD – Deposição Física de Vapor (*Physical Vapor Deposition*)

SPM – Microscopia de Varredura por Sonda

TDI – Diisocianato de Tolueno

TMOR - Refratometria Ótica por Modulação de Temperatura

ToF-SIMS – Espectrometria de Massa de Íons Secundários por Tempo de Voo

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1. PROCESSO DE LAMINAÇÃO	21
2.1.1. <i>Propriedades de camadas</i>	23
2.2. FILME DE PEBD	24
2.2.1. <i>Tratamento Corona</i>	24
2.3. FILME DE BOPP	25
2.4. SUBSTRATO DE ALUMÍNIO	26
2.4.1. <i>Folha de alumínio</i>	26
2.4.2. <i>Filme polimérico metalizado</i>	27
2.4.3. <i>Composição superficial do alumínio</i>	29
2.5. ADESIVOS DE POLIURETANO	30
2.5.1. <i>Poliol</i>	31
2.5.1.1. <i>Polióis de óleo vegetal</i>	32
2.5.2. <i>Isocianato</i>	34
2.5.3. <i>Razão NCO:OH</i>	36
2.5.4. <i>Possíveis reações do isocianato</i>	38
2.6. ADESÃO POLIURETANO/ALUMÍNIO	40
2.6.1. <i>Intertravamento mecânico</i>	41
2.6.2. <i>Interações intermoleculares</i>	42
2.6.3. <i>Ligação química</i>	44
2.7. MECANISMOS DE FALHA	46
3. MOTIVAÇÃO.....	49
4. OBJETIVOS.....	50
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51

5.1. MATERIAIS	52
5.1.1. <i>Adesivo de poliuretano</i>	52
5.1.2. <i>Substrato de alumínio</i>	52
5.1.3. <i>Preparação de filmes finos</i>	52
5.1.4. <i>Preparação do laminado</i>	53
5.2. CARACTERIZAÇÕES	55
5.2.1. <i>Caracterização do Poliuretano</i>	55
5.2.1.1. <i>Matéria prima</i>	55
5.2.1.2. <i>Cinética de cura</i>	55
5.2.1.3. <i>Ensaio mecânico de tração uniaxial</i>	57
5.2.2. <i>Caracterização do alumínio</i>	57
5.2.2.1. <i>Análise estrutural</i>	57
5.2.2.2. <i>Composição superficial</i>	57
5.2.2.3. <i>Topografia da superfície</i>	58
5.2.2.4. <i>Energia superficial</i>	58
5.2.3. <i>Caracterização do Laminado</i>	60
5.2.3.1. <i>Composição da interface</i>	60
5.2.3.2. <i>Ensaio de peeling (adesão prática)</i>	60
5.2.3.3. <i>Mecanismo de falha</i>	61
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
6.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADESIVO	62
6.1.1. <i>Caracterização da matéria prima</i>	62
6.2. CARACTERIZAÇÃO DA CINÉTICA DE CURA	64
6.2.1.1. <i>Reação de polimerização</i>	64
6.2.1.2. <i>Formação de grupos químicos</i>	67
6.2.2. <i>Propriedades mecânicas do adesivo</i>	73

6.3. CARACTERIZAÇÃO DO ALUMÍNIO	75
6.3.1. <i>Estrutura do alumínio</i>	75
6.3.2. <i>Composição superficial</i>	76
6.3.3. <i>Topografia de superfície</i>	80
6.3.4. <i>Energia superficial</i>	81
6.4. CARACTERIZAÇÃO DO LAMINADO	82
6.4.1. <i>Composição da Interface PU/Al</i>	82
6.4.2. <i>Adesão prática</i>	87
6.4.3. <i>Mecanismo de falha</i>	87
6.4.4. <i>Hipóteses de adesão</i>	91
7. CONCLUSÕES	96
8. ARTIGOS PUBLICADOS.....	98
9. REFERÊNCIAS	100

1. INTRODUÇÃO

As embalagens flexíveis vêm sendo cada vez mais utilizadas devido a sua flexibilidade, estabilidade, propriedades de barreira, boa relação entre as propriedades mecânicas e peso, substituindo rapidamente as embalagens convencionais, como latas de alumínio e caixas de papelão¹⁻³. A indústria de embalagens flexíveis cresce ao longo dos anos e tem como maior segmento o mercado de alimentos. A versatilidade das embalagens flexíveis permite que se obtenha diferentes formatos e tamanhos de recipientes, como pacotes, sacolas e saches, podendo acomodar os mais diversos tipos de alimentos, reduzindo o custo de fabricação e transporte sem afetar suas propriedades^{4,5}.

Essas embalagens são obtidas, principalmente, pelo processo de laminação para a obtenção de um composto constituído por camadas de diferentes materiais que conferem ao laminado propriedades de barreira, mecânicas, térmicas e outras propriedades necessárias à proteção do produto de acordo com sua aplicação e mantendo sua flexibilidade^{3,7,8}.

Apesar de todos os benefícios da utilização deste tipo de embalagem no armazenamento, proteção e transporte de alimentos, a indústria de embalagens enfrenta algumas dificuldades em sua aplicação. As diversas camadas que compõem o laminado precisam ser unidas, processo realizado através da aplicação de adesivos, normalmente poliuretanos. A obtenção e manutenção de propriedades adequadas para união depende de características e propriedades das superfícies dos dois materiais utilizados, bem como do tipo de interação desenvolvida entre as fases (adesão). A falha no estabelecimento destas interações pode acarretar a separação das camadas (delaminação), resultando no comprometimento das propriedades dos produtos embalados e possível inadequação ao consumo. Para evitar a delaminação de embalagens flexíveis é necessária a compreensão dos mecanismos de adesão presentes na interface dos materiais envolvidos, bem como da influência das características das superfícies nestas interações. Não obstante, é imprescindível estabelecer uma relação entre estes parâmetros fundamentais investigados e a aplicação prática destas embalagens, de forma a quantificar seus efeitos em escala macroscópica.

Neste trabalho foram investigadas a influência da composição da superfície de alumínio em função do envelhecimento e da variação da razão NCO:OH em

adesivos poliuretanos na adesão. Mudanças na composição da camada oxidada na superfície de alumínio, como consequência de longos períodos armazenados, podem influenciar na adesão e comprometer o desempenho dos laminados. Assim como a variação da razão entre os componentes precursores dos poliuretanos no processo de aplicação resulta em diferentes relações NCO:OH, afetando as propriedades do adesivo e, conseqüentemente, a adesão entre as camadas.

Técnicas como XPS, AFM e ângulo de contato foram utilizadas na caracterização da superfície das camadas de alumínio, antes e após envelhecimento. Alterações nos grupos químicos dos adesivos em função da razão NCO:OH, bem como sua cinética de cura, foram investigadas por TMOR e FTIR. A caracterização da adesão prática dos laminados, ou resistência da junção adesiva, foi realizada por ensaios mecânicos de *peeling*. Além disso, foi realizado o estudo por ToF-SIMS afim de investigar a formação de ligações químicas entre o poliuretano e alumínio, favorecendo a adesão entre esses materiais.

Desta forma, os principais mecanismos de adesão entre alumínio depositado e estes adesivos poliuretanos foram estudados, assim como a influência das propriedades de composição dos materiais na adesão fundamental e adesão prática em laminados flexíveis. Em uma abordagem tecnológica, este trabalho contribui para a prevenção da delaminação destas embalagens e evitar potenciais danos aos alimentos embalados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PROCESSO DE LAMINAÇÃO

Um laminado é definido como qualquer combinação entre camadas (filmes/folhas) de materiais distintos, formando uma construção do tipo sanduíche. As propriedades finais da embalagem são definidas pela combinação das propriedades dos materiais escolhidos, espessura de cada camada e pela interação entre as camadas que a compõem ^{2,4,9}. Devido à sua flexibilidade, os laminados são amplamente empregados para a produção de embalagens nos mais diversos formatos e tamanhos, como exemplificado na Figura 1. Industrialmente, estes materiais são obtidos pelo processo denominado laminação, sendo que em sua configuração mais simples, duas camadas, ou filmes, são unidas por um adesivo, como representado na Figura 2.



Figura 1: Ilustração dos tipos de embalagens que podem ser produzidas a partir de laminados flexíveis.

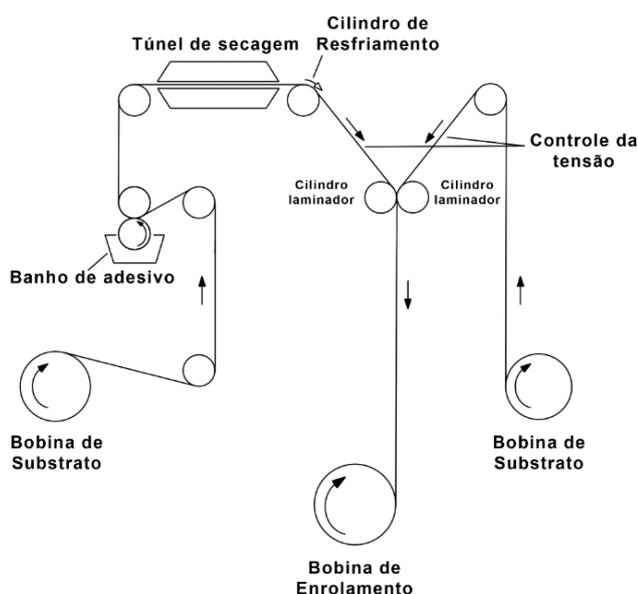


Figura 2: Representação do processo de laminação de duas camadas utilizando adesivo.

No processo representado, duas bobinas de filmes são utilizadas para a obtenção do laminado. Como exemplo poderiam ser citados os filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) e de polipropileno biorientado (BOPP) revestido com alumínio depositado por deposição física de vapor (PVD), os quais são utilizados neste trabalho. Uma das bobinas passa por um recobrimento para que uma de suas superfícies receba uma camada de adesivo, como poliuretano, passando por um túnel de secagem, para retirar possíveis solventes presentes no adesivo, porém sem que ocorra a cura completa do material. Após essa etapa, os filmes são unidos de maneira que a camada adesiva fique entre eles e são pressionados por rolos da laminadora, fazendo com que o adesivo tenha contato com ambos os filmes. O laminado é, então, enrolado em uma bobina e guardado para uso após a cura completa do adesivo.

Em associação com a seleção adequada das propriedades dos filmes que compõem a embalagem, o processo de laminação é um dos principais responsáveis pelo desempenho deste material compósito multicamada. Tensões excessivas durante a laminação dos filmes, dispersão inadequada do adesivo no reservatório, aplicação irregular da camada adesiva, curto tempo de secagem de solvente (no caso de adesivos a base de solventes) dentre outros, são fatores que podem comprometer o desempenho das embalagens ^{4,9,10}. Apesar da relevância destas variáveis, neste trabalho o processo de aplicação será assumido como ideal, direcionando assim esforços somente na compreensão da influência das propriedades e suas variações na adesão destes filmes.

Em termos de propriedades, as embalagens flexíveis apresentam uma alta versatilidade, as quais podem abranger propriedades ópticas, mecânicas e de barreira, devido às diversas combinações possíveis entre filmes poliméricos e outros materiais, como folhas de papel e/ou alumínio ^{3,4,9}. É imprescindível ter bem claro quais propriedades são essenciais para o desenvolvimento do laminado, para garantir a proteção e qualidade dos alimentos e também evitar gastos desnecessários de materiais e custo de processamento, estocagem e transporte. Para tanto, é necessário não apenas conhecer as principais propriedades de cada material que compõe a embalagem, individualmente, como também as propriedades e características obtidas a partir da combinação desses materiais na embalagem final ^{3,9}.

2.1.1. Propriedades de camadas

Dentre as diversas propriedades mencionadas, as propriedades de barreira ocupam uma posição importante no desenvolvimento de embalagens flexíveis de alimentos, as quais podem ser propriedades de barreira a luz, oxigênio e vapor. O alumínio se apresenta com um dos materiais mais utilizados para esta finalidade, devido à sua capacidade de promover barreira de proteção aos três meios previamente citados ^{4,11}.

Para a obtenção de um material flexível é essencial que a folha de alumínio seja fina e não apresente alta rigidez, sendo necessárias outras camadas para complementar a resistência mecânica da embalagem. A utilização de filmes poliméricos metalizados é uma solução possível para combinar as propriedades de barreira do filme metálico (flexível) com a alta resistência dos filmes poliméricos ¹². Neste sentido, a resistência mecânica de laminados flexíveis contendo alumínio é consequência da adição de outras camadas de materiais poliméricos como, por exemplo, polipropileno biorientado (BOPP) ou poli(tereftalato de etileno) (PET), adicionadas à embalagem. Também é comum o uso de materiais como o polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP) combinados, para a pigmentação e impressão das informações do produto na camada mais externa da embalagem ^{4,13-15}.

Para possibilitar a interação e união entre as camadas da embalagem, um adesivo é aplicado. Adesivos de poliuretano (PU) são frequentemente utilizados para essa aplicação, graças às excelentes propriedades adesivas tanto nas principais superfícies poliméricas quanto em superfícies metálicas ^{8,16,17}. Por fim, é obtido um filme compósito multicamada, de acordo com a Figura 3.

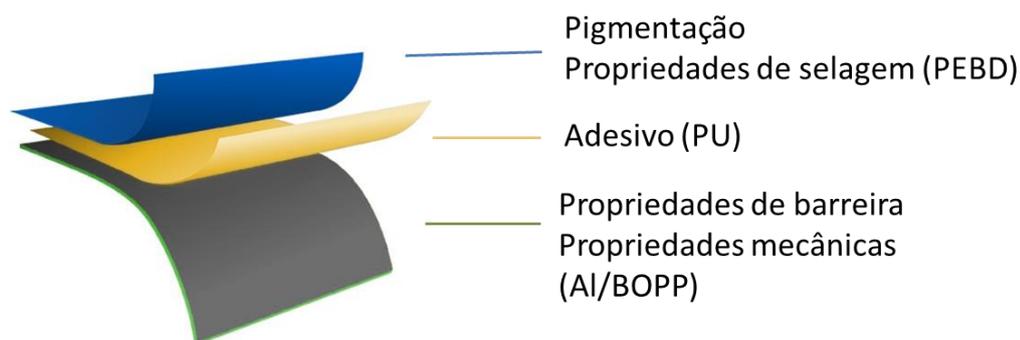


Figura 3: Representação ilustrativa de um laminado multicamada.

Conforme anteriormente mencionado, caso a adesão entre as camadas não esteja adequada, pode ocorrer o descolamento ou delaminação da embalagem, fazendo com que suas propriedades mecânicas e de barreira sejam comprometidas. Para evitar esse problema, é essencial que se conheça intimamente as propriedades químicas e características da superfície dos filmes, do adesivo e a interface formada entre cada combinação na embalagem^{2,3,5,9,14}. Com esta finalidade, são apresentadas e discutidas nos próximos itens as propriedades de todos os materiais envolvidos neste estudo, ou seja, PEBD, BOPP, alumínio e adesivo poliuretano.

2.2. FILME DE PEBD

O PEBD é muito utilizado como filme polimérico externo em embalagens flexíveis devido às suas propriedades mecânicas, de barreira e de selagem à quente^{2,5,9,18}. No entanto, devido à característica apolar de suas cadeias somadas com a baixa rugosidade da superfície dos filmes, o PEBD apresenta uma baixa molhabilidade o que pode dificultar a adesão entre as camadas do laminado. Dessa forma, passam por um tratamento superficial que aumente sua energia superficial e, assim, suas propriedades de adesão^{4,9,13-15,19}.

2.2.1. Tratamento Corona

O principal tratamento superficial utilizado em filmes poliméricos para embalagens alimentícias é o tratamento Corona, por apresentar uma configuração simples, permitindo a sua implantação na linha de produção, baixo custo e condições de tratamento mais amenas quando comparado a tratamentos como à chama e químico, evitando a degradação e contaminação dos filmes poliméricos^{2,20}. Neste trabalho, foi utilizado como uma das camadas externas do laminado, um filme de PEBD com tratamento Corona no lado utilizado para a aplicação do adesivo de PU.

O tratamento Corona consiste na aplicação de descargas eletrostáticas sobre a superfície do material, por meio de um par de eletrodos que aplica um alto potencial elétrico, conforme representado na Figura 4. O filme a ser tratado é desenrolado em contato com um cilindro de revestimento dielétrico aterrado, que funciona como o primeiro eletrodo, enquanto o eletrodo linear de alto potencial

encontra-se um pouco mais acima, permitindo a criação do potencial sobre o filme. O potencial entre os eletrodos provoca a ionização das moléculas de oxigênio presentes na atmosfera do sistema, que bombardeiam a superfície do filme tratado polarizando-a e aumentando sua energia superficial ^{2,20}.

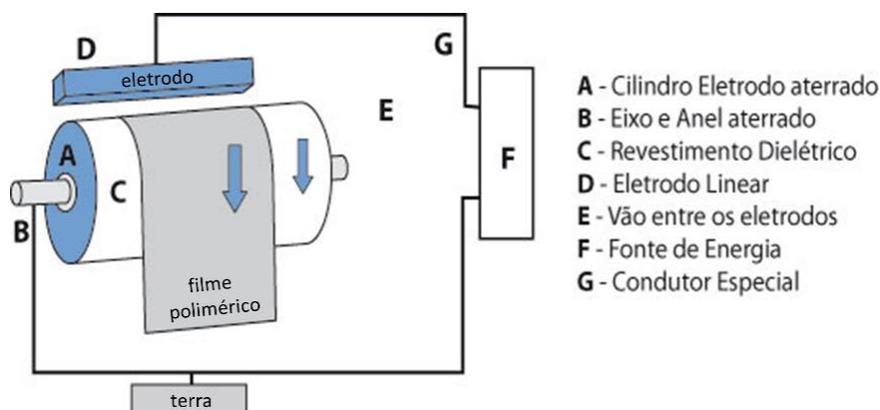


Figura 4: Representação do processo de tratamento superficial Corona de um filme.

O tratamento Corona em filmes de PEBD melhora a molhabilidade da superfície, podendo aumentar a energia superficial dos filmes em mais de 80% ²¹, e, conseqüentemente, suas propriedades adesivas. Também foi reportado pela literatura que o tratamento Corona aumenta a resistência ao *peeling* entre alumínio e filmes de PE, quando unidos por selagem a quente ²².

Embora sua principal aplicação seja para o tratamento de filmes de PE, PEBD e PP, ele também pode ser utilizado para materiais como PET e BOPP, facilitando, por exemplo, a metalização desses materiais.

2.3. FILME DE BOPP

A camada mais interna da embalagem estará em contato direto com o produto, por isso ela deve oferecer não só resistência mecânica, como também deve ser quimicamente estável, para garantir que não reaja ou migre para o alimento estocado. Nesse contexto, o PET e o BOPP se destacam por serem materiais de baixo custo relativo e boas propriedades mecânicas, com especial destaque para o BOPP por oferecer maior resistência química, como em meios alcalinos ^{4,19,23}.

A escolha do BOPP sobre o PP comum é devido à sua orientação que melhora suas propriedades mecânicas, de impacto, de barreira e ópticas. A

orientação biaxial do material obtida normalmente pelo estiramento do filme nas direções verticais e horizontais de seu perímetro, permite que esse aprimoramento ocorra em duas direções, evitando fragilidade na direção transversal do filme ²⁴. Devido à sua orientação biaxial, o BOPP apresenta uma alta cristalinidade, apresentando picos de difração característicos nos planos (110), (040), (130) e (150) ^{19,23-25}.

Os filmes de BOPP também se apresentam como um bom candidato para a metalização com alumínio, necessitando apenas do tratamento Corona na superfície antes do processo de metalização, como discutido anteriormente. Além disso, o BOPP metalizado com alumínio apresenta excelentes propriedades de barreira a gás (CO₂, O₂ e N₂) e ao vapor d'água ¹⁸, garantindo a conservação dos alimentos.

2.4. SUBSTRATO DE ALUMÍNIO

Substratos de alumínio são amplamente utilizados em diversos segmentos tecnológicos e científicos, devido à sua excelente combinação de baixa densidade, boas propriedades mecânicas, como módulo elástico e ductibilidade, e resistência à corrosão. Em embalagens flexíveis, ele pode ser utilizado na forma de folhas de alumínio ou filmes poliméricos metalizados ^{3-5,19,26}.

2.4.1. Folha de alumínio

A folha de alumínio está disponível em uma variedade de ligas, sendo que a família das ligas 1XXX, série de ligas de alumínio com alta pureza, são mais comumente usadas em embalagens alimentícias. Em aplicações onde é necessária elevada rigidez mecânica, tais como latas de refrigerante e outros alimentos, ligas da série 3XXX são preferíveis, por utilizarem elementos de liga menos nocivos (manganês e magnésio) e conferirem ao alumínio as necessárias propriedades mecânicas ⁴.

As folhas usadas para laminados em embalagens de alimentos (série 1XXX) precisam passar por um tratamento térmico para garantir que nenhum óleo proveniente do processo de laminação metálica contamine os produtos. Sob altas temperaturas, os hidrocarbonetos são oxidados, e sua remoção reduz o ângulo de contato da superfície com a água, uma vez que essas moléculas apolares são

removidas da superfície. Além da remoção de resíduos de hidrocarbonetos, favorecendo a adesão, o tratamento térmico modifica a camada de óxido na superfície, onde há uma mudança significativa na composição com a migração de elementos alcalinos e alcalino-terrosos como Na e Mg, dependendo da liga utilizada para a fabricação dessas folhas ²⁶ .

Embora a propriedade de barreira dessas folhas de alumínio seja excelente, devido à sua espessura limitada para a aplicação em embalagens flexíveis, essas folhas apresentam baixa resistência ao rasgamento, precisando ser combinadas a outras camadas de materiais, normalmente poliméricos.

2.4.2. Filme polimérico metalizado

Como alternativa para o uso do alumínio em embalagens flexíveis há o uso de filmes poliméricos metalizados com alumínio. Esses filmes possuem uma aparência de folha de metal, mas apresentam uma resistência mecânica mais elevada do que a folha essencialmente metálica, por se tratar de um filme polimérico metalizado, e geralmente têm uma superfície mais reflexiva.

Filmes finos de alumínio podem ser obtidos por diferentes métodos, tais como deposição de filmes finos por plasma de arco catódico e implantação de íons (*Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition – MePIIID*) ²⁷, deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*) ²⁸⁻³⁰ e deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition – PVD*) ^{4,11,26}, sendo os dois últimos os métodos mais comuns. No contexto das embalagens flexíveis de alimentos, é preciso levar em consideração alguns parâmetros para a escolha do método de deposição do alumínio para a formação do filme fino: obtenção de uma camada homogênea com boas propriedades de barreira a gás, temperatura de processamento (uma vez que os substratos são filmes poliméricos) e custo, devido à larga escala de produção.

O método MePIIID é um processo híbrido que combina a deposição por arco catódico, deposição similar à PVD, e implantação iônica por imersão em plasmas. O MePIIID permite a obtenção de filmes homogêneos com excelente controle da topografia superficial do material. As propriedades de barreira obtidas por esse método são excelentes, no entanto os pulsos de energia utilizados para

a técnica são geralmente altos, o que dificulta a sua utilização para a metalização de substratos poliméricos, além de envolver altos custos de fabricação ^{27,31}.

Os processos por CVD garantem uma alta qualidade estrutural e eletrônica do metal depositado, embora não tenha um controle tão preciso da rugosidade do material como o MePIIID. Esse método consiste na deposição do filme fino a partir de um precursor sólido e gases reativos que fazem com que o material se decomponha durante o processo e se deposite sobre o substrato, formando a camada metalizada. Esse processo exige altas temperaturas de trabalho, que podem ir de 300 °C a mais de 600 °C, o que impede sua utilização para a deposição em filmes poliméricos, por causar a fusão e/ou degradação do material ^{28,30,32}.

Por sua vez, o método de deposição por PVD, como evaporação ou pulverização catódica, não fornece coberturas com qualidade tão altas quanto os métodos anteriores, no entanto, suas propriedades ainda são adequadas para a utilização como material de barreira a gás nas embalagens flexíveis, mantendo ainda um relativo baixo custo de processamento e com temperatura de trabalho de até 150 °C. A técnica de PVD, representada na Figura 5, é um método físico de fabricação de filmes finos com características de um material *bulk*, que é depositado na superfície de um substrato sob a forma de vapor, onde ele se condensa formando uma fina camada ^{30,33,34}.

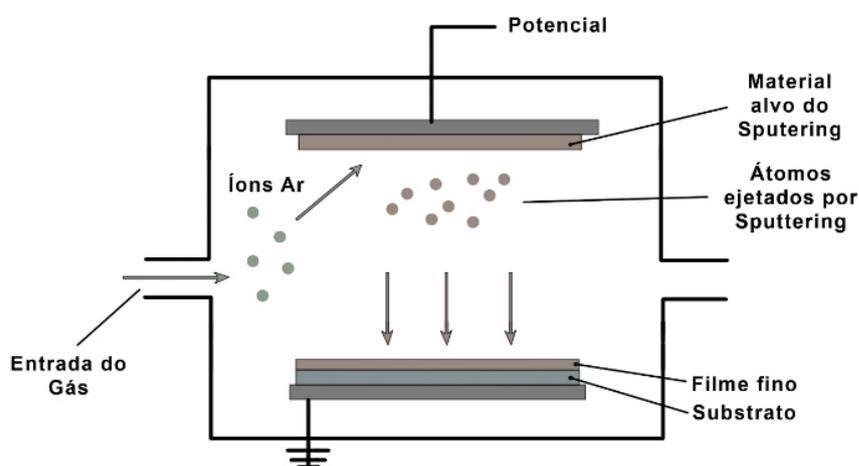


Figura 5: Representação do processo de deposição física a vapor (PVD) em uma câmara de vácuo.

A metalização por PVD produz revestimentos da ordem de nanômetros por evaporação térmica de metais no vácuo, permitindo que partículas de vapor viajem diretamente para o objeto alvo (substrato), onde eles condensam de volta ao estado sólido. A vaporização do alumínio faz com que pequenas partículas sejam ejetadas da superfície em todas as direções, mantendo-se um vácuo alto para garantir uma boa metalização e para evitar a oxidação do metal que está sendo vaporizado. Quando o vácuo não é suficientemente alto, os revestimentos de alumínio obtidos são opacos em vez de serem altamente reflexivos, devido à contaminação por oxigênio no metal ⁴.

O resultado final da metalização com alumínio de filmes poliméricos é um material de aspecto visual espelhado, com excelentes propriedades de barreira à luz e gases (de acordo com a espessura da camada de alumínio depositada), durável e menos dispendioso do que a folha de alumínio ^{4,5}.

Uma vez que a propriedade de barreira do alumínio está relacionada com a espessura do material depositado, é importante ressaltar a importância de determinar esse parâmetro antes da metalização. Caso a deposição não seja bem planejada, é possível que haja problemas de adesão e até mesmo descamação se a camada metalizada ficar muito grossa, enquanto uma camada muito fina pode prejudicar as propriedades de barreira do material ^{4,9}.

2.4.3. Composição superficial do alumínio

A superfície do alumínio apresenta naturalmente uma camada oxidada de alguns nanômetros contendo camadas oxidadas do metal, formada após apenas alguns segundos de contato com a atmosfera ^{26,35,36}.

Existem diversos tipos de estruturas que podem estar presentes nas camadas superficiais do alumínio: óxido, hidróxido e oxihidróxido de alumínio ^{27,35}. Os óxidos de alumínio podem estar presentes nas seguintes fases: óxido de alumínio (Al_2O_3), ou alumina; tri-hidróxido de alumínio ($\text{Al}[\text{OH}]_3$), como bayerita, gibbsita ou nordstrandita; e oxihidróxido de alumínio ($\text{AlO}[\text{OH}]$), como diásporo ou boemita; ou ainda óxidos amorfos ^{26,36,37}.

As diferentes fases do alumínio podem ser obtidas pela oxidação da superfície e são dependentes da composição da atmosfera ao qual é submetida, dos parâmetros de temperatura, pressão e tempo de exposição, ou até mesmo da

adição de elementos de liga. Em superfícies metálicas de alumínio puro, submetidas a atmosfera e temperatura ambiente, as camadas de óxido formadas são compostas principalmente de óxido e tri-hidróxido de alumínio em estado amorfo ^{27,36}, sendo a camada de tri-hidróxido mais externa que a do óxido de alumínio ³⁸, de acordo com o representado na Figura 6.

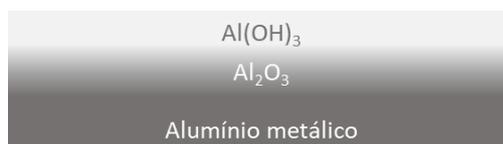


Figura 6: Representação da composição superficial da camada oxidada que se forma sobre alumínio metálico.

Embora a composição do alumínio seja majoritariamente formada pelos óxidos e hidróxidos de alumínio, é comum a presença de água adsorvida na superfície pela exposição do material a atmosfera ³⁹. As moléculas de água presentes na superfície do alumínio podem interferir na interação com adesivo de poliuretano.

2.5. ADESIVOS DE POLIURETANO

O uso de adesivos a base de poliuretano tem crescido ao longo dos anos devido às suas excelentes propriedades, tais como: adesiva (em diversos tipos de superfícies), térmica, química e à sua cura rápida ^{8,16,17}. A modificação destas propriedades pode ser facilmente obtida pela simples variação dos componentes básicos de sua formulação, como polióis e isocianatos.

Os PUs são definidos como uma classe de polímero que contenha o grupo uretano (-HN-COO-) em sua unidade de repetição. Estes materiais são usualmente sintetizados a partir da reação entre grupos isocianato (-N=C=O) com grupos hidroxila (-OH). Quando o isocianato e o poliálcool são misturados, o isocianato reage com os grupos hidroxila presentes no poliálcool formando os grupos uretano, de acordo com o apresentado na Figura 7 ^{17,40,41}. Este esquema apresenta a reação básica de formação do grupo uretano, porém os componentes do PU podem reagir de outras formas, as quais serão abordadas posteriormente no texto.

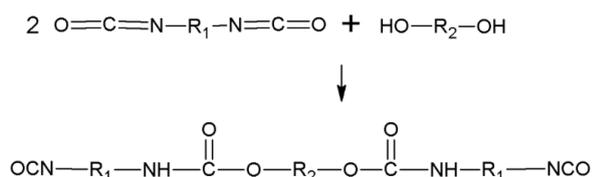


Figura 7: Reação de formação de um grupo uretano a partir de diisocianato e diol.

2.5.1. Poliol

Os polióis podem ser definidos como álcoois com dois ou mais grupos hidroxilas (-OH) em sua estrutura ⁴². Em sua grande maioria, os polióis utilizados como extensores de cadeia na síntese de adesivos de poliuretanos são lineares (isto é, sem ramificação). Devido à linearidade da cadeia, estas estruturas são responsáveis pela fase flexível (*soft*) do adesivo. A ampla faixa de massa molar (tamanho de cadeia) permite ajustar a quantidade relativa de segmentos rígidos e flexíveis na cadeia, permitindo a obtenção de propriedades mecânicas adequadas ao uso final do poliuretano obtido ⁴²⁻⁴⁴.

Para a obtenção de PU, são usualmente utilizados polióis tipo poliéter ou poliéster. O primeiro confere ao PU maior estabilidade hidrolítica, isto é, maior resistência à degradação causada pela água, e o segundo apresenta melhores propriedades mecânicas, resultado direto da estrutura primária de suas cadeias, como observado na Figura 8 ^{17,44}. A presença de uma região com maior eletronegatividade no poliéster confere maior suscetibilidade a clivagem da molécula (degradação) por reações com grupos H^+/OH^- presentes na água, por exemplo, do que a molécula do poliéter. No entanto, os poliésteres também apresentam maior rigidez em sua cadeia por apresentar o grupo funcional mais volumoso quando comparado ao poliéter, o que confere uma menor mobilidade de cadeia e, por tanto, melhores propriedades mecânicas ⁴⁴⁻⁴⁷.

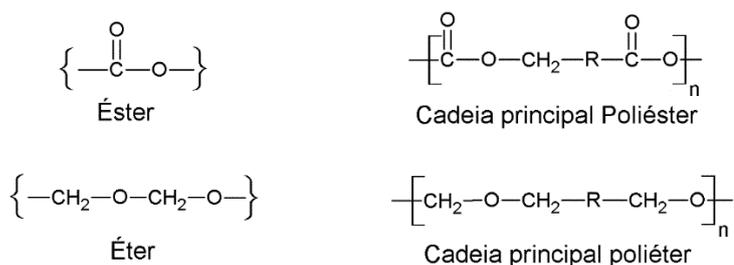


Figura 8: Representação da estrutura geral de grupos poliésteres e poliéteres.

Como, para aplicações adesivas, o PU se encontra entre as camadas de material do laminado não estando em contato direto com a umidade, tanto do produto quanto da atmosfera, a sua estabilidade hidrolítica não é tão determinante quanto a obtenção de boas propriedades mecânicas, fazendo dos poliésteres os precursores mais indicados para sua síntese como adesivo ⁴⁴.

Os polióis podem ser utilizados diretamente na síntese do poliuretano, ou para a obtenção de um pré-polímero de uretano com terminações isocianato. A linearidade desses materiais é determinada, principalmente, pela funcionalidade do polioliol utilizado, isto é, pela quantidade de grupos hidroxila disponíveis para a reação com os grupos isocianato, que normalmente varia de dois a três, como representado na Figura 9. Quanto maior a quantidade de terminações OH na molécula, maior vai ser o grau de ramificação do PU, ou pré-polímero, produzido durante a síntese ⁴⁷⁻⁴⁹. Neste trabalho, os materiais utilizados foram derivados de biopolióis a base de óleo vegetal, apresentando mais de dois grupos OH reativos.

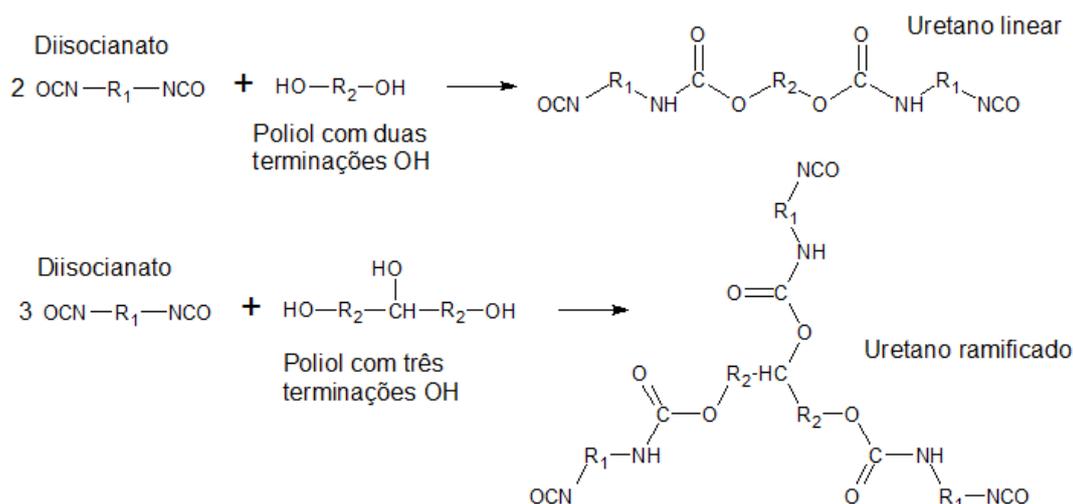


Figura 9: Representação estrutural da reação entre moléculas diisocianato e polióis com dois e três grupos OH reativos, produzindo uma molécula de cadeia linear e ramificada, respectivamente.

2.5.1.1. Polióis de óleo vegetal

Polióis obtidos a partir de óleo vegetal tem despertado grande interesse industrial devido ao seu apelo ecológico como matéria-prima sustentável e à sua estrutura molecular bem definida, garantindo um bom controle de cadeia. Os

óleos vegetais são, em grande parte, triglicerídeos, podendo conferir ao poliál final uma tripla funcionalidade, isto é, até três grupos OH disponíveis para a reação com o isocianato, o que pode ser alterado, caso o óleo seja submetido a modificação ⁵⁰⁻⁵³. Embora óleos vegetais de diferentes origens possam ser utilizados para a síntese de poliuretanos, os mais utilizados no segmento industrial de adesivos de PU são o óleo de soja ⁵⁴⁻⁵⁶ e óleo de mamona ⁵⁷⁻⁵⁹, cujas estruturas estão apresentadas na Figura 10.

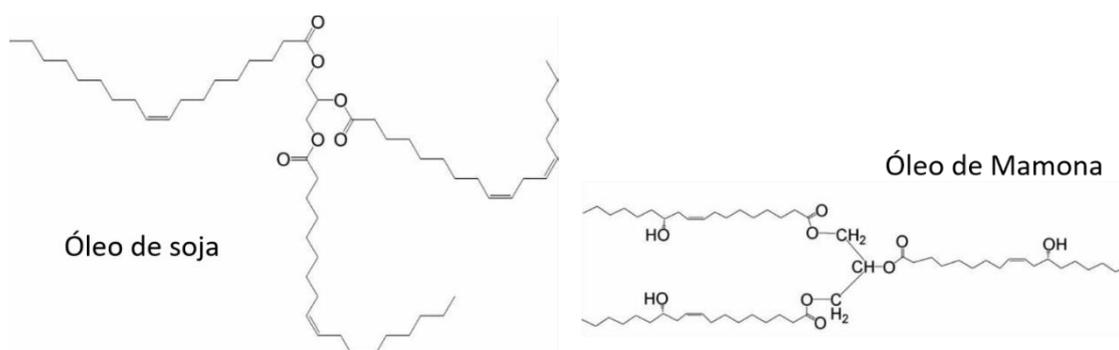


Figura 10: Representação estrutural das moléculas de óleo de soja e óleo de mamona.

Como visto na Figura 10, o óleo de mamona é um triglicerídeo de cadeia ramificada que possui, naturalmente, até três, 2,7 em média, grupos hidroxila em sua cadeia, permitindo que seja utilizado diretamente para a síntese das cadeias de poliál. O óleo de soja, por sua vez, não apresenta hidroxilas em sua estrutura, precisando passar por tratamentos químicos, como epoxidação, para que os grupos ($=O$) em sua estrutura se tornem hidroxilas, antes de ser utilizado para a obtenção do poliál ^{60,61}.

Em seu trabalho, Wang ⁶² utilizou uma mistura de óleo de mamona e polietileno glicol (PEG) e 4,4- diisocianato de difenilmetano (MDI) para a síntese de um pré-polímero de PU, como ilustrado na Figura 11. Uma vez que esses óleos vegetais são materiais de partida multifuncionais, o pré-polímero e, conseqüentemente, o PU produzido neste trabalho, trata-se de um material reticulado, dando origem a um polímero termofixo.

Para facilitar a explicação da influência dos parâmetros de síntese nas propriedades do adesivo, nesta revisão bibliográfica foram adotados os modelos de cadeias lineares na representação geral das reações.

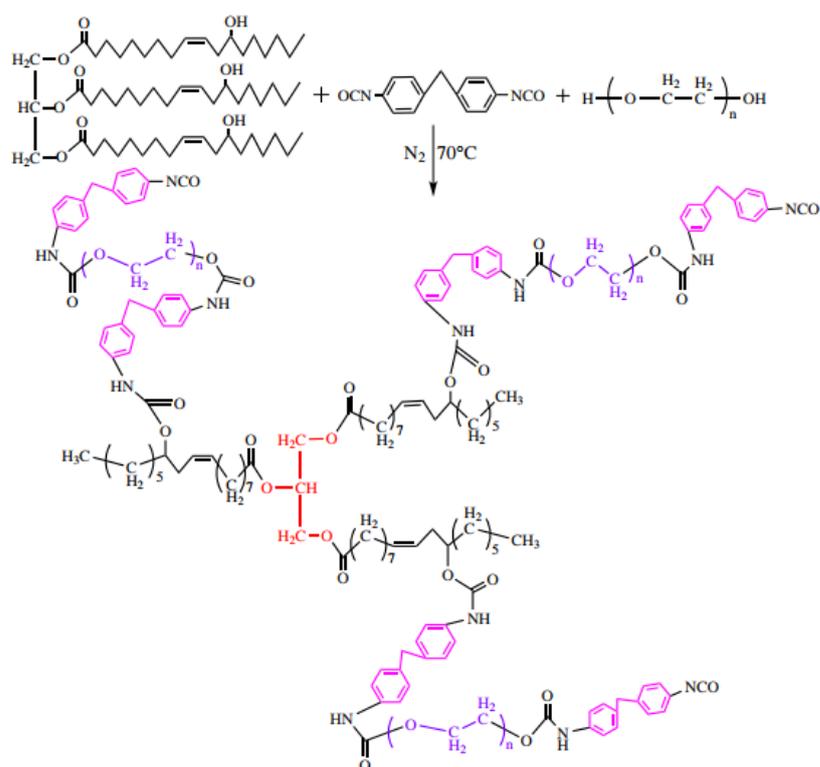


Figura 11: Estrutura de um pré-polímero de PU obtido pela síntese utilizando uma mistura de óleo de mamona, PEG e 4,4-MDI, resultando em uma estrutura reticulada ⁶².

2.5.2. Isocianato

Os grupos de isocianatos geram a maior parte da fase rígida (*hard*) do poliuretano, através dos grupos uretano formados e devido aos anéis benzênicos presentes nas cadeias dos seus principais precursores. Os isocianatos também são os principais responsáveis pelas características adesivas do PU, podendo reagir com grupos -OH presentes na superfície dos substratos durante o seu processo de cura ⁶³⁻⁶⁵.

Para a síntese de PUs, o diisocianato de tolueno (TDI) e diisocianato de difenilmetano (MDI) são vastamente utilizados em comparação a outros compostos que também apresentam grupos isocianato, devido a sua alta reatividade, que garante uma boa adesão em diferentes superfícies, e relativo baixo custo ^{40,63,64,66,67}. O MDI pode apresentar três isômeros, 4,4-MDI, 2,4-MDI e 2,2-MDI, enquanto o TDI dois isômeros, 2,4-TDI e 2,6-TDI, como ilustrado pela Figura 12.

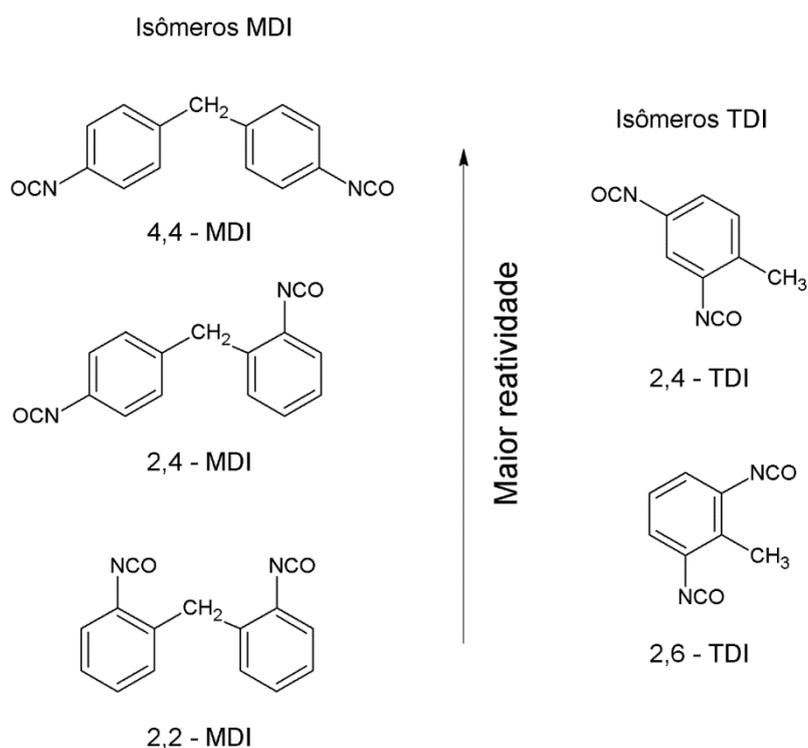


Figura 12: Representação estrutural dos isômeros encontrados para as moléculas de MDI e TDI.

Embora qualquer um desses isômeros possa ser utilizado na síntese de PU, existe uma preferência para a utilização das moléculas contendo os grupos isocianato na posição quatro (4,4-MDI, 2,4-MDI e 2,4-TDI). Isso porque a reatividade dos grupos NCO nessa posição é maior, quando comparada às posições dois e seis, devido ao menor impedimento estérico sofrido pelo grupo, acelerando a polimerização do adesivo. Apesar da maior reatividade apresentada pelo 4,4-MDI, muitas vezes utiliza-se uma mistura contendo 4,4-MDI e 2,4-MDI como precursor, isso porque o 4,4-MDI é sólido em temperatura ambiente, enquanto o 2,4-MDI é líquido, facilitando o manuseio e mistura do material ^{49,66,68}.

Além da utilização direta destes diisocianatos, na indústria de adesivos é comum a utilização de pré-polímeros de isocianato obtidos a partir da reação parcial com polióis, como visto na seção anterior, para acelerar o processo de cura do PU e obter uma melhor distribuição dos segmentos rígidos do adesivo ⁶⁶. Esses pré-polímeros podem ser obtidos, por exemplo, a partir de reações entre MDI e/ou TDI, em excesso, com um poliál, como mostra a Figura 13.

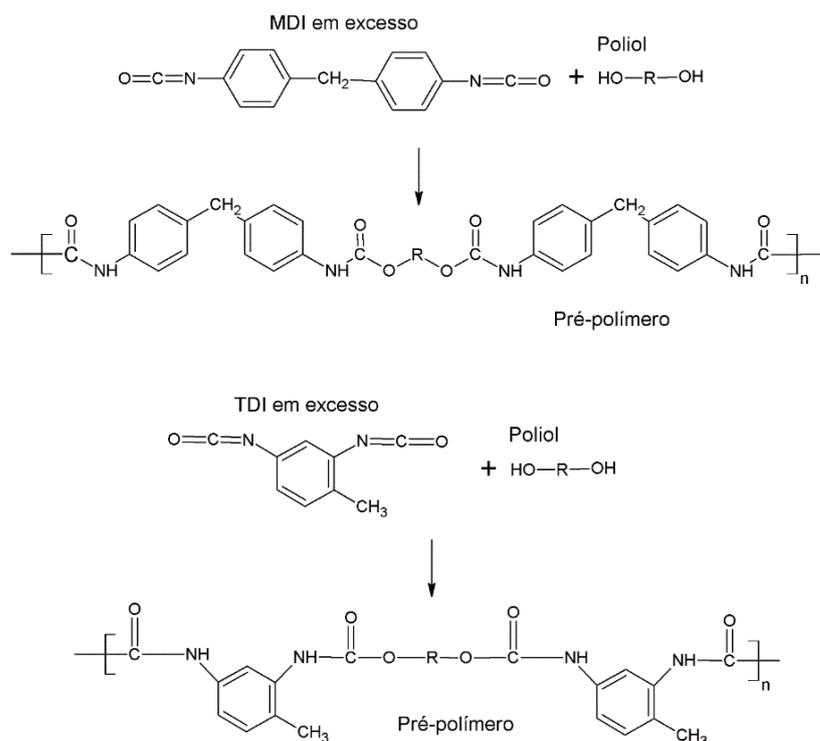


Figura 13: Representação estrutural das moléculas de 4,4 – MDI e 2,4 – TDI e sua reação com um polioli, com funcionalidade diol, para a formação do pré-polímero de diisocianato.

Por estar numa proporção molar maior que a de grupos OH, o pré-polímero formado manterá, pelo menos, duas terminações isocianato, mesmo que em algumas partes da molécula grupos uretano já tenham se formado, permitindo seu uso para a obtenção posterior de um adesivo de PU ^{7,17,41,44,64,69,70}.

Além da influência do tipo de polioli e isocianato nas propriedades do poliuretano formado, a razão entre os grupos NCO e OH também interfere nas propriedades do adesivo.

2.5.3. Razão NCO:OH

A formulação de adesivos permite, além de utilizar diferentes precursores para obter propriedades diversas, variar a razão entre grupos NCO e OH do PU pela variação da quantidade de pré-polímero (ou diisocianato) e polioli adicionados. Como já discutido nas seções anteriores, esses componentes são também os responsáveis pelos tipos de segmentos obtidos, rígidos ou flexíveis, respectivamente, presentes no adesivo, como ilustrado na Figura 14.

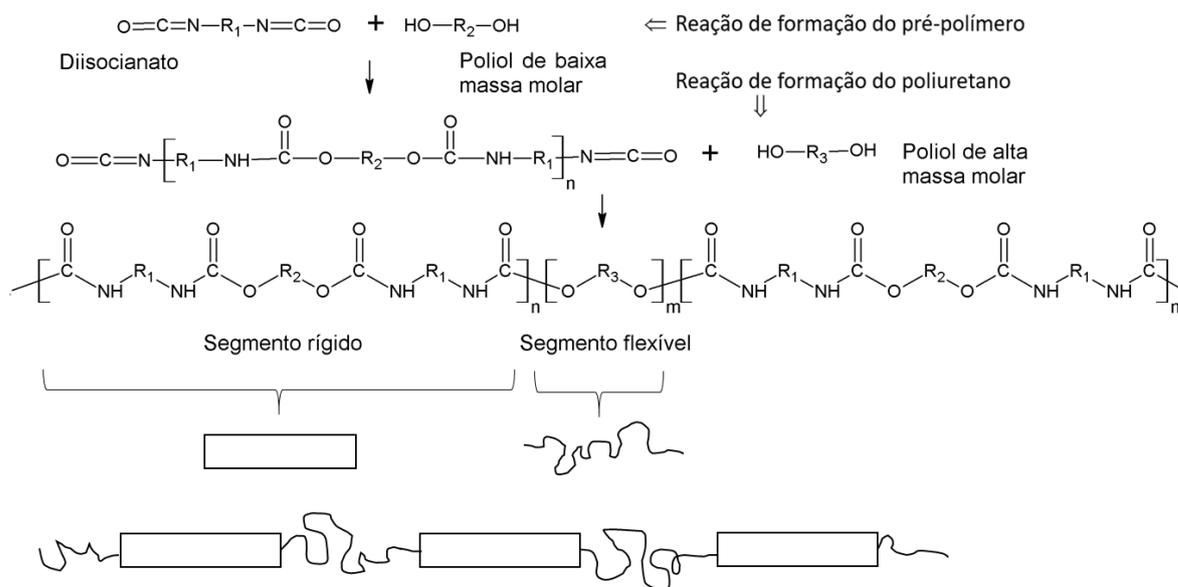


Figura 14: Representação estrutural e esquemática da formação das fases rígidas e flexíveis em um adesivo genérico de poliuretano.

É importante observar que o adesivo de PU resultante das reações mostradas na Figura 14 é um polímero linear, devido à utilização de um polioli com funcionalidade dois. Como visto na seção 2.5.1., é possível utilizar polióis com maior número de terminações OH tanto para a obtenção do pré-polímero quanto para a síntese do adesivo de PU, obtendo cadeias com maior número de ramificações de acordo com a maior quantidade de hidroxilas disponíveis para reação com o isocianato. O pré-polímero utilizado neste trabalho é obtido a partir de 4,4 – MDI, enquanto o adesivo é produto da reação do pré-polímero com um biopolioli de fonte renovável (óleo vegetal) com mais que duas hidroxilas disponíveis, resultando em um oligômero ramificado.

Inicialmente, o excesso de grupos isocianato no adesivo, ou seja, uma maior razão NCO:OH, favorece a adesão do PU ⁷¹ e o estabelecimento de interações entre o polímero e hidróxidos presentes na superfície do substrato no qual é depositado, como por exemplo o alumínio ⁵⁸. No entanto, o excesso de isocianato também tende a gerar PU com uma menor distância entre os retículos da cadeia, o que pode resultar na redução da ductilidade do PU, podendo levar à uma falha coesiva do adesivo ⁷². A redução das distâncias entre sítios de reticulação pelo aumento da densidade de reticulação, pode levar a fragilização

do material e falha precoce do poliuretano, pela formação de grupos ureia e alofanatos, por exemplo ^{73,74}. Este mecanismo de fragilização se relaciona com o comportamento macroscópico do material e não com a adesão deste com o substrato. Desta forma, a fragilização pode causar a falha precoce da junção adesiva, sem estabelecer relação com os fenômenos de adesão formados a interface. Nesse contexto, a utilização de extensores de cadeia para a obtenção de massas molares maiores leva ao aumento das propriedades mecânicas de deformação do PU, tornando-o menos propícios à esse tipo de falha ^{17,75}.

O entendimento das possíveis alterações causadas na estrutura do PU por meio da variação da razão NCO:OH exige uma maior compreensão das possíveis reações entre isocianato e outros grupos presentes no PU.

2.5.4. Possíveis reações do isocianato

Embora a principal reação esperada durante a síntese de adesivos de PU seja entre os grupos de isocianato e hidroxilas formando grupos uretano, é possível que outras reações ocorram, dependendo da composição da matéria prima utilizada e dos parâmetros de síntese empregados durante a cura do adesivo. As reações mais comuns que ocorrem paralelamente a formação dos grupos uretano são: formação de ureia, alofanatos e biuretos, e reações de condensação que resultam em, entre outros grupos, carbodiimidas e uretidinadionas ^{74,76}.

A formação de ureia pode ocorrer pela reação do isocianato com aminas ou através da reação do isocianato com água, que pode estar presente nos reagentes iniciais, adsorvida na superfície do substrato de alumínio ou ainda como umidade no ar. A reação entre grupos isocianatos e aminas ocorre rápida e espontaneamente, formando poliureias.

A formação de ureia a partir da reação do isocianato com a água tem como subproduto o gás carbônico (CO₂). A liberação desse gás provoca expansão do polímero, sendo este artifício muito utilizado na fabricação de espumas de PU. A reação com a água ocorre em duas etapas, sendo a primeira a formação de um ácido carbâmico pela reação entre água e isocianato, e subsequente decomposição em gás carbônico e amina.

A amina resultante da primeira etapa reage então com os grupos de isocianato, formando ureia ⁷⁶. Na Figura 15, estão ilustradas as etapas das reações envolvidas na formação da ureia a partir da reação com água, a segunda etapa da reação representa a reação entre grupos isocianatos e aminas, formando ureia.

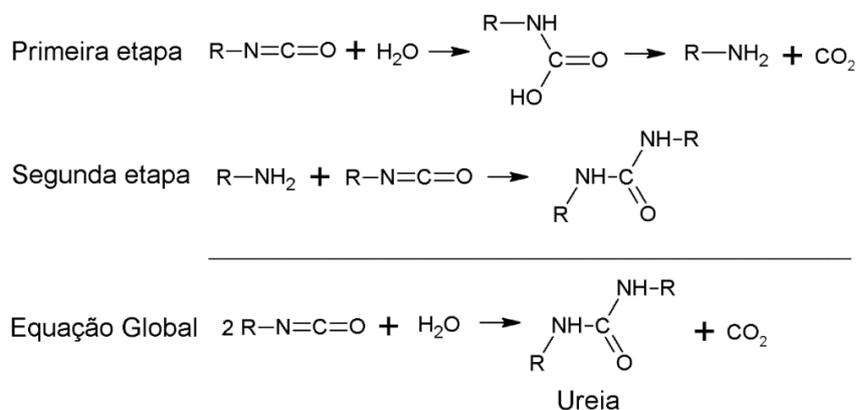


Figura 15: Etapas das reações envolvidas na formação da ureia e CO₂ a partir da reação com a água e equação global da reação.

Outra reação possível pode ocorrer entre os hidrogênios presentes nos grupos uretano e ureia e os grupos NCO, formando ligações cruzadas reversíveis de alofanato e biureto, respectivamente. Devido à baixa reatividade dos hidrogênios presentes nesses grupos, essas reações usualmente ocorrem em ambientes de temperaturas superiores a 100°C, sem a presença de catalisadores ^{48,76}. As reações de formação de alofanato e biureto estão ilustradas na Figura 16.

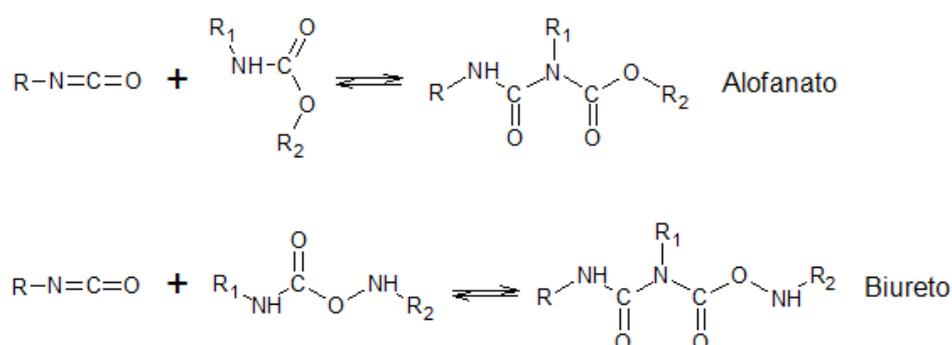


Figura 16: Reação de formação de grupos alofanato a partir da reação de isocianato com grupos uretano, e formação de grupos biureto a partir da reação entre isocianato e ureia.

Os isocianatos também podem reagir entre si por reações de condensação de dimerização, podendo formar uretidinadionas e/ou carbodiimidas, de acordo com a Figura 17. A dimerização do isocianato ocorre em temperaturas baixas (acima de 0°C) devido à sua instabilidade térmica. No caso da formação de uretidinadionas, se trata de um processo reversível, enquanto a formação de carbodiimida é considerada um processo irreversível ⁷⁶.

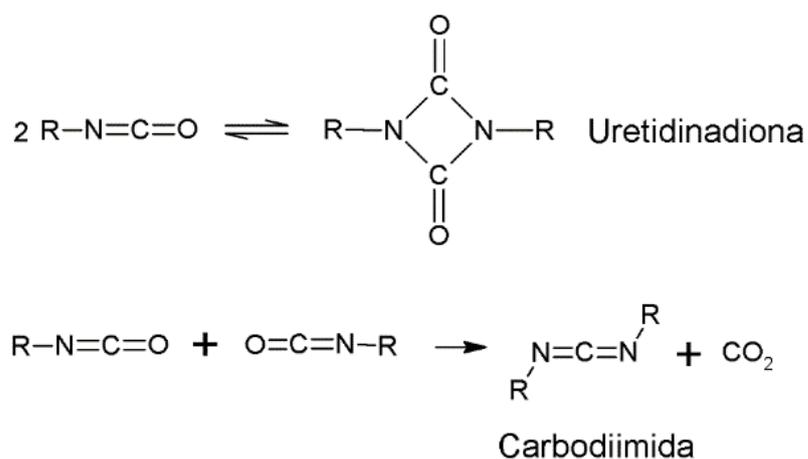


Figura 17: Reação de formação de uretidinadionas e carbodiimidas a partir da reação entre grupos isocianato.

2.6. ADESÃO POLIURETANO/ALUMÍNIO

A adesão entre materiais pode ser estudada a partir de duas perspectivas diferentes, a primeira tendo como foco a adesão prática e a segunda a adesão fundamental. A adesão prática nada mais é do que a resposta mecânica da junção adesiva ao estímulo externo aplicado na forma de carregamento mecânico. Ainda que essa aproximação possa trazer alguns resultados e informações importantes para o estudo da junção adesiva, é necessário um estudo mais aprofundado dos mecanismos envolvidos na adesão que ocorrem na interface entre os materiais, estabelecendo o conceito da adesão fundamental que será mais bem detalhado a seguir.

Embora o fenômeno da adesão fundamental desperte grande interesse científico e a separação entre teoria e prática tenha se estreitado ao longo dos anos, ele ainda é um assunto em que o empirismo e a aplicação tecnológica

ganham maior visibilidade que a fundamentação científica, devido à sua imensa complexidade e inviabilidade de interpretação por um único modelo ^{7,16}.

De maneira geral, as teorias de adesão entre o poliuretano e o alumínio podem ser classificadas de acordo com o tipo de interação observado entre eles, podendo ser uma interação mecânica, por interações de segunda ordem ou por ligação química, que são as principais teorias para interações entre materiais poliméricos e metais ^{7,77-79}.

As propriedades dos adesivos de PU podem ser controladas de acordo com a estrutura e funcionalidade dos isocianatos e polióis utilizados na síntese, relação NCO:OH, tempo de síntese, tornando-o extremamente versátil.^{17,80} No entanto, apesar do extenso uso industrial dos adesivos de PU, as propriedades de interface entre o PU e superfícies metálicas ainda não foram totalmente estudadas e compreendidas, sendo necessário o aprofundamento nos fenômenos envolvidos na adesão ^{17,40,41}. Apesar do fenômeno de adesão ser resultado da combinação entre os diferentes tipos de interações adesivas, cada componente é estudada separadamente devido à imensa complexidade envolvida em cada modelo. As principais teorias envolvidas na adesão entre PU e alumínio serão discutidos nas seções seguintes.

2.6.1. Intertravamento mecânico

A adesão por interação mecânica se dá basicamente por um intertravamento causado por possíveis "imperfeições" na superfície do substrato.^{5,7,8} Esse mecanismo ocorre se um substrato apresenta uma superfície irregular, permitindo que o adesivo preencha esses "defeitos" unindo-os mecanicamente, como ilustrado na Figura 18 ^{81,82}. Dependendo da rugosidade do substrato e a molhabilidade do adesivo no substrato esse intertravamento é fator preponderante na resistência mecânica obtida pela junção ^{7,16,83-86}.

A topografia superficial pode ser classificada por parâmetros tecnológicos, como rugosidade, que pode ser obtida por rugosímetro, microscopia de força atômica (AFM) ou pode ser pré-definida pela padronização dimensional através da aplicação de técnicas como a litografia por microscópio eletrônico de varredura (MEV) ^{77,87}. Diversos estudos têm proposto padrões topográficos ideais para

aumento da interação mecânica entre substrato e adesivo, através da realização de tratamentos ou mecanismo que afetem a rugosidade do substrato ⁸⁸⁻⁹².

Embora existam tratamentos superficiais que aumentem a rugosidade de superfícies metálicas, por se tratar de uma embalagem flexível, a camada de alumínio utilizada é geralmente muito fina e a maior parte dos tratamentos acabam comprometendo a qualidade do filme ^{81,82,93,94}. Devido à inviabilidade de tratamento das superfícies de alumínio utilizadas neste trabalho, a adesão por intertravamento nesses sistemas compósitos depende unicamente da rugosidade superficial dos substratos resultante do seu processamento (laminação no caso das folhas de alumínio e deposição por PVD no caso dos filmes metalizados) e dos efeitos do envelhecimento da superfície.

Filmes de alumínio depositados por PVD usualmente apresentam rugosidade em escala nanométrica, com baixa contribuição do modelo mecânico da adesão entre os materiais ⁹⁵. De qualquer forma, uma possível variação topográfica causada pelo envelhecimento do alumínio precisa ser investigada, sendo a técnica de AFM viável para tal finalidade.

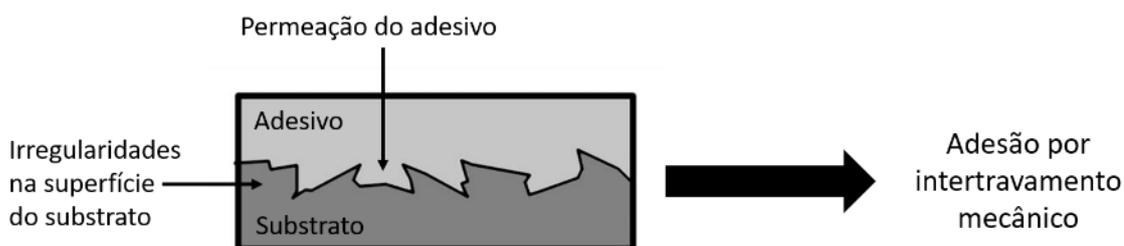


Figura 18: Representação ilustrativa do mecanismo de adesão por intertravamento.

2.6.2. Interações intermoleculares

A adesão por interações intermoleculares ocorre quando há atração entre as moléculas de cada uma das camadas do laminado. Essas interações são mais fracas que as ligações químicas e podem ser divididas em:

- Interações dipolo-dipolo ou dipolo permanente: Ocorre quando os grupos polares de duas moléculas se atraem eletrostaticamente. A força dessa interação é determinada pela eletronegatividade dos grupos envolvidos, sendo mais predominante quanto maior a diferença de eletronegatividade entre átomos envolvidos ^{7,77,83,96,97};

- Interações dipolo – dipolo induzido: Interação entre uma molécula polar e uma molécula apolar. A proximidade entre as moléculas faz com que a nuvem eletrônica da molécula apolar se desloque devido a deformação causada pela polaridade da molécula polar, causando um momento de dipolo. As moléculas são, então, atraídas pela vizinhança eletronegativa causada pelo deslocamento dos elétrons, promovendo a interação ^{7,77,83,96,97};
- Interações dipolo instantâneo – dipolo induzido (interações dispersivas ou forças de London): As interações entre dipolos induzidos são as mais fracas das interações intermoleculares, ocorrendo entre moléculas – ou segmentos – apolares. Os elétrons que constituem a nuvem eletrônica da molécula estão em constante movimento, podendo gerar uma breve polaridade na molécula. Quando essa polaridade é gerada, é possível que outra molécula apolar seja atraída, induzindo-a a criar um momento dipolo oposto em sua nuvem eletrônica, formando assim a interação dispersiva ^{7,77,83,96,97};
- Ligações de hidrogênio: São a interação de segunda ordem mais intensa, ocorrendo em moléculas contendo átomos de hidrogênio e moléculas contendo nitrogênio, flúor e/ou oxigênio (N, F, O). Essa interação ocorre devido à alta eletronegatividade, fazendo com que os polos gerados nas moléculas sejam mais acentuados e, assim, fortalecendo a interação entre eles ^{7,77,83,96}.

As interações de segunda ordem estão presentes na maior parte das interfaces entre polímeros e metais. No caso dos materiais envolvidos neste trabalho, pode-se sugerir que essas interações ocorrem, principalmente, entre os grupos uretano formados, grupos éter e éster presentes nos polióis, que formam dipolos que atraem outro átomo de carga oposta presentes na camada oxidada do alumínio. Dessa forma, pode-se verificar a presença de grupos polares em ambas as superfícies do laminado, possibilitando a formação de interações dipolo-dipolo, por exemplo, entre as moléculas do adesivo e do metal ^{7,16,83–85}.

Uma outra forma de interação de segunda ordem na adesão destes materiais pode ocorrer na forma de ligações de hidrogênio. Na superfície do alumínio e na cadeia polimérica do adesivo de PU existem diversos átomos de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio suscetíveis a interações intermoleculares para a formação de tais ligações, como visto na Figura 19. Essas ligações de hidrogênio são de menor força do que as ligações covalentes, mas possuem maior força de

atração dentre as interações moleculares já citadas podendo formar uma interação adesiva forte⁹⁸⁻¹⁰⁰.

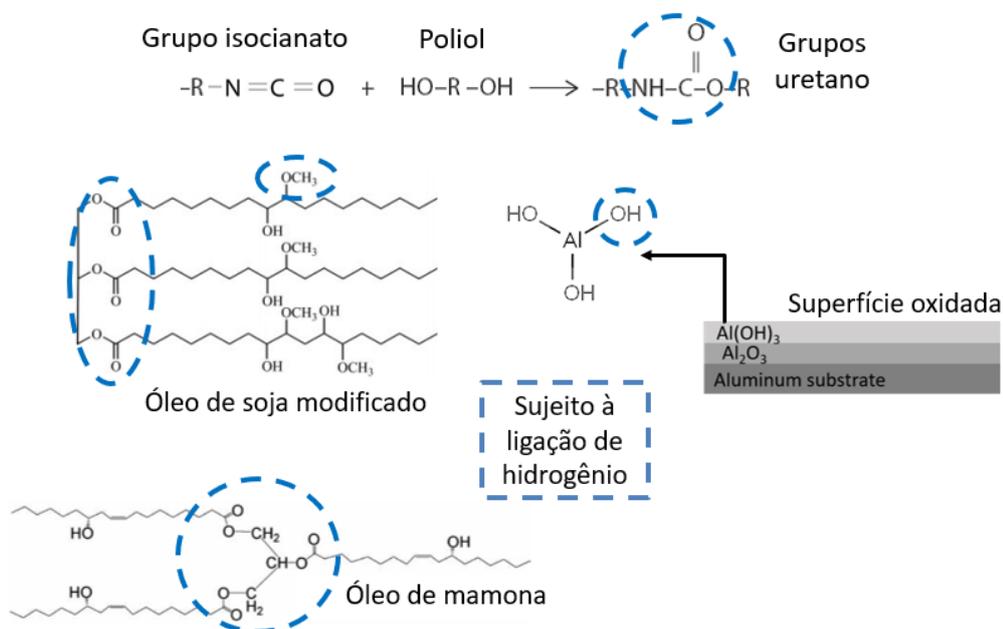


Figura 19: Representação ilustrativa dos grupos sujeitos a ligações de hidrogênio entre um substrato de alumínio e um poliuretano.

O estudo das interações de segunda ordem exige o isolamento da influência de outros fatores, como o intertravamento e a interação química. Apesar do reconhecimento da presença destas interações nos materiais envolvidos neste estudo será negligenciada, dando foco ao estudo os modelos mecânico e químico de adesão, devido a extrema complexidade envolvida no isolamento e caracterização das interações de segunda ordem.

2.6.3. Ligação química

A adesão por ligação química envolve a formação de uma forte interação entre adesivo e substrato, podendo ser promovida por ligações químicas primárias de caráter covalente ou iônico, ou ainda se tratar de ligações intermoleculares, como interações ácido-base e ligação de hidrogênio. As ligações promovidas por esse mecanismo têm grande contribuição na adesão total da união^{7,63,78,84}.

Como descrito anteriormente, os adesivos de PU são sintetizados a partir da reação entre grupos isocianato ($-N=C=O$) com grupos hidroxila ($-OH$) presentes em diferentes polióis, formando grupos uretanos ($-HN-COO-$)^{7,17}. Enquanto superfícies de alumínio (Al) apresentam naturalmente camadas oxidadas de alumínio em sua superfície, apresentando espécies de óxido de alumínio (Al_2O_3) e tri-hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$)^{35,36}.

Estudos recentes utilizaram uma combinação da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em baixo ângulo com simulações de interações químicas para estudar a propriedade de adesão entre moléculas de MDI e diferentes superfícies metálicas, entre elas o alumínio^{40,65,101}. Nestes trabalhos, foi observado que quando a mistura precursora do adesivo de poliuretano é aplicada a um substrato de alumínio, é possível que alguns dos seus grupos de isocianato reajam com as hidroxilas presentes na superfície de alumínio oxidado ou com a água absorvida na camada do óxido, o que poderia resultar em ligações covalentes de ureia entre o alumínio e o adesivo. Esta interação é considerada a principal responsável pela adesão entre PU/Al. Assim, não é apenas a presença de óxido na superfície do alumínio que pode influenciar nas propriedades de adesão entre esses materiais, mas também a quantidade de NCO presente no PU^{7,49,64,67,71,102}.

Shimizu et al.^{67,103,104} estudaram as interações na interface formada entre um componente de isocianato e alumínio usando espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectroscopia de massa de tempo de voo por íons secundários (ToF-SIMS). Dois de seus estudos tiveram como objeto de pesquisa a adesão de metileno difenil diisocianato polimérico (PMDI) diretamente em alumínio, enquanto outro estudou a interface entre uma espuma rígida de PU e alumínio. De acordo com seus resultados, uma ligação covalente é formada entre o adsorvente de PMDI e o substrato de alumínio, formando grupos contendo $AlCHNO_3$ e indicando que pode haver outras interações que ocorrem na interface, relacionadas às interações ácido-base. O trabalho também conseguiu identificar que a reação com a água ocorre tanto na superfície do PMDI quanto na interface formada entre o PMDI e o alumínio. Porém, enquanto na interface a reação é limitada à água adsorvida sobre o alumínio, na superfície do PMDI essa reação continua indefinidamente devido à presença de umidade na atmosfera.

Assim, quando a mistura de precursores do adesivo PU é aplicada sobre um substrato de alumínio, é possível que alguns grupos isocianato reajam com as hidroxilas presentes na superfície oxidada mais externa do alumínio, formando uma ligação química entre o alumínio e o adesivo, como mostra a Figura 20, sendo essa interação considerada a principal responsável pela adesão entre o PU/Al^{40,65,101}.

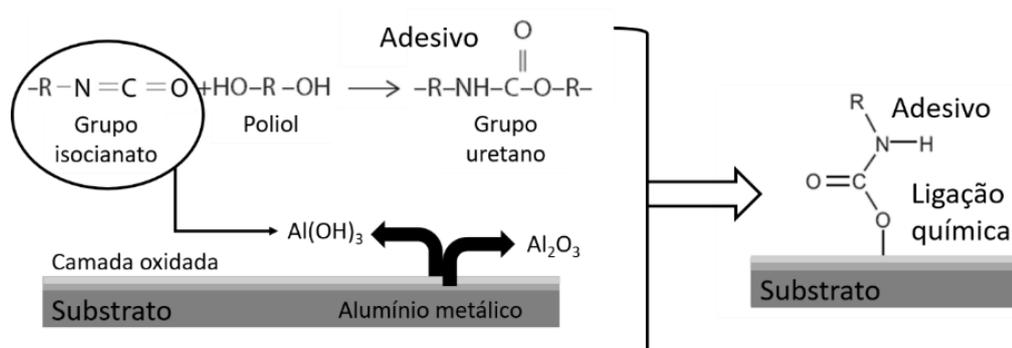


Figura 20: Representação ilustrativa do tipo de interação adesiva que ocorre entre o poliuretano e o alumínio no qual os grupos isocianato reagem com o hidróxido de alumínio formado na superfície passivada do metal.

A adesão por ligação química pela formação de ligações covalentes ocorre entre a molécula do adesivo e o substrato é considerada o tipo de interação mais forte, promovendo uma melhor adesão^{7,16,83-85}.

2.7. MECANISMOS DE FALHA

Quando as juntas adesivas, neste trabalho os sistemas multicamadas laminados, são colocadas sob solicitação mecânica e sofrem a delaminação das camadas, o mecanismo de falha apresentado pela junção adesiva pode ser categorizado em um de quatro tipos de falha, de acordo com a Figura 21.



Figura 21: Diferentes tipos de mecanismos de falha que podem ocorrer em junções adesivas.

Na Figura 21, os tipos de falha que podem ocorrer em uma junção adesiva são identificados como: falha coesiva do adesivo, falha coesiva do substrato, falha adesiva e falha mista. Nas falhas coesivas, a separação das camadas do laminado se dá pela fratura de um dos materiais que compõem o compósito, podendo ser categorizados como falha coesiva do adesivo ou falha coesiva do substrato. É importante ressaltar que em ambos mecanismos de falha citados, a interface adesiva não está realmente sendo verificada e a resposta mecânica medida durante a fratura está mais relacionada as propriedades mecânicas do material fraturado do que a adesão em si ^{7,83,84,92}.

Já a falha adesiva é uma resposta direta do comportamento da junção. Neste mecanismo de falha, há a separação completa entre o adesivo e o substrato, indicando uma baixa interação entre os dois materiais. Interfaces que formam ligações químicas entre adesivo/substrato dificilmente apresentam este tipo de falha, uma vez que seria necessária a quebra da ligação formada entre eles. Por fim, o último mecanismo de falha apresentado na Figura 21 é o da falha mista, caracterizada pela presença da fratura coesiva, podendo ser tanto do adesivo, como do substrato ou de ambos, juntamente com a falha adesiva ^{7,83,84,92}.

A caracterização para identificar se o tipo de falha foi coesiva ou adesiva em embalagens laminadas consiste em verificar a superfície do laminado após o ensaio mecânico *T-peel*, através das técnicas de análise de superfície como FTIR, EDX ou XPS, onde é possível detectar camadas muito finas dos materiais da interface ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷.

Idealmente, uma junção adesiva deve apresentar falhas do tipo coesiva, indicando que a interação entre o adesivo e o substrato é mais forte que a resistência mecânica dos próprios materiais que a compõem.

É essencial que se entenda os mecanismos de adesão e interações de interface entre o adesivo e os filmes que constituem a embalagem para garantir que cumpra a sua função de proteção e preservação do alimento, mantendo ainda um bom aspecto visual. Este projeto teve como objetivo entender como o envelhecimento da superfície dos substratos de alumínio e a razão NCO:OH do adesivo afetam a adesão do laminado flexível, com abordagens das adesões fundamental e prática. Para isso, os substratos de alumínio foram tratados

termicamente por diferentes tempos de exposição, enquanto três razões NCO:OH diferentes de um adesivo comercial foram utilizadas.

Os adesivos foram caracterizados quanto a seus grupos funcionais, propriedades térmicas e mecânicas, enquanto os substratos metálicos foram caracterizados quando a estrutura cristalina, composição superficial, rugosidade e energia superficial. O laminado obtido em cada condição foi caracterizado quando a resistência ao *peeling* (ou arrancamento) e ao tipo de falha observado.

3. MOTIVAÇÃO

Este trabalho de doutorado foi realizado dentro do programa de Doutorado Acadêmico Industrial, pioneiro na UFABC, em parceria com a Henkel Ltda., empresa líder mundial em adesivos, selantes e revestimentos, majoritariamente na unidade de Jundiaí. Dentre os diversos produtos distribuídos pela unidade, os adesivos da categoria Liofol®, adesivos para embalagens flexíveis, tem uma ampla aplicação na área de embalagens alimentícias, sendo um dos principais ramos de pesquisa da unidade. Como já discutido nas seções anteriores, é essencial que se entenda os mecanismos de adesão e interações de interface entre o adesivo e os filmes que constituem a embalagem, para garantir que cumpra a sua função de proteção e preservação do alimento, mantendo um bom aspecto visual.

A configuração multicamadas dessas embalagens as torna sujeitas às falhas adesivas entre as camadas, acarretando a delaminação e resultando no comprometimento do seu produto. As embalagens flexíveis podem apresentar problemas na interface entre os adesivos de poliuretanos e os filmes de alumínio depositado, como a delaminação na interface PU/Al. Suspeita-se que esse comportamento pode estar relacionado à qualidade da superfície dos filmes de alumínio, como variação da rugosidade superficial ou composição (grau de oxidação). Além disso, como visto anteriormente, a propriedade adesiva do PU também pode estar relacionada à sua densidade de reticulação. Assim, possíveis variações na quantidade do pré-polímero de PU e de poliálcool utilizados na preparação do adesivo podem ser outra causa para a delaminação observada.

Com esse trabalho, pretendeu-se identificar as interações químicas na interface entre os adesivos de poliuretano e as superfícies de alumínio, relacionando-as com as propriedades mecânicas de adesão. Ao compreender como parâmetros de composição superficial do substrato e a razão NCO:OH do adesivo de PU influenciam na adesão entre esses materiais, é possível reduzir os resíduos industriais, encontrando uma condição ótima de produção para as embalagens. Além disso, este estudo permitiu conhecer as limitações do substrato de BOPP metalizado com alumínio, permitindo elaborar estratégias de melhoria e conservação.

4. OBJETIVOS

Este projeto teve como principal objetivo estabelecer relações entre o envelhecimento de superfícies de alumínio e razões NCO:OH de poliuretano com a adesão fundamental e prática entre estes materiais.

Os seguintes objetivos secundários foram propostos para estabelecimento destas relações:

- Caracterização da cinética de cura e propriedades dos adesivos de PU em função da relação NCO:OH do adesivo;
- Envelhecimento e caracterização da superfície de filmes metalizados com alumínio;
- Determinação da composição do poliuretano em função da distância em relação à superfície de alumínio, a fim de compreender quais ligações são formadas entre o adesivo e o substrato.
- Influência da relação NCO:OH de adesivos de PU, composição superficial do alumínio na adesão prática dos laminados, comportamento mecânico em *peeling*.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia experimental adotada para este trabalho consistiu na divisão das caracterizações de acordo com o esquema apresentado pela Figura 22. Os materiais utilizados para o preparo do adesivo de PU e o próprio adesivo foram caracterizados. Em seguida, passou-se para a caracterização do substrato de alumínio, ou seja, composição superficial, rugosidade e energia superficial. Por último, foi analisado o laminado obtido pela aplicação do adesivo de PU sobre os substratos de alumínio envelhecidos, de acordo com as propriedades mecânicas ou adesão prática (*peeling*) e tipo de falha do laminado.

Posteriormente, foram realizadas caracterizações próximas à interface formada entre o alumínio e o adesivo, por meio de análises de ToF-SIMS e XPS, a fim de obter um perfil de composição do adesivo em relação à sua proximidade com o substrato. Abaixo seguem os detalhes relacionados aos materiais utilizados neste trabalho, bem como de cada uma das técnicas utilizadas para as caracterizações.

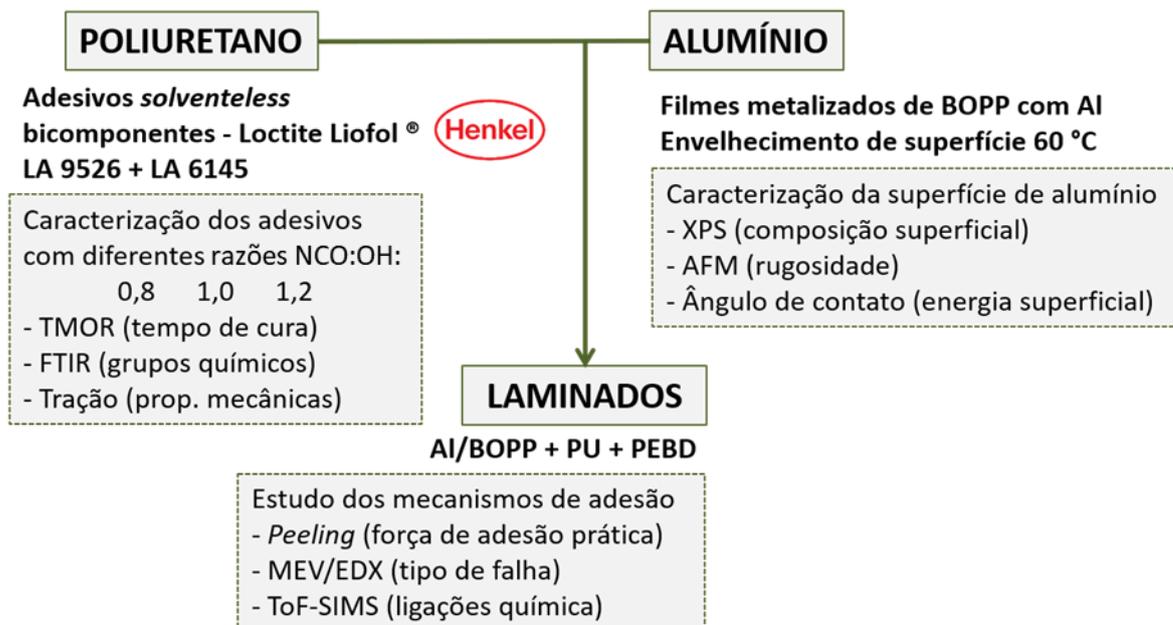


Figura 22: Fluxograma resumo do procedimento experimental adotado.

5.1. MATERIAIS

5.1.1. Adesivo de poliuretano

Durante a realização deste trabalho foi utilizado um adesivo bicomponente comercial, sem solvente, a base de PU, fornecido pela empresa Henkel (Brasil). O adesivo poliuretano é formado pela mistura de um pré-polímero de diisocianato com um polioliol. O pré-polímero, comercialmente denominado Loctite Liofol LA 9526 CP, contém 11,70% de NCO, sendo obtido a partir de difenilmetano diisocianato (MDI). O polioliol utilizado, comercialmente classificado Loctite Liofol LA 6145, contém índice de hidroxila de 176,30 mg KOH/g, sendo obtido de fontes renováveis (biopolioliol). Durante todo o trabalho, foi utilizado o mesmo lote de material, para evitar variações de parâmetros inerentes ao processo de produção dos componentes.

Foram estudadas três condições de adesivo, variando a razão mássica adicionada entre o pré-polímero de diisocianato e o biopolioliol, a fim de obter diferentes densidades de reticulação. As razões NCO:OH utilizadas para a obtenção do adesivo de PU foram: NCO:OH = 0,8 (OH em excesso), 1,0 (NCO:OH estequiométrico), e 1,2 (NCO em excesso).

5.1.2. Substrato de alumínio

Como substratos foram utilizados filmes de polipropileno biorientado (BOPP) metalizados com alumínio, depositado por PVD, retirados de uma mesma bobina, fornecida pela empresa Vitopel (Brasil). O material, comercial, é um material flexível obtido por deposição física a vapor por vácuo do alumínio sobre o filme polimérico.

Para estudar os efeitos da composição superficial do alumínio na adesão, os filmes foram envelhecidos termicamente sob atmosfera de ar a 60 °C por cinco, 15 e 30 dias em uma estufa de laboratório convencional. Como substrato padrão, utilizaram-se filmes sem envelhecimento.

5.1.3. Preparação de filmes finos

A preparação e caracterização dos filmes finos de adesivo em alumínio foi realizada em parceria com o Professor John F Watts, na Universidade de Surrey (Reino Unido), durante o período de seis meses de estágio no exterior. Os filmes

finos foram preparados para a posterior caracterização por ToF-SIMS, no qual são analisados alguns nanômetros da superfície do material.

Para a obtenção de filmes finos foram utilizadas placas de alumínio com 0,5 mm de espessura e 1,0 cm de diâmetro de alumínio tecnológico. Os substratos de alumínio foram levados para lavagem em acetona em banho ultrassônico por 30 minutos para retirar qualquer material orgânico contaminante da superfície. A troca do tipo de substrato utilizado para a obtenção do filme fino foi feita devido a necessidade de utilização da técnica de *dip coating*, que consiste na obtenção de um filme por imersão do substrato em uma solução diluída do adesivo. Para promover a formação de uma camada homogênea de adesivo na superfície, era necessário que o substrato fosse rígido evitando que se deformasse durante a imersão.

As soluções de *dip coating* foram preparadas em concentrações de 10%, 1,0% e 0,5% da mistura de PU em acetato de etila, obtidas a partir de dissoluções múltiplas. As placas de alumínio foram então submergidas por uma hora nas soluções contendo as misturas de PU, e lavadas por cerca de 10 segundos em acetato de etila para retirar o excesso de adesivo na superfície. As placas com os filmes de adesivo foram então levadas para secagem em estufa a 40 °C por 30 minutos, para a retirada completa do solvente. Em seguida, os filmes foram deixados para curar por três dias antes de serem caracterizados.

Inicialmente, pretendia-se preparar as superfícies de alumínio por PVD a fim de garantir uma superfície controlada e obter os filmes finos de PU a partir da técnica de *spin coating*, no qual é utilizada um equipamento giratório para espalhar o adesivo homogeneamente. No entanto, devido a algumas complicações durante o período de estágio no exterior, não foi possível utilizar os equipamentos para realizar o planejamento inicial, sendo necessária a mudança para a utilização das placas de alumínio tecnológicas e da técnica de *dip coating*.

5.1.4. Preparação do laminado

Para a laminação dos corpos de prova, os substratos de alumínio foram utilizados como superfície para a aplicação do adesivo, enquanto um filme de polietileno de baixa densidade (PEBD) tratado com Corona foi aplicado sobre o adesivo, formando a configuração “sanduíche” tradicional das embalagens

flexíveis. Para tanto, os substratos de alumínio e o filme de PEBD foram cortados em segmentos de dimensões de 14 x 28 cm utilizando um gabarito de aço carbono. Os substratos de alumínio foram envelhecidos previamente à aplicação na laminação.

Embora o adesivo de PU utilizado seja um material sem solvente, devido ao método de laminação utilizado (laminação manual), foi necessário adicionar acetato de etila como solvente durante a preparação do adesivo. Foi adicionado 50% do solvente (em razão mássica ao total de material do adesivo adicionado) para reduzir a viscosidade do material, permitindo a aplicação homogênea do adesivo sobre a superfície de alumínio.

Para a laminação manual, os substratos de alumínio foram presos, por uma das laterais de 14 cm de dimensão, à uma superfície plana. Em seguida, um extensor de laminação espiral de 10 µm foi utilizado para aplicar 2 ml do adesivo ao longo do comprimento do alumínio, de acordo com a ilustração na Figura 23.

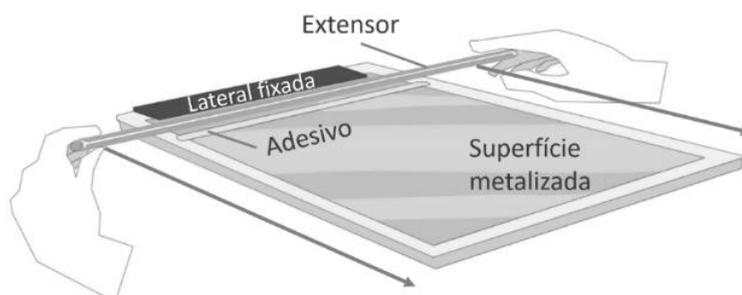


Figura 23: Ilustração do processo de laminação manual ¹⁰⁶ – modificada.

O extensor foi utilizado aplicando uma pressão constante e velocidade constante, a fim de garantir um bom espalhamento do adesivo. Após essa etapa, os substratos impregnados com o adesivo foram levados à estufa por 15 minutos a 50 °C, para garantir que todo o solvente utilizado no adesivo evaporasse antes da etapa final da laminação.

Por fim, os filmes de PEBD foram pressionados sobre o adesivo de PU, com o auxílio do extensor para remover possíveis bolhas de ar. Os laminados foram mantidos sob pressão de 50 kPa, em temperatura ambiente por uma semana para garantir a cura completa do adesivo.

5.2. CARACTERIZAÇÕES

As caracterizações realizadas neste trabalho foram divididas em três etapas de estudo, sendo a primeira etapa a caracterização dos adesivos de poliuretano e seus constituintes (matéria-prima), na segunda etapa foram realizadas as análises dos filmes metalizados e a última etapa relativa à caracterização dos filmes laminados.

5.2.1. Caracterização do Poliuretano

5.2.1.1. *Matéria prima*

Os materiais utilizados como precursores para a obtenção do adesivo de PU, pré-polímero de isocianato e polioliol, foram caracterizados utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O objetivo foi determinar quais grupos químicos estão presentes nos precursores, na mistura inicial ^{79,99,108,109}.

As medidas de FTIR foram realizadas utilizando um equipamento Varian Agilent 640-IR FT-IR (Henkel – Brasil), em modo de reflexão total atenuada (ATR). Cada espectro foi obtido utilizando 20 varreduras de 4000-650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} em temperatura e atmosfera ambientes.

5.2.1.2. *Cinética de cura*

A cinética de cura dos adesivos de PU, obtidos com as três razões NCO:OH, foram caracterizados utilizando as técnicas de refratometria ótica por modulação de temperatura (TMOR) e FTIR.

TMOR é uma técnica que permite a aquisição do índice de refração de um material ao longo do tempo. Quando utilizado para o estudo da cinética de cura de um polímero em uma temperatura média constante, é possível obter o índice de refração do material ao longo da cura associando seu valor a formação de novas ligações na cadeia polimérica, como será mais bem discutido ao longo do trabalho.

As análises foram realizadas em um refratômetro por oscilação termo-óptica TORC 5000, Anton Paar (UFABC – Brasil), com precisão absoluta do índice de refração de 10^{-6} e precisão de temperatura de 10^{-2} °C. A mistura com os precursores do PU foi vertida sobre o cristal do TMOR imediatamente após sua

obtenção. O processo de cura foi monitorado a uma temperatura média de 25 °C, com um período de modulação de 120 s (frequência de modulação = 17 mHz) e amplitude de $\pm 0,5$ °C. A análise foi realizada por 72 horas e o índice de refração médio (N_0) foi registrado para todo o período para um comprimento de onda de $\lambda = 589$ nm. A aquisição de N_0 pode ser associada à densidade mássica (ρ), uma vez que ambos os parâmetros estão correlacionados pela relação de Lorentz-Lorenz (Equação 1) ¹¹⁰.

$$\frac{(N_0-1)}{(N_0+2)} = r\rho(t) \quad (1)$$

Onde r é a refração específica do material e $\rho(t)$ é a densidade específica da amostra em relação ao tempo. Assumindo que a refração específica tem pouca dependência com a temperatura, o valor de r pode ser considerado constante, como discutido por Krüger et al. ^{111,112}. Essa suposição permite estimar a evolução temporal do volume da amostra (em unidades arbitrárias), que pode ser relacionada ao processo de polimerização do adesivo. Desta forma, a aquisição de N_0 durante a cura pode fornecer informações precisas sobre a taxa de polimerização, a cinética e a estrutura da matéria condensada do adesivo de PU.

A técnica de FTIR foi utilizada com o objetivo de determinar quais grupos químicos são formados ao longo da cura do adesivo, relacionando-os as possíveis diferenças observadas para cada formulação de adesivo utilizada. Para a aquisição das curvas de FTIR para o estudo da cinética de cura, os mesmos parâmetros utilizados para a caracterização da matéria-prima foram utilizados e os tempos de cura analisados foram: zero minutos (assim que misturados), após uma, três, seis, 24, 48 e 72 horas de cura.

Para a interpretação dos resultados, as curvas de FTIR foram normalizadas de acordo com a intensidade dos picos localizados em números de onda 2926 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} , atribuídos ao alongamento assimétrico de grupos C-H alifáticos. A escolha desses picos foi feita por esses grupos não participarem das reações químicas durante a cura, e sua quantidade se mantém constante ao longo do processo. A normalização dos dados é uma etapa importante para eliminar

diferenças de intensidade na transmitância que sejam resultantes de efeitos externos e de variações na concentração de amostra utilizadas para a medida. ¹¹³

5.2.1.3. *Ensaio mecânicos de tração uniaxial*

As propriedades mecânicas do adesivo de PU nas diferentes razões NCO:OH foram caracterizadas por ensaios de tração uniaxial. Os corpos de prova foram preparados utilizando um molde de politetrafluoretileno (PTFE), com dimensões controladas de 30 × 4 × 2 mm (comprimento, largura, altura).

As propriedades mecânicas dos três adesivos de PU nas diferentes proporções NCO:OH foram caracterizadas por ensaios de tração uniaxial em triplicata. O teste mecânico foi realizado usando um equipamento de tração Instron (UFABC – Brasil), modelo 3362, equipado com uma célula de carga de 50 kN a uma velocidade de 20 mm/min. Os ensaios mecânicos foram realizados para cinco corpos de prova em cada condição adesiva estudada.

5.2.2. **Caracterização do alumínio**

5.2.2.1. *Análise estrutural*

Os filmes metalizados de alumínio foram caracterizados por difração de raios X (DRX), para verificar se houve alguma alteração na estrutura e cristalinidade do material, *bulk*, durante o seu envelhecimento. ¹⁰⁸ A análise estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX), em 2θ no intervalo de 10 a 80 ° com um passo de digitalização de 0,02 °, cinco segundos por passo, utilizando o Difratometro de Raios X D8 Focus, Bruker AXS (UFABC – Brasil).

5.2.2.2. *Composição superficial*

Para a obtenção de informações sobre a composição superficial do alumínio foi utilizada a técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), obtendo-se os estados eletrônicos dos átomos de alumínio e oxigênio do substrato, e do carbono para efeitos de correção de energia. ^{35,114}

O espectrômetro K-Alpha+ XPS System da Thermo Fisher Scientific (UFABC – Brasil) foi utilizado com pressão base abaixo de 5×10^{-7} Pa, linha de Al-K α como fonte de radiação e passo de energia de 0,05 eV. A energia de

ligação dos espectros foi corrigida utilizando a componente relacionada à energia do C 1s, fixada em 285,0 eV e tamanho do feixe de 400 μm .

A composição atômica (%) obtida para a camada superficial estudada (~5 nm) foi determinada a partir da proporção relativa das áreas dos picos obtidos para cada elemento utilizando o *software* CasaXPS, e algoritmo pelo método *Shirley*. A quantidade percentual dos estados do alumínio foi estimada a partir da proporção relativa entre as áreas dos sinais dos estados oxidados e metálico do alumínio.

5.2.2.3. Topografia da superfície

Um dos fatores que influenciam fortemente a adesão entre adesivo/substrato é o mecanismo de intertravamento causado pela rugosidade da superfície, tornando-se um parâmetro essencial de análise ¹¹⁵. Para verificar se houve alteração da topografia da superfície com o envelhecimento, a rugosidade dos filmes de alumínio foi medida por AFM, utilizando um Microscópio de Força Atômica AFM/SPM Series 5500 (IFUSP – Brasil), Agilent, operando em contato intermitente, com área de análise de 10.0 \times 10.0 μm .

5.2.2.4. Energia superficial

A técnica de medição de ângulo de contato foi utilizada para obter dados necessários ao cálculo da energia superficial dos substratos de alumínio. Tanto a morfologia da superfície quanto sua composição influenciam diretamente nas propriedades de energia superficial. Essa medida permite uma análise qualitativa da afinidade do alumínio com diferentes solventes, que pode ser relacionada ao grau de afinidade entre o alumínio e o adesivo aplicado e servir de diretriz para prever seu comportamento de acordo com a quantidade de grupos uretano. ^{79,81}

Para calcular a energia superficial de um sólido (γ_S), foi utilizado o método baseado na equação de Young para a condição de equilíbrio na interface sólido-líquido (Equação 2). Onde o ângulo de contato (θ) entre um líquido, de tensão superficial (γ_L) conhecida, é dado em função da energia superficial do sólido e da energia da interface sólido-líquido (γ_{SL}) ^{82,116,117}:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2)$$

Para estimar γ_{SL} , pode-se utilizar uma aproximação geométrica, com base no modelo da energia interfacial livre entre duas fases, pelo método desenvolvido por Fowkes. Essa aproximação (Equação 3) combina as componentes polar (γ_S^p) e dispersiva (γ_S^d) da energia superficial do sólido com as componentes polar (γ_L^p) e dispersiva (γ_L^d) do líquido utilizado na análise de ângulo de contato^{82,116,117}.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (3)$$

Combinando a aproximação geométrica de Fowkes (3) e a equação de Young (2), obtém-se a Equação 4:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (4)$$

Como γ_L é a soma das suas componentes γ_L^p e γ_L^d , e seus valores são conhecidos para os líquidos utilizados durante as medidas de ângulo de contato, as únicas variáveis desconhecidas são as componentes de energia superficial do sólido (γ_S^p e γ_S^d). Assim sendo, são necessários pelo menos dois sistemas de equação para determinar o valor de cada uma dessas componentes, precisando-se de ao menos dois líquidos conhecidos diferentes para se obter os resultados das componentes da energia superficial do sólido. Por fim, a energia superficial total do sólido pode ser obtida pela soma das componentes, de acordo com a Equação 5:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (5)$$

Neste estudo, a energia superficial dos substratos de alumínio foi determinada a partir do ângulo de contato formado utilizando água destilada e diiodometano, com volume de teste de 10 μ L. As medidas foram repetidas cinco vezes para cada líquido, utilizando um equipamento Drop Shape Analyzer DSA100 KRÜSS (Henkel – Brasil). As componentes de tensão superficial para cada líquido estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Energia superficial dos líquidos de teste a 23 °C, dados pelo software DSA100.

Energia Superficial	Água	Diiodometano
Total (mN/m)	72,3	50,8
Polar (mN/m)	53,6	0
Dispersa (mN/m)	18,7	50,8

5.2.3. Caracterização do Laminado

5.2.3.1. Composição da interface

A fim de estudar a adesão fundamental entre o PU e o alumínio, foi realizada o estudo da composição dos filmes finos de PU, obtendo a composição do material em função da proximidade com a superfície de alumínio. Para tanto, foi utilizada a técnica de espectroscopia de massa de tempo de voo por íons secundários (ToF-SIMS), que fornece informações sobre os íons secundários emitidos pela superfície do material ^{2,67,104,109,118–121}. Esta etapa do trabalho foi realizada em parceria com o Professor John F Watts, na Universidade de Surrey (Reino Unido), durante o período de seis meses de estágio no exterior.

A análise de ToF-SIMS foi realizada utilizando o equipamento TOF.SIMS 5 ION-TOF GmbH (Universidade de Surrey – Reino Unido). Foi utilizada uma fonte de íons primária de clusters de bismuto (Bi_3^+) em 9,5 keV, operando em modo de alta corrente para obtenção de um espectro de alta resolução. A área de análise utilizada foi de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, com resolução de 64×64 pixels. O espectro de massa obtido pelo ToF-SIMS foi de 1 – 800 u, tanto para a aquisição dos fragmentos de íons positivos quanto negativos. Foi utilizada uma fonte de emissão de elétrons para compensação de carga na superfície do poliuretano, por se tratar de um material isolante. Os espectros obtidos foram calibrados de acordo com a massa dos fragmentos de íons conhecidos, como H^+ , CH_3^+ , Na^+ , H^- , C^- , O^- e OH^- .

5.2.3.2. Ensaio de peeling (adesão prática)

Foram realizados ensaios mecânicos de *peeling* utilizando um equipamento EMIC DL-200 (Henkel – Brasil), utilizando os parâmetros estabelecidos pela Norma ASTM F904-98, para testes padrão de adesão de laminados feitos de

materiais flexíveis. As amostras foram cortadas em dimensões de 2,54 × 10 cm, utilizando um gabarito de ferro e o teste foi realizado utilizando uma célula de carga de 100 N e velocidade de 0,280 m/min, sendo testados cinco corpos de prova para cada condição. Essa caracterização foi realizada para obtenção da força para separação dos substratos aderidos (delaminação), por meio da aplicação de uma força concentrada linearmente na linha de adesão, obtendo a adesão prática do PU ^{17,81,104}.

5.2.3.3. *Mecanismo de falha*

Com o propósito de identificar qual o tipo de falha ocorreu no laminado, foram realizados dois tipos de análise de superfície nas amostras delaminadas (após o teste de arrancamento ou *peeling*).

Inicialmente foi realizada a análise por FTIR ATR da superfície dos dois substratos (alumínio e PEBD) do material delaminado, com o objetivo de verificar se havia presença de grupos químicos relacionados ao poliuretano nestas superfícies. A presença ou ausência destes grupos permite inferir sobre o tipo de falha da junção adesiva: falha coesiva, adesiva ou de substrato.

Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV-EDX) foi utilizada como técnica complementar na determinação do mecanismo de falha. O equipamento utilizado foi um microscópio 6460LV JEOL (IFUSP – Brasil), realizado com modo de obtenção de imagem por elétrons secundários a 20 kV. As amostras foram recobertas por *sputtering* com uma camada de ouro (10 nm).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADESIVO

6.1.1. Caracterização da matéria prima

Embora a formulação exata dos materiais utilizados neste trabalho seja confidencial, por se tratar de um produto comercial, é possível obter uma composição aproximada a partir dos grupos observados no espectro de FTIR. Sabe-se que a Henkel se utiliza de materiais renováveis para a fabricação deste adesivo, e que o diisocianato utilizado para a obtenção do pré-polímero é o MDI. Medidas por FTIR ATR foram realizadas a fim de identificar os principais grupos presentes nos reagentes utilizados como matéria-prima para a obtenção dos adesivos de PU. Com o objetivo de conhecer um pouco melhor os polióis utilizados como precursores do adesivo de PU, os espectros da matéria-prima foram comparados com o óleo de mamona e óleo de soja padrão, de acordo com a Figura 24. É importante levar em consideração que, o espectro de FTIR do óleo de soja não apresenta a banda característica das ligações OH, pois não possui hidroxilas naturalmente, sendo modificado posteriormente para aplicação como poliol.

Na Figura 24a, os grupos relacionados aos picos/bandas mais relevantes presentes nos espectros de FTIR foram indexados ^{46,59,74,122-131}. Podemos identificar alguns dos grupos presentes no poliol e no pré-polímero utilizados neste estudo. No espectro de FTIR do poliol, podemos destacar a presença de uma larga banda característica na faixa de 3200-3500 cm^{-1} , atribuída à presença de grupos hidroxila. Também foram encontrados dois picos relacionados aos grupos ésteres, o primeiro em 1725 cm^{-1} relacionado ao estiramento das ligações (C=O), o segundo em 1300 cm^{-1} , o qual pode ser associado ao estiramento (C-O) presente em grupos ésteres. Em 1458 cm^{-1} e 990 cm^{-1} verificou-se a presença de um pico característico à deformação de ligações (CH) e (=CH), respectivamente.

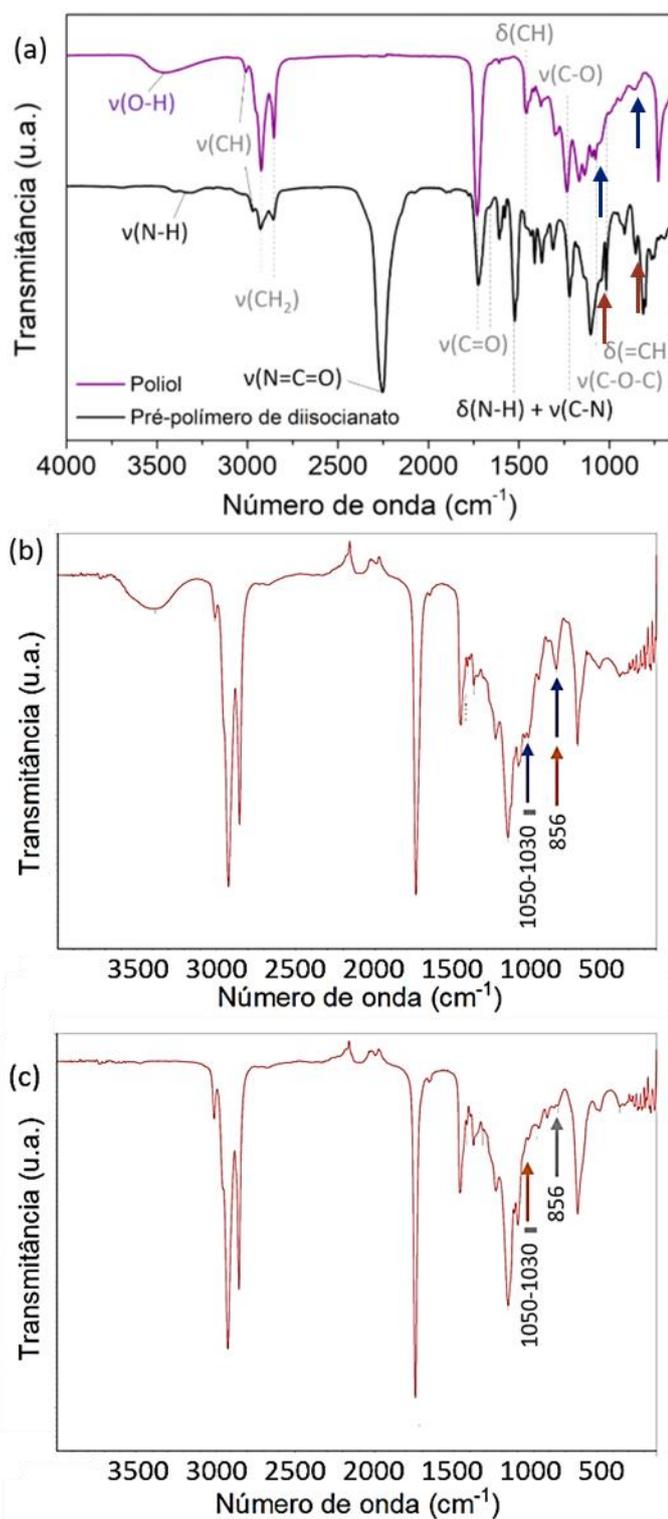


Figura 24: Espectros de FTIR obtidos pela análise do (a) polioli e pré-polímero de diisocianato utilizados como matéria prima para a produção do adesivo de PU (b) óleo de mamona ^{132 - modificado} e (c) óleo de soja ^{133 - modificado}. Na figura estão identificados os principais picos relacionados à matéria prima e suas posições aproximadas, sendo que em azul estão identificados os picos relacionados ao polioli e ao pré-polímero em vermelho.

Ainda na Figura 24a, no espectro do pré-polímero, destaca-se a presença de uma banda atribuída ao estiramento das ligações (N-H) em 3300 cm^{-1} , e um pico de alta intensidade em, aproximadamente, 2250 cm^{-1} , atribuído ao estiramento dos grupos isocianato (NCO) presentes no pré-polímero. Também se observa a presença do pico relacionado ao éster (C=O), em 1725 cm^{-1} , podendo indicar que o pré-polímero utilizado neste trabalho tem origem na reação de um diisocianato com um poliéster.

Analisando inicialmente o polioliol (setas azuis) na Figura 24b, observa-se que o espectro da matéria-prima utilizada se assemelha bastante com ambos os óleos apresentados. As principais semelhanças e diferenças observadas entre os espectros se encontram estão relacionadas ao pico em número de onda $1050\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$, no qual é observado um pico duplo relacionado ao estiramento de grupos álcoois, se assemelhando ao espectro do óleo de mamona, por possuir grupos OH em sua estrutura sem necessidade de tratamento prévio. Outro pico distinto entre os espectros de óleo e o polioliol utilizado se encontra no número de onda de 856 cm^{-1} , neste caso, esse pico está relacionado ao estiramento simétrico de grupos alquílicos, se assemelhando, novamente, ao espectro do óleo de mamona.

Os picos identificados para a análise do pré-polímero foram os mesmos encontrados no polioliol. Neste caso, o pico em $1050\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ está menos pronunciado que o apresentado no polioliol, e não apresenta o pico duplo, se assemelhando mais com o espectro do óleo de soja. Esse perfil pode ser atribuído pelo consumo das hidroxilas dos álcoois do polioliol para a formação do pré-polímero, não sendo, necessariamente um indicativo do seu material de origem. O pico observado em 856 cm^{-1} , por sua vez, se assemelha ao óleo de mamona.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DA CINÉTICA DE CURA

6.2.1.1. *Reação de polimerização*

A técnica TMOR foi utilizada para monitorar a evolução do índice de refração médio (N_0) ao longo do tempo de cura para cada uma das três razões NCO:OH (0,8 – excesso de polioliol, 1,0 – estequiométrico, e 1,2 – excesso de isocianato) estudadas, desde o tempo zero (assim que misturadas), até 72 horas

de cura, de acordo com a Figura 25a. A partir da curva obtida para a evolução de N_0 , foi obtida a primeira derivada em função do tempo (dN_0/dt) para o estudo da variação dimensional durante a polimerização, que pode ser relacionada a taxa de reação, de acordo com a Figura 25b. Com base na forma das curvas N_0 e dN_0/dt , o processo de cura pode ser dividido em três estágios que correspondem a taxas de reação distintas, identificados como estágios (I), (II) e (III).

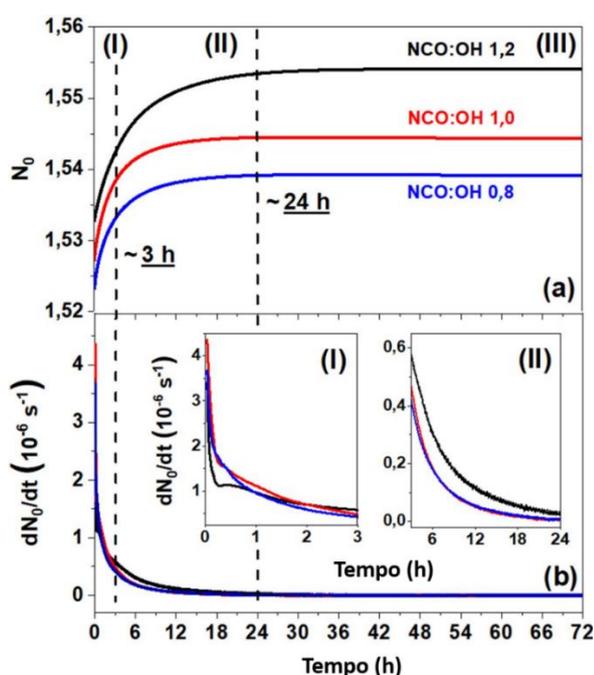


Figura 25: Dependência temporal do (a) índice de refração médio N_0 e (b) primeira derivada de N_0 do PU para as razões NCO:OH = 1,2 (linha preta), 1,0 (linha vermelha) e 0,8 (linha azul). Inserção: zoom no estágio (I) e (II) da primeira derivada de N_0 .

Pela Figura 25a, nas primeiras 24 horas de cura, estágio (I) e (II), é possível observar um aumento expressivo no índice de refração médio do adesivo para as três condições de NCO:OH utilizadas, até alcançar um platô no estágio (III). Esse aumento pode ser associado à reticulação ao longo da cura e densificação do material, devido ao encolhimento dimensional causado pelo aumento da densidade de reticulação^{111,134}. Além disso, o valor de N_0 é maior para razões de NCO:OH maiores, isto é, composições com maior quantidade de isocianato na composição. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento de grupos rígidos mais densos na molécula e possível aumento do grau de

reticulação do material. Após 24 horas de cura, o valor N_0 alcança um platô (III) se mantendo, aproximadamente, constante.

A primeira derivada das curvas N_0 em relação ao tempo (dN_0/dt), apresentado na Figura 25b, fornece informações sobre o encolhimento dimensional do material ao longo da cura, que pode ser relacionado à taxa de cura do material pelo aumento da cadeia polimérica e consequente aumento da densidade mássica. Durante o primeiro estágio (I), há um aumento quase linear no índice de refração médio N_0 , que é atribuído à alta variação dimensional (encolhimento) (dN_0/dt), i.e. aumento da densidade mássica, verificada para as primeiras horas de cura. Ao comparar as derivadas das três condições de PUs, nota-se que razões NCO:OH mais baixas, i.e., com mais hidroxilas na formulação, apresenta uma maior redução da variação dimensional (dN_0/dt) (Figura 25b, inserção do estágio I), ou seja, aumento da densidade mássica de maneira mais pronunciada. Esse comportamento pode estar associado à maior presença de isocianato disponíveis para reação, aumentando rapidamente o tamanho da cadeia polimérica em comparação com as condições de menor razão NCO:OH.

Ao se aproximar do estágio (II), de três até 24 horas de cura, dN_0/dt cai abruptamente, reduzindo de maneira mais gradual ao longo do tempo de cura. A redução na variação dimensional é uma interação de dois fatores: (1) a redução da concentração de reagentes devido ao seu consumo e (2) o aumento da viscosidade do material, dificultando a difusão das moléculas para reagir. Nesse segundo estágio, observa-se uma tendência contrária a observada no primeiro estágio: a amostra com maior razão NCO:OH (1,2) mostra um maior encolhimento dimensional, enquanto para amostras com menor razão NCO:OH o encolhimento se aproxima de zero mais rapidamente (Figura 25b, inserção do estágio II). Apenas com a análise TMOR, não é possível saber o que teria provocado tal mudança, este aspecto será discutido ao longo do trabalho.

Finalmente, o estágio (III) começa 24 horas após o início da reação. Neste estágio, o índice de refração N_0 atinge um platô constante e sua primeira derivada tende a zero. Embora os processos de reação de cura de materiais poliméricos sejam considerados infinitos, devido ao aumento da viscosidade do meio reduzindo consideravelmente a mobilidade das moléculas, em termos práticos, a é possível considerar a aproximação da variação dimensional à zero com o término da cura do adesivo. Assim, estes resultados indicam que a densidade

mássica do adesivo de PU não sofre alterações significativas após as 24 horas de cura, podendo ser aproximado para uma constante e, portanto, indicando o término do processo de polimerização prático nesta temperatura. É importante enfatizar que não afirmamos que todos os reagentes foram consumidos no final da reação de 72 horas de cura analisadas, mas devido ao aumento da viscosidade e menor concentração de reagentes, a variação dimensional se aproxima de zero o que indica que a densidade mássica não é alterada e assim a reação de polimerização prático chega ao fim.

6.2.1.2. Formação de grupos químicos

Após a caracterização dos reagentes precursores do adesivo de PU e do estudo do tempo de cura do adesivo por TMOR, realizou-se um estudo sistemático da formação e consumo dos grupos químicos ao longo do tempo de cura para cada uma das razões NCO:OH utilizadas (0,8, 1,0 e 1,2), pela técnica de FTIR-ATR. Para tanto, foram realizadas análises da mistura do poliuretano, desde o tempo zero de cura, isto é, assim que adicionados os reagentes, até 72 horas após a mistura. Na Figura 26, estão apresentados os resultados comparativos das curvas normalizadas de FTIR obtidas no tempo zero e após as 72 horas de cura para cada uma das condições de adesivo estudadas.

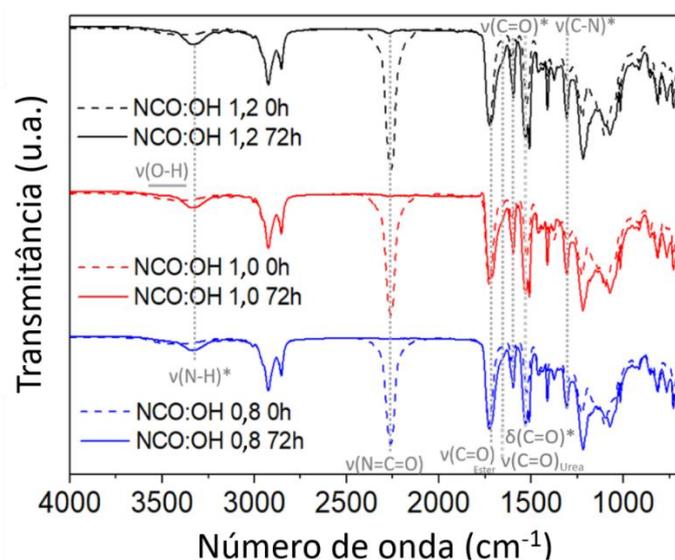


Figura 26: Espectros de FTIR do PU obtido a partir da razão NCO:OH 1,2, 1,0 e 0,8 assim que seus precursores de foram misturados (0h) e após 72 horas de cura.

A análise inicial da Figura 26, indica que os espectros obtidos para os PUs, no tempo de cura zero, consiste na combinação dos espectros do polioliol e do pré-polímero, apresentados e discutidos na seção 6.1.1. deste trabalho. A comparação individual de cada condição NCO:OH, no início e após 72 h de cura, evidencia uma variação da intensidade de alguns picos, principalmente dos picos relacionados com isocianato e hidroxila. A investigação da cinética de cura exige um maior aprofundamento na análise dos espectros, baseado na variação de intensidade dos picos relacionados aos grupos formados durante a cura, a qual é exposta a seguir.

Na região de maiores números de onda dos espectros relacionado ao tempo de cura zero, representados pelas linhas tracejadas na Figura 26, pode-se verificar a presença da larga banda característica de grupos hidroxila em 3450 cm^{-1} , originária do polioliol adicionado. A complexidade dos fatores envolvidos na formação desta banda, como tipos de hidroxilas e interações com grupos vizinhos, inviabiliza uma análise comparativa e quantitativa entre as diferentes relações NCO:OH. Para normalização dos espectros, porém somente entre as condições de mesma razão NCO:OH, foram utilizados os picos relacionados ao estiramento das ligações (CH) em 2925 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} relacionadas às cadeias alquílicas alifáticas. Na região central do espectro, ainda no tempo zero, verifica-se um pico de alta intensidade em 2258 cm^{-1} , atribuído aos grupos isocianato presentes no pré-polímero adicionado o qual, associado a banda relacionada às hidroxilas, pode ser utilizado no estudo da cinética de cura pela reação e formação do grupo uretano.

Para números de onda mais baixos, se encontram diversos picos e bandas, destacando-se os seguintes picos atribuídos:

- Estiramento das ligações (C=O) em 1725 cm^{-1} e (C–O–C) em 1100 cm^{-1} de grupos ésteres;
- Formação dos grupos uretano do adesivo, pelo estiramento das ligações (C=O) em 1600 cm^{-1} , deformação das ligações (N-H) em 1510 cm^{-1} e estiramento das ligações (C-N) em 1220 cm^{-1} ;
- Formação de ureia, pelo estiramento de ligações (C=O) em 1650 cm^{-1} ;

Após 72 horas de cura, espectros representados por linhas cheias na Figura 26, algumas mudanças gerais podem ser apontadas em relação aos grupos químicos presentes nos PUs. A mudança mais perceptível é a redução da

banda relacionada ao estiramento dos grupos hidroxila na faixa de $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ e do pico relacionado ao grupo isocianato em 2258 cm^{-1} , indicando o consumo desses grupos para a formação de outras ligações, como é esperado para a reação de polimerização do adesivo. Após as 72 horas de cura do material, há a formação de uma nova banda em 3330 cm^{-1} , associada ao estiramento de ligações (N-H) dos grupos uretano.

Ainda na Figura 26, nota-se que há o aumento na intensidade dos picos relacionados ao estiramento das ligações (N-H) em 1510 cm^{-1} , (C-N) em 1220 cm^{-1} e (C=O) em 1600 cm^{-1} associados à formação dos grupos uretano, indicando o processo de cura do adesivo. Na Figura 27, estão apresentados os valores de transmitância desses picos de acordo com o tempo de cura, para cada uma das condições de adesivo.

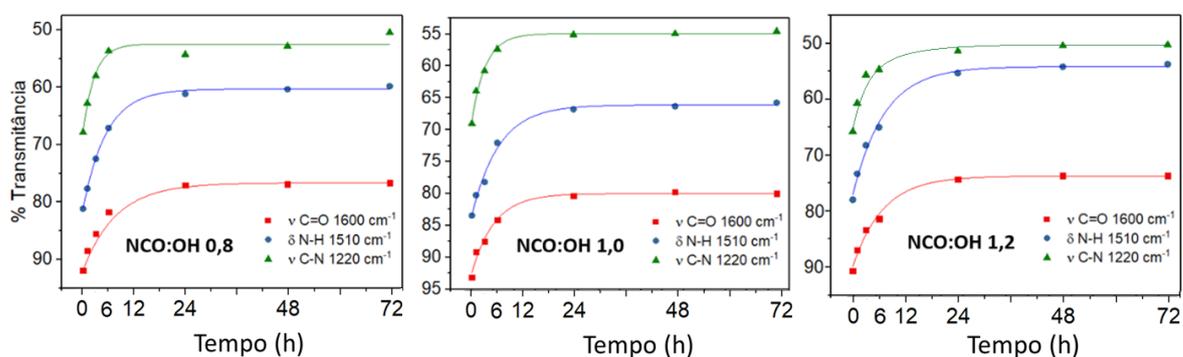


Figura 27: Transmitância da formação de ligações C=O (uretano), N-H e C-N observada pelos picos localizados em 1600 , 1510 e 1220 cm^{-1} , respectivamente, de acordo com o tempo de cura.

Como evidenciado pela Figura 27, a formação dos grupos uretano no adesivo ocorre com um perfil muito similar à evolução do índice de refração, crescendo de maneira mais expressiva durante as primeiras horas de cura e alcançando um platô após 24 horas de cura, independentemente da proporção NCO:OH do adesivo utilizada, corroborando com a discussão anterior. Assim, é possível inferir que a formação dos grupos uretano é reduzida ao longo do tempo de cura, o que pode estar relacionada ao consumo dos reagentes e ao aumento da cadeia polimérica que provoca a redução da difusão molecular e, conseqüentemente, reduz a velocidade de reação.

Na Figura 26 nota-se que o isocianato não é totalmente consumido após 72 horas, para razões NCO:OH maiores (excesso de NCO), pela presença do pico residual de isocianato em 2258 cm^{-1} . Conforme a razão NCO:OH diminui, isto é, para condições com excesso de hidroxilas, esse pico residual tende a desaparecer. O excesso dos grupos NCO pode promover reações com umidade, formando grupos ureia em 1650 cm^{-1} , podendo prejudicar a cura do adesivo pelo consumo dos grupos isocianato e formação de bolhas de CO_2 ^{47,51}. A Figura 28 mostra os espectros de FTIR ampliados, obtidos para os diferentes tempos de cura, a fim de avaliar o pico de carbonila em 1650 cm^{-1} , associado aos grupos ureia.

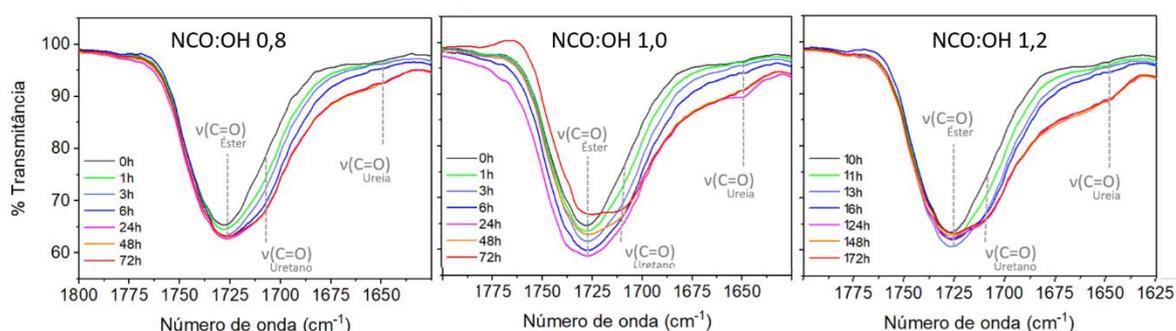


Figura 28: Espectros de FTIR da cinética de cura, com ampliação nos números de onda de $1800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, das diferentes razões NCO:OH (0,8, 1,0 e 1,2), assim que misturados (0h), após uma, três, e seis horas de cura e um, dois e três dias de cura.

Como pode ser observado na Figura 28, o pico relacionado à carbonila da ureia apresenta um aumento gradativo ao longo da cura, indicando que a formação da ureia ocorre durante todo o processo de cura. Além disso, a intensidade desse pico para adesivos com maior razão NCO:OH se mostra mais acentuada que as condições de adesivo com excesso de hidroxila. Além do pico de formação da ureia, a ampliação nesses números de onda também permite observar a formação de um pico de baixa intensidade em 1710 cm^{-1} .

Embora não seja possível comparar diretamente as curvas de FTIR dos adesivos obtidos para diferentes proporções, devido à ausência de picos constantes para a normalização entre as curvas, é possível comparar o valor da altura relativa entre os picos. Comparando os picos de formação de grupos uretano (1600 cm^{-1}) e ureia (1650 cm^{-1}), foi obtido o gráfico na Figura 29.

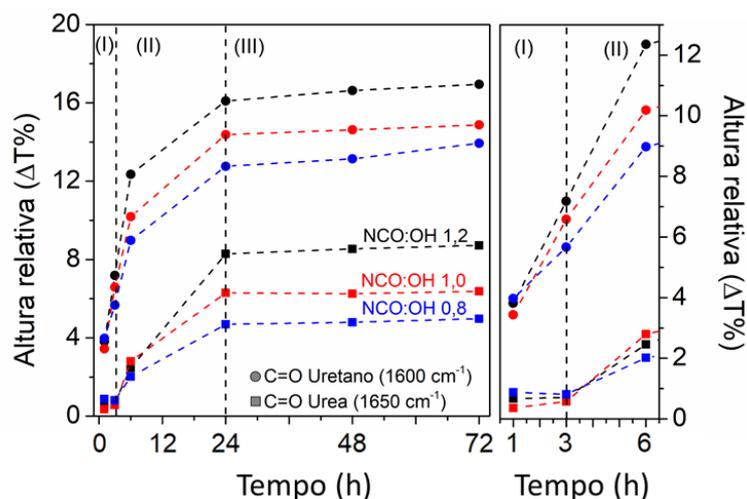


Figura 29: Evolução da altura relativa dos picos uretano e ureia dos espectros de FTIR obtidos para diferentes tempos de cura em relação ao tempo zero para os três estágios de cura identificados por TMOR. À direita, a amplificação no primeiro estágio (I).

Em posse dos resultados apresentados pela Figura 29, é possível correlacionar os resultados obtidos pelo FTIR e TMOR para explicar a evolução da molécula do adesivo de PU ao longo dos três estágios do processo de cura.

Durante a primeira etapa de polimerização (estágio I), nota-se que a formação dos grupos uretano se dá logo nas primeiras horas de síntese, enquanto a formação da ureia só se inicia de maneira pronunciada a partir do segundo estágio da síntese. Esse resultado implica em que o processo de cura começa principalmente com a reação entre os grupos NCO e as hidroxilas presentes no polioliol formando os grupos de uretano.

Após as primeiras três horas de reação, o segundo estágio do processo de cura é iniciado. No estágio (II), não apenas os grupos de uretano continuam a se formar, mas o pico de ureia começa a aumentar de maneira mais expressiva, diminuindo consideravelmente a variação dimensional, que se relaciona a polimerização da cadeia, observada no estágio (I), como evidenciado por dN_0/dt .

A formação de ureia pode afetar o índice de refração do adesivo, alterando a densidade mássica, pois aumenta a densidade de segmentos rígidos na molécula de poliuretano^{75,135}. Portanto, quanto mais ligações de ureia forem formadas, maior será o índice de refração N_0 . Como pode ser visto na Figura 29, a altura relativa do pico característico da ureia é maior para composições de PU com maior razão NCO:OH. Esse comportamento também explicaria por que a

estabilidade do índice de refração é mais demorada para composições com excesso de NCO, uma vez que o NCO residual ainda está reagindo, embora com uma variação dimensional muito mais baixa (tendendo a zero).

No último estágio (III), não há mudanças significativas na formação dos grupos, indicando que o processo de cura está praticamente terminado. Pode-se notar um ligeiro aumento em cada um dos picos analisados, o que é consistente com os resultados da TMOR, pois a reação de polimerização tende a zero, indicando que, embora em pequena quantidade, a reação ainda ocorra.

Também é interessante ressaltar que, para condições de maior razão NCO:OH, é observado uma maior quantidade tanto de grupos ureia formados quanto de grupos uretano, quando comparados às condições com menor razão NCO:OH. Esse resultado é esperado, uma vez que a condição com excesso de grupos isocianato (NCO:OH 1,2) favorece a reação com grupos hidroxila, já que possui mais grupos disponíveis para reagir com o polioliol e umidade.

A alta formação de ureia pode ser uma razão para a inversão de comportamento de encolhimento observada durante a análise por TMOR na qual: para o estágio (I), a amostra com razão NCO:OH 1,2 tem uma maior redução da variação dimensional em função do tempo, relacionado ao aumento mais pronunciado da densidade mássica da cadeia; para o estágio (II), a amostra com razão NCO:OH 1,2 apresenta menor redução da variação dimensional, indicando que o fim do aumento da densidade mássica, ou fim da reação de polimerização, é mais lento nessa condição.

Uma hipótese que poderia explicar este comportamento é de que durante o primeiro estágio (I), em que a formação de ureia não ocorre de maneira tão pronunciada, o aumento da densidade mássica da cadeia do PU ocorre pela formação dos grupos uretano. Assim, as condições com excesso de NCO terão um aumento de densidade mássica mais rápido (estágio I) devido à maior disponibilidade de grupos isocianato para reação com grupos hidroxila presentes no polioliol. No entanto, a partir do segundo estágio da cura (II), inicia-se a formação de grupos ureia, que também é favorecida pelo excesso de grupos NCO. A reação de formação de ureia, que aumenta a quantidade de grupos rígidos no polímero, associado ao aumento da densidade mássica do PU, dificulta a mobilidade das moléculas para reagir. Assim, a difusão dos reagentes é

dificultada, demandando mais tempo para que reajam e alterarem a densidade mássica do material até que a reação de cura termine.

6.2.2. Propriedades mecânicas do adesivo

As propriedades mecânicas do PU utilizado como adesivo foram avaliadas por ensaio uniaxial de tração, a fim de investigar suas variações de suas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade, tensão de ruptura em tração e máxima deformação. A Figura 30 mostra curvas representativas obtidas para o teste de tração, em função da deformação, obtidas para cada razão NCO:OH do adesivo. Os valores médios do módulo secante (E_{sec}) – calculado pela tangente da curva de tensão a 5% de deformação, tensão normal máxima (σ_{MAX}) e deformação máxima (Δ_{MAX}) foram calculados e são apresentados na Tabela 2.

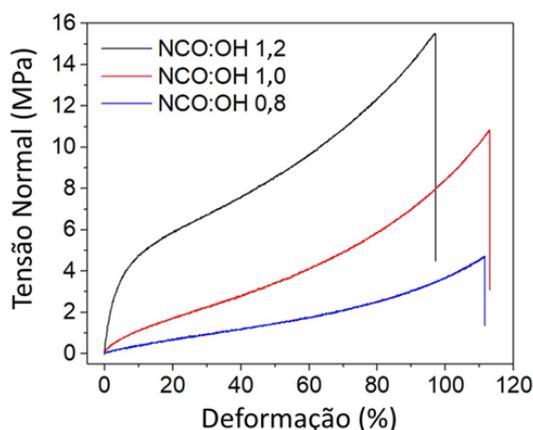


Figura 30: Curvas representativas tensão-deformação dos adesivos de PU, após a cura, obtida a partir de diferentes relações NCO: OH.

Tabela 2: Média do módulo secante (E_{sec}), tensão normal máxima (σ_{MAX}) e deformação máxima (Δ_{MAX}) para as diferentes razões NCO:OH de PU.

PU	E_{sec} (MPa)	T_{MAX} (MPa)	Δ_{MAX} (%)
NCO:OH 1,2	30,7 ± 4,2	15,3 ± 1,8	92,9 ± 7,4
NCO:OH 1,0	16,0 ± 3,2	10,2 ± 1,9	108,9 ± 10,3
NCO:OH 0,8	7,5 ± 1,6	4,5 ± 0,9	107,4 ± 11,1

Pela Figura 30 pode-se observar que a condição de PU obtido com excesso de isocianato (NCO:OH 1,2) resultou em um material com maior módulo

secante e maior σ_{MAX} , com uma região de comportamento elástico bem definido em pequenas deformações. Por outro lado, as condições com maior quantidade de grupos hidroxila apresentam maior deformação antes da ruptura. Esse comportamento pode ser atribuído ao alinhamento das moléculas de polioli responsáveis pela fase flexível do adesivo.

Como já foi discutido anteriormente, as composições de PU com maior razão NCO:OH resultam na formação de uma quantidade maior de grupos ureia durante a cura. A formação de ureia aumenta a densidade mássica da molécula do PU, uma vez que é resultado da reação entre dois grupos isocianato como representado na Figura 31, reduzindo a distância entre os segmentos rígidos conseqüentemente, aumentando sua rigidez ^{74,75}, comportamento convergente com os resultados de FTIR.

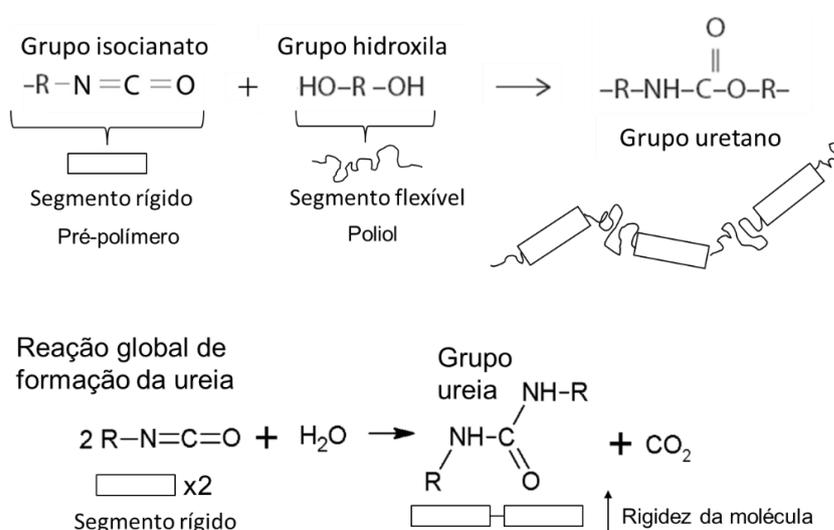


Figura 31: Figura representativa da densidade de segmentos rígidos em relação a formação de grupos uretano e grupos ureia na composição do poliuretano.

Assim, composições de PU contendo mais grupos NCO devem apresentar uma maior resistência ao *peeling* (arrancamento) em relação a composições com mais polioli na formulação, devido a maior resistência a tração e rigidez, sendo mais favorável para a aplicação.

6.3. CARACTERIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

6.3.1. Estrutura do alumínio

Os filmes de alumínio depositados sobre BOPP foram analisados quanto a sua estrutura e fase por DRX, a fim de verificar se houve alguma mudança com o tratamento térmico utilizado para envelhecimento da superfície. Os difratogramas obtidos para cada um dos substratos está apresentado na Figura 32.

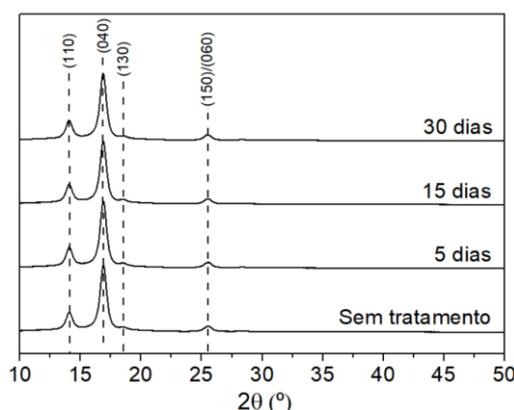


Figura 32: Difratograma de raios X dos filmes de alumínio depositado sobre BOPP sem tratamento, após 5, 15 e 30 dias de envelhecimento térmico a 60 °C. Os picos indexados com os respectivos planos estão relacionados à cristalinidade do BOPP ¹³⁶.

O difratograma apresentado na Figura 32 apresenta os picos de cristalinidade relacionados ao polipropileno biorientado (BOPP), no qual o alumínio encontra-se depositado. Não é possível identificar nenhum pico relacionado a cristalinidade do alumínio.

Há duas possíveis explicações para tanto. A primeira explicação está relacionada ao método de obtenção da camada de alumínio metalizada sobre o BOPP, por PVD. Essa técnica resulta em um filme fino, da ordem de 3 – 5 µm de espessura, o que limitaria o uso da técnica de DRX convencional, sendo necessário o uso de técnicas de baixo ângulo para caracterizar a superfície. Desta forma, a análise empregada estaria coletando informações apenas da camada abaixo do alumínio (BOPP), pois o feixe atravessa a camada de alumínio.

A segunda explicação tem como premissa a possibilidade de a camada de alumínio ser amorfa, como já foi apresentado na revisão bibliográfica deste trabalho ^{27,36}. Neste caso, mesmo que a camada de alumínio tenha sido detectada

pelo equipamento de DRX juntamente com o BOPP, por ser um material amorfo, o sinal gerado seria uma banda larga, e não picos definidos. Por ser fino o bastante para que a camada de BOPP tenha sido detectada, mesmo que o sinal do alumínio seja detectado, ele seria pouco intenso e seria interpretado como ruído.

6.3.2. Composição superficial

A composição superficial dos substratos de alumínio foi determinada utilizando medidas de XPS, obtendo informações sobre os primeiros nanômetros da superfície do material. Observando o espectro de XPS de varredura exploratória obtidos para as amostras de alumínio antes e após envelhecimento, Figura 33, podemos observar a presença de picos correspondentes às energias de ligações do C 1s, O 1s e Al 2p. A concentração atômica de cada um desses elementos foi obtida pela área dos picos das transições eletrônicas presentes no espectro, apresentadas na Tabela 3.

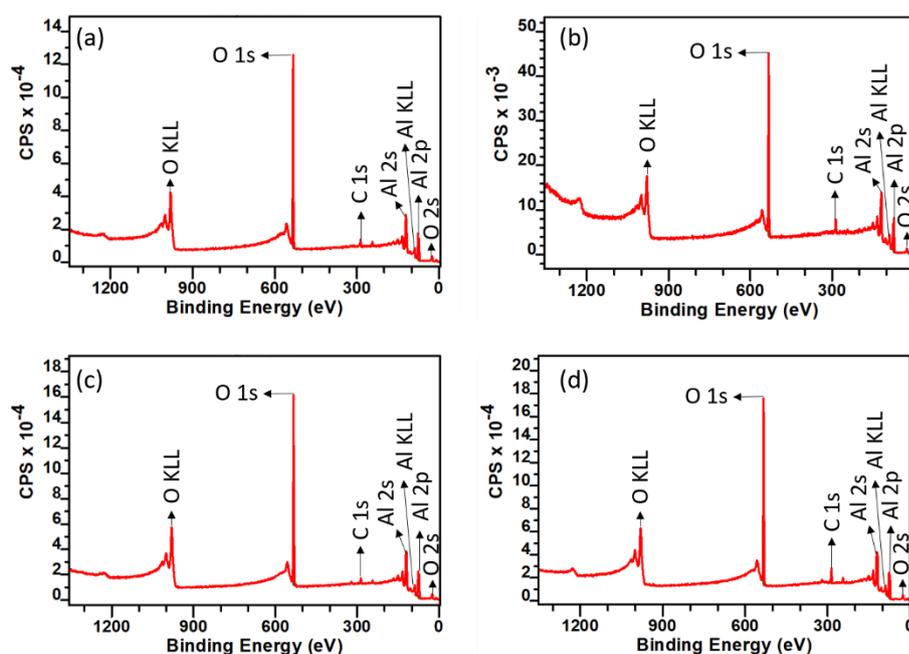


Figura 33: Espectro da varredura exploratória por XPS do substrato de alumínio (a) sem envelhecimento, após (b) 5 dias, (c) 15 dias e (d) 30 dias de envelhecimento. Os estados eletrônicos dos elementos estão relacionados aos picos de energia identificados no espectro.

Tabela 3: Composição superficial (% atômica) dos substratos de alumínio obtidos por XPS.

Elemento	Amostra/Envelhecimento			
	Sem trat.	5 dias	15 dias	30 dias
Al 2p	49,4	49,9	49,1	48,8
O 1s	46,4	46,3	47,3	47,2
C 1s	4,2	3,8	3,6	4,0

A presença de carbono na amostra pode ser atribuída a contaminações atmosféricas adsorvidas na superfície do alumínio antes da análise ¹³⁷. A presença de alumínio e oxigênio se deve a natureza do material investigado.

Durante a análise de XPS, também foram obtidos espectros de alta resolução das curvas de energia dos estados eletrônicos Al 2p e O 1s, com o objetivo de avaliar quantitativamente as mudanças químicas que ocorreram no alumínio com o envelhecimento da superfície, estes espectros são apresentados nas Figura 34 e Figura 35, respectivamente. A partir da deconvolução dessas curvas, realizada utilizando o Software Casa XPS, foi possível obter a composição superficial do material para cada condição.

Os picos de XPS relativos ao estado eletrônico Al 2p (Figura 34) foram deconvoluídos em três componentes. A primeira componente observada no espectro está relacionada à contribuição das ligações do alumínio metálico (com energia de ligação – BE = 72 – 74 eV), a segunda componente está relacionada ao óxido de alumínio (Al_2O_3), próximo de 76 eV, e a terceira está relacionada ao tri-hidróxido de alumínio ($Al[OH]_3$), com energia próxima a 77 eV ^{104,138}.

Analisando os espectros obtidos para os estados eletrônicos O 1s (Figura 35), também foram observados componentes relacionadas aos óxidos de alumínio encontrados anteriormente - Al_2O_3 (BE = 532,5 eV) and $Al(OH)_3$ (BE = 533,2 eV) ^{104,138}. Além dessas componentes, a deconvolução dos estados eletrônicos O 1s também revelaram a presença de um terceiro componente, relacionado a contaminação por carbono da superfície, como já mencionada durante a seção do procedimento experimental (aproximadamente 535 eV) ^{104,138}.

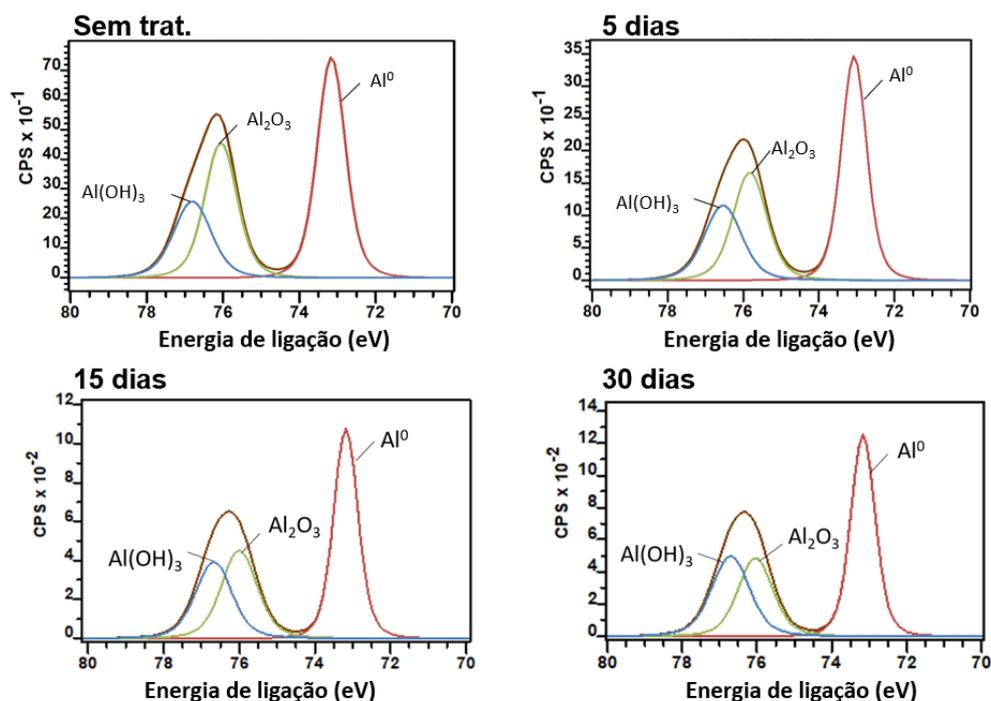


Figura 34: Picos deconvoluídos e normalizados do sinal Al 2p do substrato de alumínio sem envelhecimento, após 5 dias, 15 dias e 30 dias de envelhecimento, obtidos por XPS. Na figura estão identificadas os grupos químicos associadas a cada estado de oxidação.

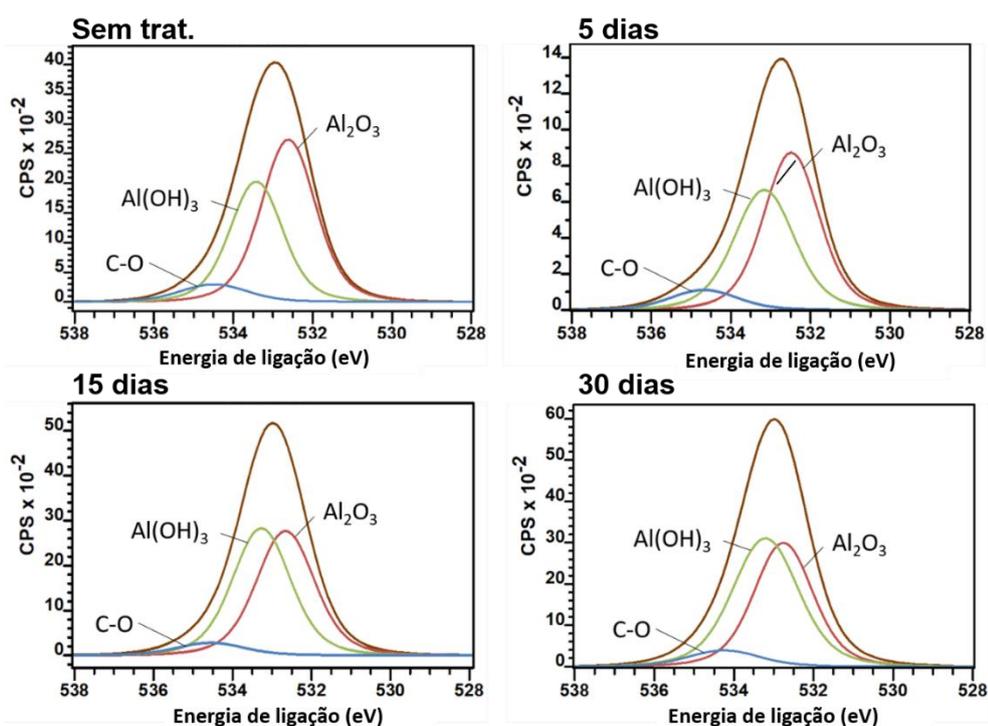


Figura 35: Picos deconvoluídos e normalizados do sinal O 1s do substrato de alumínio sem envelhecimento, após 5 dias, 15 dias e 30 dias de envelhecimento, obtidos por XPS. Na figura estão identificadas as moléculas associadas a cada estado de oxidação obtido.

Devido a presença do elemento contaminante (carbono) no espectro O 1s, os espectros de Al 2p foram escolhidos como base para o cálculo da concentração de cada um dos componentes que constituem a superfície do substrato de alumínio. Para tanto, foram utilizadas as áreas relativas dos picos apresentados, de maneira similar ao realizado para a porcentagem de composição atômica do material. Os resultados obtidos para cada amostra estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Concentração percentual das camadas de óxido/hidróxido de alumínio obtidas pelos espectros de XPS, a partir dos espectros de Al 2p.

Composição	Amostra/Envelhecimento			
	Sem Trat.	5 dias	15 dias	30 dias
Al	46,25	46,82	46,26	46,34
Al ₂ O ₃	32,52	30,09	25,93	24,02
Al(OH) ₃	21,23	23,09	27,82	29,64

Como é possível observar pelos resultados apresentados na Tabela 4, a quantidade de alumínio metálico nas amostras se mantém, praticamente, constante para todas as amostras. Esse resultado nos indica que a espessura da camada externa do alumínio, composta por óxido e hidróxido de alumínio, se mantém constante durante o tratamento térmico do substrato, variando apenas a sua composição.

Ainda na Tabela 4, podemos observar que o tratamento térmico utilizado nesse estudo resultou em redução percentual de Al₂O₃ na camada superficial do substrato, dando lugar ao Al(OH)₃, que apresentou aumento na mesma proporção. Esse resultado indica que a mudança da composição química da camada oxidada do alumínio ocorre pela transformação do óxido de alumínio em hidróxido ao longo do tempo, não pela oxidação do alumínio metálico sob a camada. A mudança na composição química superficial do alumínio se dá então pela hidratação da camada intermediária de Al₂O₃ ao longo do tempo de envelhecimento em temperatura.

A adesão por ligação química entre o PU e o alumínio pode ser favorecida pela presença de grupos OH na superfície do substrato, uma vez que a maior disponibilidade dos grupos hidroxila no alumínio promove a reação entre eles e os grupos isocianato do PU. Assim, espera-se que a adesão prática entre o alumínio e o PU aumente conforme o tempo de envelhecimento ^{40,65,101,106}.

6.3.3. Topografia de superfície

Os substratos de alumínio foram examinados utilizando AFM para verificar se o tratamento por envelhecimento térmico modificou a topografia de superfície do alumínio. A rugosidade da superfície (R_a) e a área real da superfície (S_A), i.e., levando em consideração a rugosidade da superfície, foram obtidas usando o software de análise SPM (Gwyddion), a partir de uma área projetada (P_A) de $100 \mu\text{m}^2$ para todas as amostras. A diferença entre S_A e P_A (área real versus área projetada) foi obtida usando a Equação 6, onde S_D é a diferença percentual entre as áreas real e projetada da amostra. As micrografias por AFM das superfícies de alumínio para todos os tempos de envelhecimento estão apresentadas na Figura 36. Os parâmetros morfológicos da superfície obtidos para cada condição de envelhecimento e a S_D calculada estão na Tabela 5.

$$S_D = \frac{S_A - P_A}{P_A} \quad (6)$$

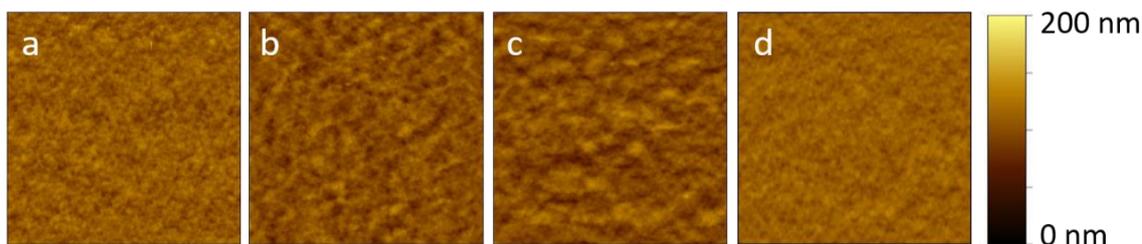


Figura 36: Imagem de AFM da superfície dos substratos de alumínio (a) sem tratamento, (b) tratado por 5 dias, (c) 15 dias e (d) 30 dias, para uma área de análise de $10 \times 10 \mu\text{m}$.

Irregularidades superficiais podem contribuir com a adesão entre as fases, através do mecanismo de intertravamento mecânico. O aumento significativo da rugosidade pode resultar em aumento da resistência mecânica da junção, porém de forma mais significativa quando a junção é submetida à condição de cisalhamento, condição não utilizada neste estudo. Outro fator importante, relacionado à topografia, é a razão entre área S_A e P_A , a qual é expressa pelo parâmetro S_D neste trabalho. Um aumento de S_D implica em uma maior área real e quanto maior a área real do substrato de alumínio, maior será a área da interface formada. Desta forma, haverá também um aumento na quantidade de sítios passíveis de reação (-OH) na superfície da camada de óxido.

Comparando as imagens de AFM apresentadas na Figura 36, observa-se uma ligeira alteração na topografia superficial. Essa tendência é crescente para todos os parâmetros, rugosidade e S_D , com o aumento dos tempos de envelhecimento (Tabela 5). A variação da rugosidade R_a em função do envelhecimento foi de 3,1 nm, o que poderia ser significativo se considerarmos que a rugosidade R_a aumentou de 6,5 para 9,6 nm.

No entanto, se considerarmos a mudança de S_A , que é relacionada a área superficial que entrará em contato com o adesivo, nota-se uma diferença de apenas 0,5%. Este resultado implica num aumento não significativo da área real em função do envelhecimento e como consequência permite negligenciar as modificações topográficas encontradas em possíveis variações de adesão prática. Assim, a morfologia da superfície não foi significativamente afetada durante o processo de envelhecimento e, portanto, não deve ser um parâmetro determinante para explicar outras diferenças relacionadas à adesão ou a outras propriedades.

Tabela 5: Rugosidade da superfície dos substratos de alumínio (R_a), área superficial real (S_A), e diferença da área superficial (S_D) para uma área projetada de 100,0 μm^2 .

Parâmetro	Amostra/Envelhecimento			
	Sem trat.	5 dias	15 dias	30 dias
R_a (nm)	6,5 \pm 0,1	7,03 \pm 0,4	8,8 \pm 0,5	9,6 \pm 0,2
S_A (μm^2)	100,9 \pm 0,5	101,0 \pm 0,7	101,2 \pm 0,9	101,4 \pm 0,3
S_D (%)	0,9 \pm 0,3	1,0 \pm 0,2	1,2 \pm 0,4	1,4 \pm 0,1

6.3.4. Energia superficial

Os ângulos de contato obtidos para cada substrato utilizando água deionizada e diiodometano estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Ângulo de contato obtido entre água e diiodometano em contato com os substratos de alumínio tratados e não tratado.

Líquido	Amostra/Envelhecimento			
	Sem trat.	5 dias	15 dias	30 dias
$\theta_{\text{Água}}$ ($^\circ$)	95,1 \pm 0,5	84,3 \pm 0,9	77,6 \pm 0,3	74,9 \pm 0,5
$\theta_{\text{Diiodometano}}$ ($^\circ$)	59,4 \pm 0,5	54,3 \pm 0,6	47,0 \pm 0,6	45,9 \pm 0,3

Os valores de ângulos de contato das superfícies de alumínio diminuíram significativamente com o aumento do tempo de envelhecimento para ambos os líquidos, indicando maior molhabilidade da superfície.

As energias de superfície de alumínio (Tabela 7) foram calculadas combinando a aproximação geométrica de Fowkes e a equação de Young como descrito na seção 3.2.2.4. Observou-se um aumento de 17,7% para a componente dispersiva da energia da superfície do substrato após o envelhecimento durante 30 dias. Enquanto isso, a componente polar aumentou 63,0%. Estes resultados mostraram que a contribuição por interação polar na superfície do alumínio tornou-se maior para tempos de envelhecimento mais longos. Como resultado do aumento de ambas as componentes da energia da superfície de alumínio, a energia de superfície total aumentou com tempos de envelhecimento mais longos, de 34,9 mN/m para 48,6 mN/m. Esse resultado está relacionado à molhabilidade superficial, em que um maior valor de energia superficial corresponde a uma maior atração entre os líquidos e a superfície de alumínio.

Tabela 7: Energia superficial calculada para os substratos de alumínio envelhecidos.

Energia superficial	Amostra/Envelhecimento			
	Sem trat.	5 dias	15 dias	30 dias
γ_s (mN/m)	34,9 ± 0,8	41,2 ± 1,1	46,9 ± 0,6	48,6 ± 0,7
γ_s^p (mN/m)	4,1 ± 0,4	7,9 ± 0,6	10,1 ± 0,2	11,2 ± 0,5
γ_s^d (mN/m)	30,8 ± 0,6	33,3 ± 0,7	36,8 ± 0,7	37,4 ± 0,2

O aumento da contribuição polar pode ser consequência do aumento da camada de $Al(OH)_3$, observada nas análises de XPS. Isto ocorre porque o aumento na quantidade dos grupos hidroxila na superfície do material também aumenta a sua hidrofiliabilidade, favorecendo a adesão por adsorção física^{7,139}.

6.4. CARACTERIZAÇÃO DO LAMINADO

6.4.1. Composição da Interface PU/Al

A composição do adesivo de poliuretano em função da proximidade com a superfície do alumínio foi caracterizada utilizando a técnica de ToF-SIMS, com o propósito de identificar possíveis ligações químicas que se formam na interface. Embora alguns trabalhos na literatura já tenham reportado estudos sobre a

interface formada entre compostos de isocianato e alumínio^{40,63,67}, os estudos não foram realizados em aplicações de materiais industriais ou com a presença de polióis. Assim, é possível que, devido à presença dos grupos hidroxila dos polióis, a reação entre os grupos isocianato com as hidroxilas da camada oxidada do alumínio ocorra em uma menor taxa ou seja impedida.

Para o estudo desta etapa do trabalho foram adquiridos espectros de massa de fragmentos de íons positivos e negativos gerados pela superfície de filmes finos de PU sobre alumínio. Os espectros obtidos para cada um estão apresentados nas Figura 37 e Figura 38, respectivamente, nas quais estão indexados alguns dos fragmentos iônicos identificados.

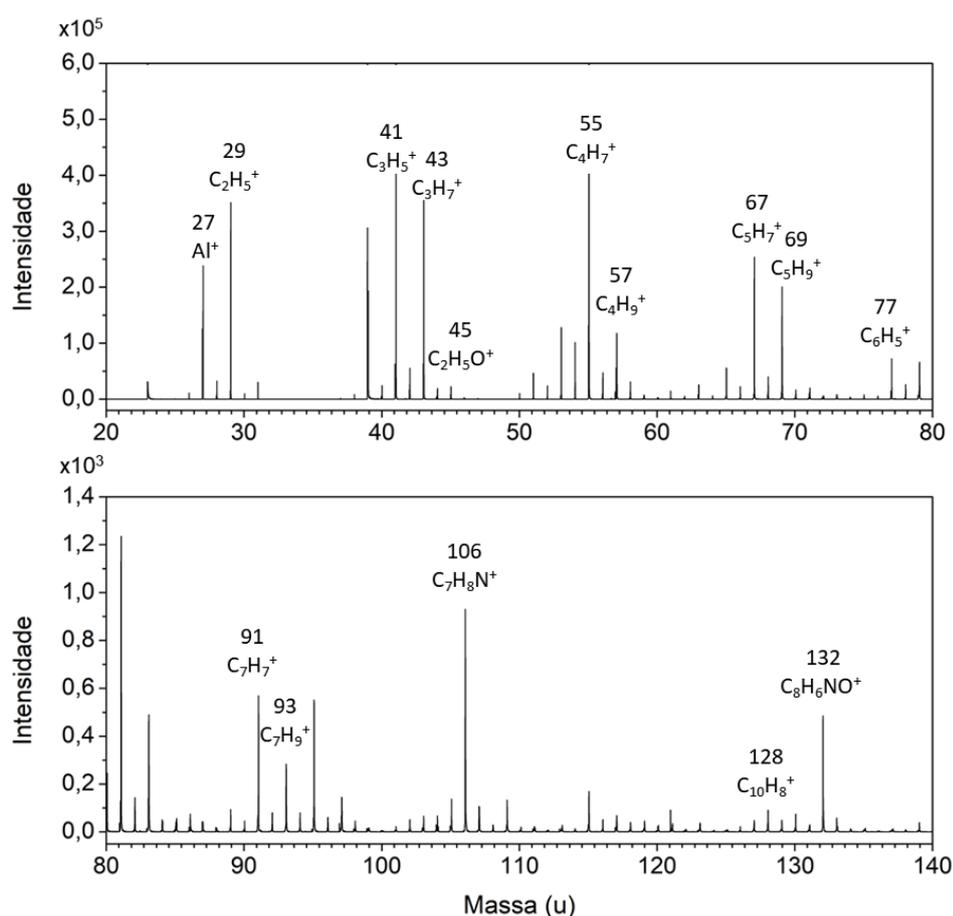


Figura 37: Espectro de massa (20–140 u) dos íons positivos detectados pela técnica de ToF-SIMS para a condição de adesivo de PU utilizando razão NCO:OH = 0,8. No gráfico, estão indexados alguns dos íons identificados no intervalo selecionado.

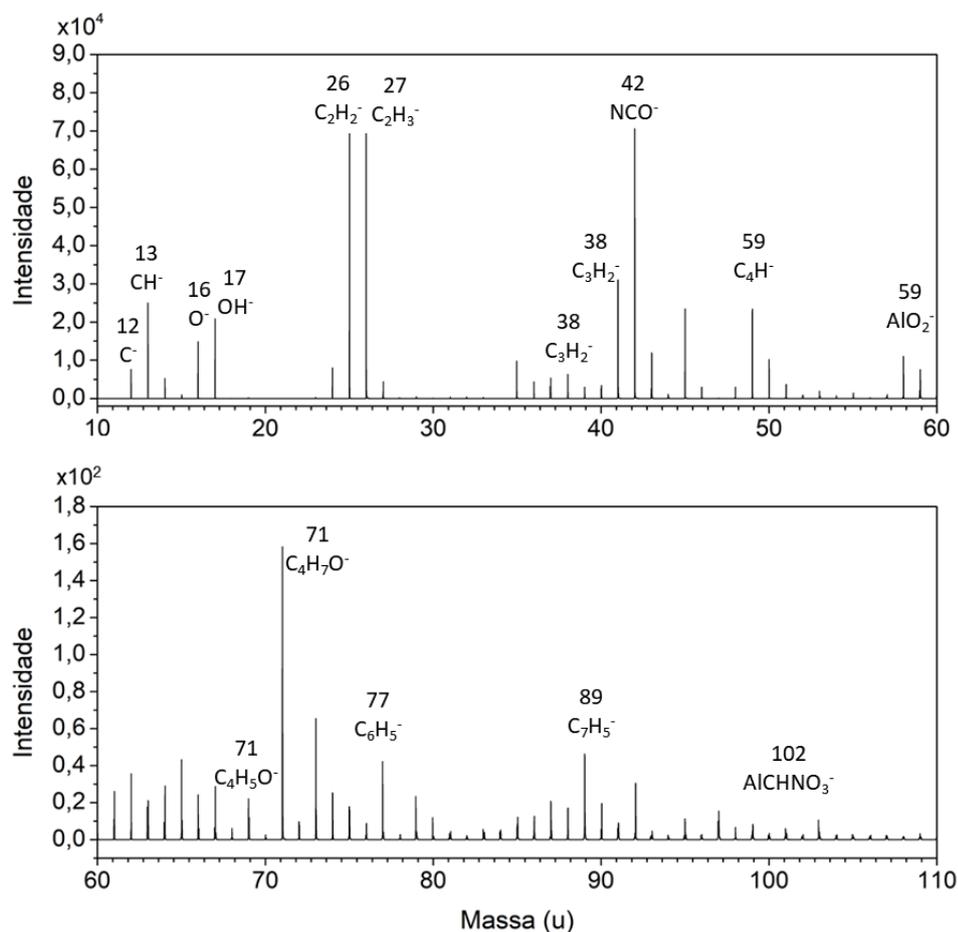


Figura 38: Espectro de massa (20–140 u) dos íons negativos detectados pela técnica de ToF-SIMS para a condição de adesivo de PU utilizando razão NCO:OH = 0,8. No gráfico, estão indexados alguns dos íons identificados no intervalo selecionado.

Embora a aquisição dos espectros de ToF-SIMS tenha sido realizada para massas de 1 – 800 u, nas Figuras 37 e 38 os espectros são apresentados apenas até 140 e 110 u, respectivamente. A escolha desses intervalos de menor massa se deu, pois, a identificação dos fragmentos de íons gerados pela superfície analisada não é trivial. Quanto maior for a massa do fragmento analisado, maior será a possibilidade de combinações atômicas que o compõem e maior será o erro associado à sua calibração. A análise de ToF-SIMS é realizada para alguns nanômetros de espessura da superfície do material. Assim, a presença de íons do substrato, tais como Al⁺ e AlO₂⁻ indicam que o filme fino obtido possui apenas alguns nanômetros de espessura, permitindo que a técnica detecte os íons do substrato.

Desta forma, a análise da composição do adesivo em relação à proximidade com a interface foi realizada a partir do estudo dos fragmentos de íons positivos Al^+ , C_2H_3^+ (ambos com $m \approx 27$ u), $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$ ($m \approx 106$ u) e dos fragmentos de íons negativos NCO^- ($m \approx 42$ u), AlO_2^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (ambos com $m \approx 59$ u) e Al_2O_3^- , AlCHNO_3^- , $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}^-$, C_8H_6^- (localizados em $m \approx 102$ u) ^{67,103,104}. Os picos relacionados a cada um dos intervalos estão representados na Figura 39.

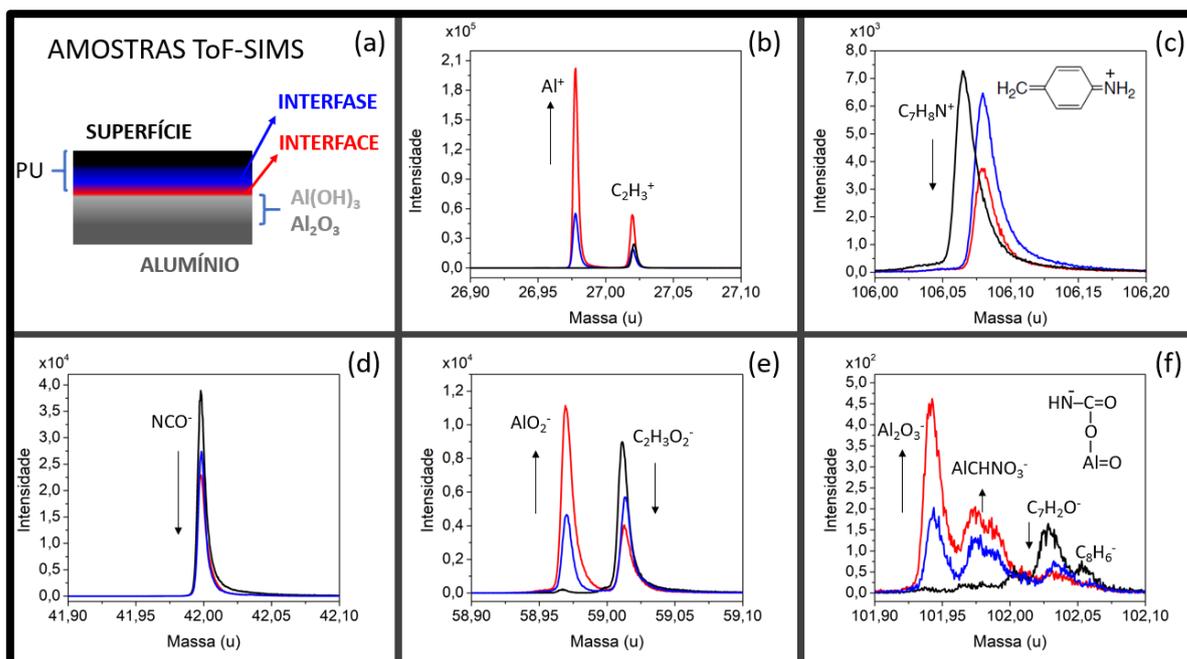


Figura 39: (a) Representação da análise da amostra realizada durante a caracterização por ToF-SIMS, o material analisado foi o adesivo de PU. Nos espectros de massa, as curvas em preto representam a composição da superfície do PU, em azul representam a composição da interfase e em vermelho da interface. (b) e (c) Espectros obtidos para os fragmentos de íons positivos escolhidos para o estudo, em massa = 27 e 106 u para $\text{NCO}:\text{OH}$ 0,8. (d), (e) e (f) Espectros obtidos para os fragmentos de íons negativos escolhidos para o estudo, em massa = 42 e 59 e 102 u para $\text{NCO}:\text{OH}$ 0,8.

Analisando a evolução da intensidade dos fragmentos de íons apresentados na Figura 39, é possível observar algumas tendências. Quando a análise se afasta da interface nos aproximando da análise do PU macroscópico, i.e. da superfície do adesivo (em preto), fragmentos de íons relacionados à composição da cadeia polimérica tem maior intensidade, como é o caso dos fragmentos C_2H_3^+ , $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$, NCO^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}^-$, C_8H_6^- , relacionados aos

fragmentos derivados do adesivo de PU advindos do pré-polímero, do polioliol e do produto de sua reação. Nessa condição, a maior parte dos íons relacionados a superfície de alumínio (Al) não são perceptíveis, indicando que a espessura de PU é alta o suficiente para que a análise seja majoritariamente da composição do adesivo macroscópico. A análise da interfase do adesivo por sua vez apresenta uma composição intermediária à obtida para a interface e superfície do material.

No entanto, ao nos aproximarmos da interface do adesivo com o substrato, maior a intensidade de fragmentos de íons relacionados com a superfície oxidada do alumínio, como Al^+ , AlO_2^- e $Al_2O_3^-$ e menor a intensidade dos fragmentos relacionados à composição exclusiva do adesivo. Além disso, começa a se tornar mais evidente um fragmento de íon distinto em 102 u, composto por átomos presentes tanto na composição do substrato, quando na composição do adesivo, como discutido a seguir.

Como foi brevemente apresentado na revisão bibliográfica deste trabalho, Shimizu ⁶³ estudou a interação entre um MDI polimérico com uma superfície de alumínio, tendo observado a aparição do mesmo pico negativo próximo a 102 u. Ela propôs que os grupos isocianato do MDI reagem com as hidroxilas do alumínio oxidado, formando a ligação $AlCHNO_3^-$, apresentada na Figura 39f. A proposta dessa reação está de acordo com outros trabalhos já repostados que estudam a interação de MDI em superfícies metálicas, incluindo o alumínio ^{40,73,74}.

Como este estudo também apresentou um pico na mesma região em 102 u atribuída ao fragmento $AlCHNO_3^-$, próximo a interface PU/Al, para todas as condições de adesivo, é possível inferir que a ligação covalente entre o adesivo de PU e o substrato de alumínio é formada para todas as razões NCO:OH estudadas. Este resultado indica que a teoria de adesão fundamental por ligação química desempenha um papel importante na adesão entre esses materiais.

Embora as Figura 39 só tenham apresentado os espectros obtidos para a razão NCO:OH 0,8, todas as outras razões estudadas apresentaram os mesmos fragmentos de íons e tendências discutidas anteriormente, alterando apenas o valor de intensidade entre si. Embora a técnica de ToF-SIMS possa ser utilizada para análises quantitativas, devido a utilização de materiais comerciais tecnológicos, o nível de precisão para tal análise comparativa é questionável, sendo apenas possível a avaliação da composição em função da proximidade

com a interface de acordo com a presença dos fragmentos de íons do substrato de alumínio, como discutido anteriormente.

6.4.2. Adesão prática

Os valores de resistência ao *peeling* dos laminados obtidos para cada condição estão mostrados na Tabela 8. Podemos observar que, para todas as condições de adesivo, houve uma redução da resistência ao arrancamento dos laminados com o aumento do tempo de envelhecimento.

Tabela 8: Resistência ao arrancamento dos filmes laminados de Al/PEBD utilizando adesivos de PU obtidos a partir de diferentes proporções mássicas.

	Razão NCO:OH	Amostra/Envelhecimento			
		Sem trat.	5 dias	15 dias	30 dias
Resistência	1,2	80,6 ± 3,6	61,3 ± 4,9	37,3 ± 3,2	20,8 ± 1,6
média ao	1,0	80,1 ± 5,5	60,0 ± 1,1	50,3 ± 4,0	39,7 ± 2,4
<i>peeling</i> (N/m)	0,8	55,7 ± 2,2	51,8 ± 0,9	49,1 ± 1,3	45,4 ± 3,1

Ainda com base nos valores de resistência ao *peeling* apresentados na Tabela 8, é possível observar que os adesivos com uma relação NCO:OH maior (1,2) exibiram uma resistência ao arrancamento de 80,6 N/m para a amostra não envelhecida, que diminuiu em até 74% após o envelhecimento por 30 dias. Já os laminados sem envelhecimento obtidos utilizando a condição intermediária de NCO:OH (1,0) apresentaram resistência ao arrancamento de 80,1 N/m, diminuindo em 50% após o envelhecimento durante 30 dias. Enquanto isso, a amostra sem envelhecimento obtida a partir da condição com excesso de hidroxila (0,8) apresentou uma resistência ao arrancamento de 55,7 N/m, que diminuiu apenas 18% após 30 dias de envelhecimento.

6.4.3. Mecanismo de falha

Após os testes mecânicos, o material delaminado apresentou visualmente a presença de alumínio na superfície referente ao filme de PEBD, evidenciado pela coloração prateada sobre o PEBD inicialmente transparente, como apresentado na Figura 40. A presença visual de alumínio em ambas as superfícies dos filmes de PEBD e do BOPP/Al indicam, inicialmente, uma falha coesiva do alumínio. A presença de áreas transparentes em meio à camada

prateada sobre os filmes de PEBD pode indicar uma falha mecânica mista, ou simplesmente a presença de falhas durante o espalhamento do adesivo e processo de laminação do material, sendo necessário um estudo mais detalhado do delaminado.

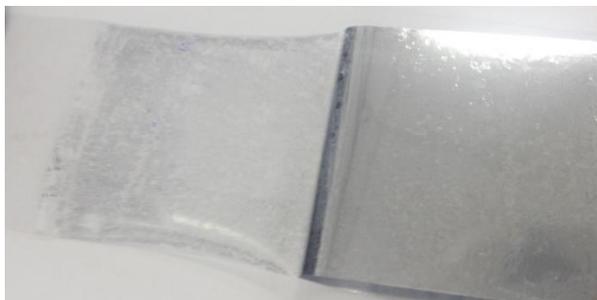


Figura 40: Fotografia das superfícies dos filmes de PEBD (à esquerda) e do filme de BOPP metalizado com alumínio (à direita) após a etapa de delaminação.

Ambas as superfícies das amostras delaminadas (lado do BOPP/Al e do PEBD) foram analisadas usando FTIR para identificar o tipo de falha que ocorreu na interface. Os resultados de FTIR para a camada de BOPP delaminado estão apresentados na Figura 41 enquanto os dados correspondentes à camada de PEBD são apresentados na Figura 42.

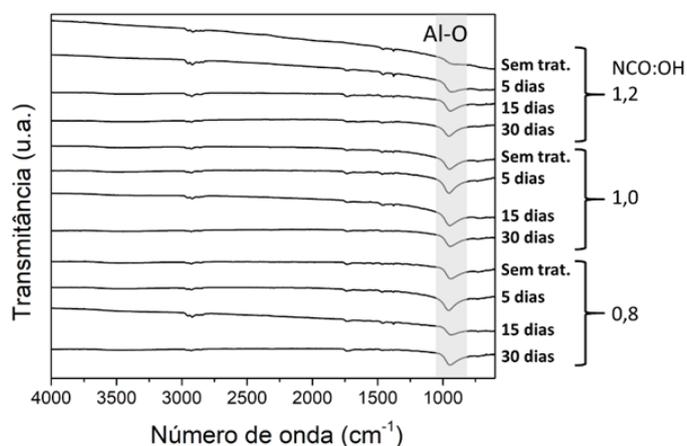


Figura 41: Espectro de FTIR da superfície de cada uma das condições dos delaminados (lado do filme de alumínio) após o teste mecânico.

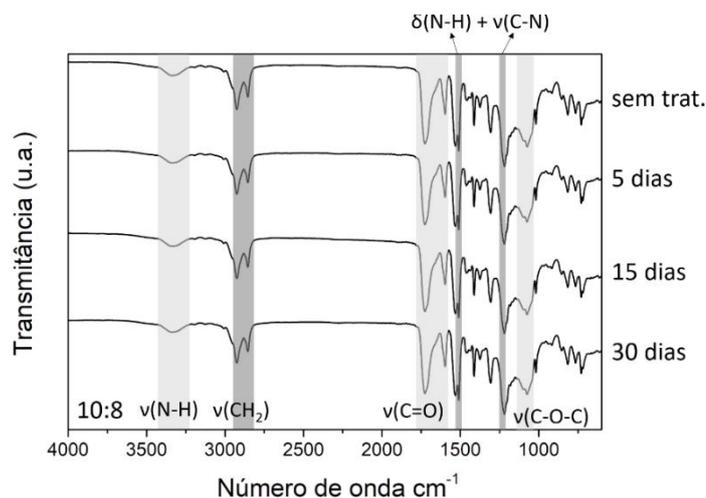


Figura 42: Espectro de FTIR da superfície dos delaminados (lado do filme de PEBD) após o teste mecânico para a condição de adesivo estequiométrica (NCO:OH 1,0). O mesmo padrão de espectro foi observado para todas as outras condições de adesivos estudadas.

Analisando os espectros apresentados na Figura 41, observa-se que todas as amostras de alumínio delaminado apenas uma pequena banda, localizada em $950-1000\text{ cm}^{-1}$, apresentou intensidade significativa, relacionada à ligações Al–O¹⁴⁰. Como nenhum outro pico relevante foi observado na superfície de alumínio, pode-se afirmar que não houve falha coesiva do adesivo nos laminados, uma vez que não foi observado qualquer pico referente ao PU residual na superfície de alumínio. Pelos gráficos da Figura 42, podemos observar a presença de picos de PU bem definidos nos espectros para as camadas de PEBD em 1630 cm^{-1} e 1535 cm^{-1} , que foram atribuídos aos grupos do PU C=O e C–N¹³¹. Este resultado sugere que houve uma boa adesão entre o PU e o filme de PEBD.

A ausência de PU sobre o filme de alumínio delaminado e sua presença na camada de PEBD pode indicar que houve falha de substrato (camada de Al)⁸⁴. No entanto, não é possível confirmar a falha de forma precisa com base apenas em espectros de FTIR, porque a presença de alumínio sobre o adesivo não é facilmente identificada utilizando FTIR, uma vez que os picos de PU podem sobrepor o sinal de alumínio. Para esclarecer qual o tipo de falha ocorreu, foi realizada a análise de MEV-EDX das amostras de PEBD delaminadas em relação à presença de alumínio. A técnica MEV-EDX fornece as composições das superfícies dos filmes de PEBD delaminados (Tabela 9) e, ainda, uma visão mais detalhada da superfície analisada, conforme apresentado na Figura 43.

Tabela 9: Composição atômica obtido por EDX da superfície do filme de PEBD após a delaminação.

Amostra	Al/BOPP	% Atômica			
		C	N	O	Al
PEBD+PU (NCO:OH 1,2)	Sem trat.	93,43	1,90	3,82	0,84
	5 dias	93,62	2,18	3,48	0,72
	15 dias	92,76	2,89	3,82	0,53
	30 dias	91,29	3,93	4,68	0,10
PEBD+PU (NCO:OH 1,0)	Sem trat.	91,81	3,71	4,32	0,16
	5 dias	95,21	1,58	3,06	0,16
	15 dias	93,37	2,35	3,38	0,90
	30 dias	95,01	1,35	3,46	0,19
PEBD+PU (NCO:OH 0,8)	Sem trat.	91,70	3,24	4,95	0,10
	5 dias	94,21	1,03	4,44	0,32
	15 dias	92,80	2,33	3,82	1,06
	30 dias	92,18	3,26	4,45	0,11

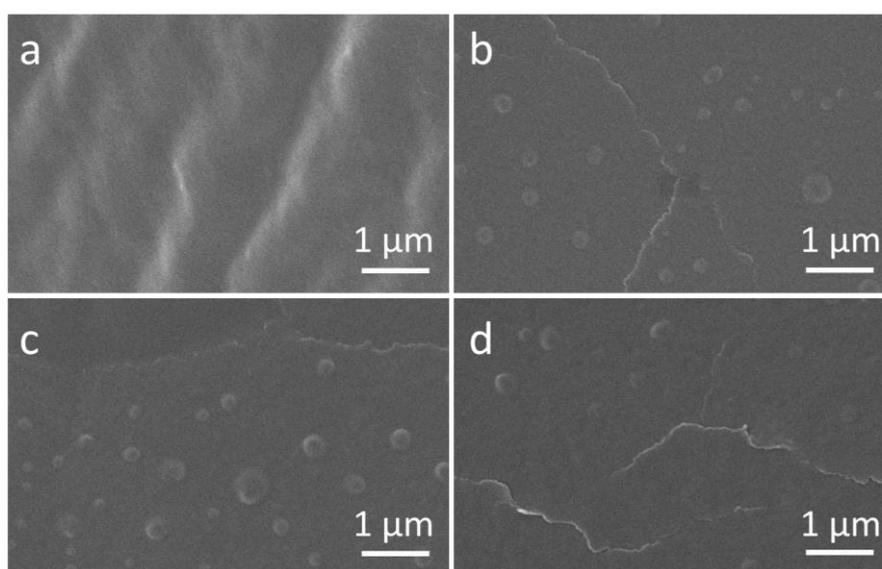


Figura 43: Imagem de MEV da superfície dos filmes poliméricos utilizados no laminado: (a) superfície do filme de PEBD antes da delaminação; (b) superfície do alumínio sobre o filme de BOPP antes da delaminação; (c) superfície do filme de PEBD após a delaminação; (d) superfície do BOPP/Al após a delaminação.

A partir dos resultados da Tabela 9, é possível confirmar a presença de alumínio para todas as condições estudadas. Assim, os resultados de EDX revelaram alumínio residual sobre PU presente na superfície do PEBD após a delaminação. Devido à presença de alumínio em ambas as superfícies após os

testes mecânicos, a fratura da camada de alumínio foi confirmada. Esses resultados são apoiados pelas imagens de MEV apresentadas na Figura 43, em que é possível observar o mesmo aspecto visual do alumínio em ambos os filmes poliméricos do delaminado. Assim, a falha do laminado que ocorreu foi coesiva no substrato, como representado na Figura 44. Esse resultado indica que ocorreu o enfraquecimento da superfície de alumínio com o aumento da camada de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e redução da camada de Al_2O_3 , embora estudos mais detalhados sobre este efeito não tenham sido conduzidos neste trabalho.

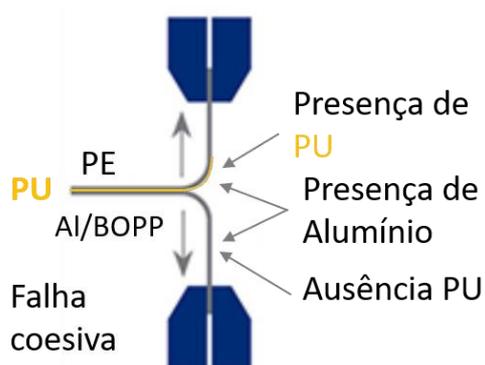


Figura 44: Representação da falha coesiva da superfície de alumínio durante o teste mecânico de arrancamento (T-peel).

6.4.4. Hipóteses de adesão

De forma geral, os resultados revelaram dados importantes sobre as propriedades e comportamentos dos materiais utilizados, bem como a influência desses parâmetros na adesão prática e fundamental entre PU e Al. As análises de TMOR e FTIR corroboraram com a elucidação da cinética de cura e permitiram acessar informações sobre a variação dimensional do adesivo durante a cura, bem como sobre a formação dos grupos uretano e ureia nas três fases encontradas neste processo. O estudo da cinética de formação de ureia permitiu a compreensão da influência do excesso de diisocianato nas propriedades mecânicas dos adesivos PU, principalmente no surgimento de uma região de elevado módulo de elasticidade, com comportamento linear em pequenas deformações, para a condição com excesso de MDI.

As análises de XPS indicaram o desenvolvimento de uma fase externa (superficial) rica em hidróxido de alumínio, como consequência do

envelhecimento, fator favorável a formação de ligações químicas entre o PU e a camada externa do Al. A condição favorável para a adesão foi confirmada pela medição do ângulo de contato e cálculo da energia superficial, através da qual foi possível verificar o aumento da energia superficial e molhabilidade para as superfícies envelhecidas, ou seja, com maior densidade de hidróxidos na superfície. As micrografias de AFM revelaram um aumento absoluto na rugosidade nanométrica das superfícies de alumínio, porém este aumento não impactou de forma significativa na variação da área real aderida, ou seja, a variação topografia não deve afetar de forma significativa na adesão prática do sistema. Os resultados de ToF-SIMS comprovaram a formação de ligações covalentes entre o adesivo e o alumínio. Por fim, os ensaios de peeling evidenciaram a influência da combinação desses comportamentos na adesão prática do sistema, bem como a falha coesiva da camada de alumínio.

Uma vez apresentadas e discutidas essas caracterizações, e para melhor ilustrar a sinergia desses comportamentos e sua influência na adesão prática foi obtido o gráfico da relação entre a resistência ao arrancamento dos laminados obtidos em cada uma das condições estudadas e a concentração de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e Al_2O_3 nos substratos envelhecidos, de acordo com a Figura 45.

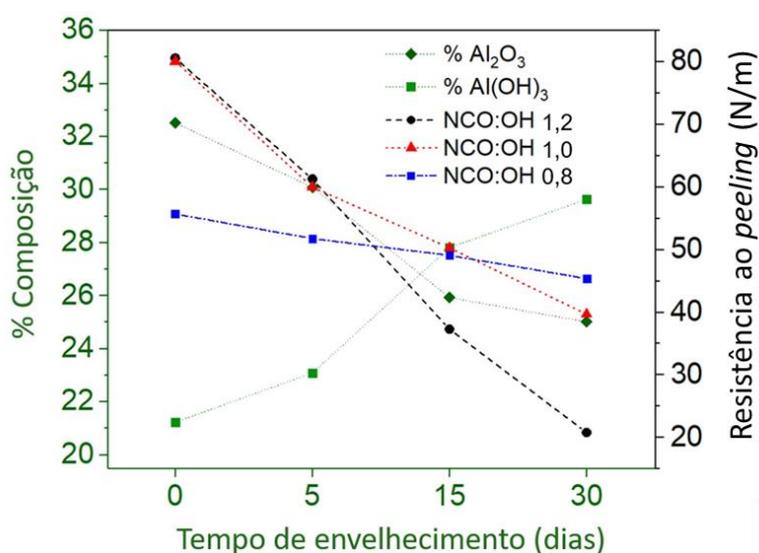


Figura 45: Relação entre a redução da camada de Al_2O_3 , aumento da camada de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e a redução da resistência ao arrancamento para cada condição de adesivo.

A Figura 45 permite observar que para todas as condições de adesivo PU, houve uma queda na resistência ao *peeling*, adesão prática, com o aumento do tempo de envelhecimento da superfície de alumínio, juntamente com a redução da camada de Al_2O_3 e aumento da camada de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Assumindo uma relação linear entre a resistência ao *peeling* e tempo de envelhecimento do Al, nota-se que há uma redução na inclinação da reta em função da redução da relação NCO:OH do adesivo. Esse comportamento indica que há uma variação menor da adesão prática do laminado para condições com excesso de polioliol, enquanto a condição com excesso de isocianato mostra uma queda mais pronunciada na adesão prática com o envelhecimento do substrato.

Assim, para menores tempos de envelhecimento, nas condições em que há maior quantidade de grupos NCO (NCO:OH = 1,2 e 1,0) presentes na composição do adesivo, a resistência ao arrancamento do laminado é maior do que quando esses grupos estão em menor quantidade (NCO:OH = 0,8), reforçando que a adesão entre o adesivo e o alumínio é favorecida pela presença de grupos NCO.

Esse comportamento pode estar relacionado à formação de ligações covalentes entre as hidroxilas da camada oxidada do alumínio e os grupos isocianato do adesivo de poliuretano, evidenciadas pela análise de ToF-SIMS. Quanto mais grupos NCO presentes na formulação do adesivo (maior NCO:OH), maior será a formação de ligações covalentes entre o PU e substrato, aumentando a resistência ao arrancamento do laminado para essas condições de adesivo. Por outro lado, nota-se que existe um ponto de inversão, em que uma maior quantidade de grupos NCO no adesivo resulta em uma menor resistência mecânica ao arrancamento do laminado flexível.

Para maiores tempos de envelhecimento, isto é redução da camada de Al_2O_3 e aumento da camada de $\text{Al}(\text{OH})_3$, o excesso de grupos isocianato na formulação do adesivo resulta em uma menor resistência ao arrancamento do laminado flexível. Uma possível explicação para esse comportamento está relacionada à formação de grupos ureia durante a cura do adesivo e adsorção de moléculas de água na superfície do alumínio.

Os substratos de alumínio envelhecidos apresentam uma maior quantidade de moléculas $\text{Al}(\text{OH})_3$ constituindo a camada mais externa do filme metalizado, apresentando ainda maiores valores energia superficial e molhabilidade com o tempo de envelhecimento, como já discutido durante a caracterização do

substrato de alumínio. Esses fatores promovem a adsorção de moléculas de água (H_2O) na superfície do alumínio para condição de maior tempo de envelhecimento, promovendo a formação de grupos ureia na interface com o adesivo em detrimento da formação de ligações covalentes ou mesmo grupos uretano, principalmente para formulações de adesivo com maior concentração de grupos NCO na formulação. Trabalhos recentes mostram que a adesão entre PU e Al através da formação de grupos ureia é instável ^{73,74}. Na Figura 46 está apresentado um esquema ilustrativo das possíveis reações de formação do adesivo em relação à superfície de alumínio na qual é depositado.

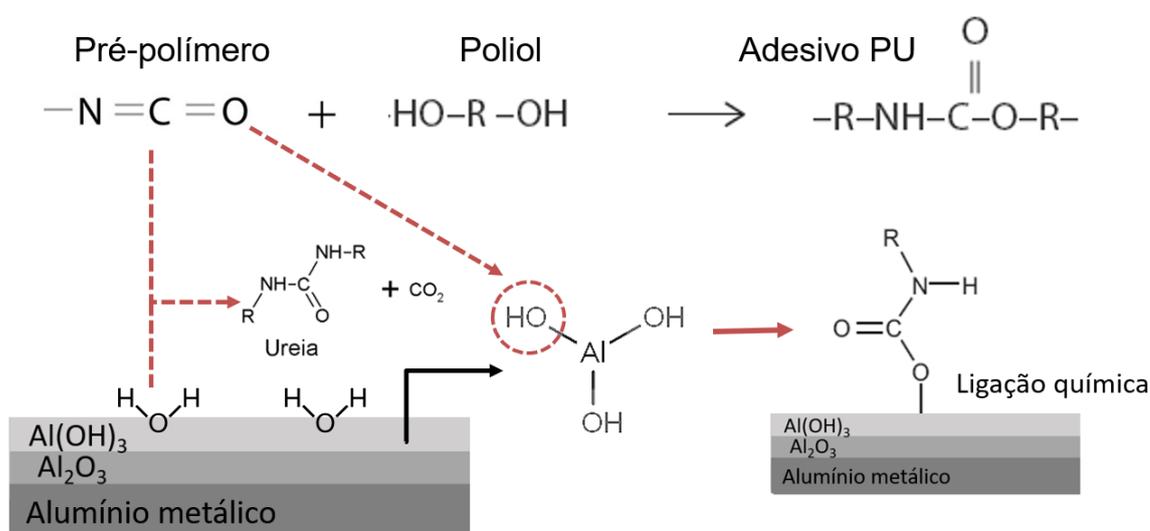


Figura 46: Ilustração esquemática da reação entre os precursores do adesivo para a formação de grupo uretano, ligações covalentes com a superfície do alumínio oxidado e formação de ureia com liberação de CO_2 pela reação com moléculas de água adsorvidas.

Embora as hipóteses levantadas sejam factíveis e suficientes para explicar a inversão de comportamento entre os adesivos de diferentes razões NCO:OH em função do envelhecimento da superfície de alumínio, não são suficientes para esclarecer todo comportamento da adesão prática observado. Isso porque em todas as condições de adesivo estudadas, houve a falha coesiva do substrato de alumínio. Se o motivo para o enfraquecimento da junção e delaminação dos filmes fosse meramente a redução das ligações coesivas formadas e aparecimento de bolhas na interface do laminado, para as condições de maior tempo de envelhecimento, deveríamos ter observado a falha adesiva do sistema.

Outro comportamento observado na Figura 465 é a redução da inclinação da curva de resistência ao *peeling* em função do tempo de envelhecimento para condições de adesivo com menor razão NCO:OH, que mostra uma menor variação da adesão prática do laminado para condições de PU com excesso de grupos hidroxila na formulação.

Esses resultados indicam que a fragilização da superfície de alumínio é agravada pelo excesso de isocianato. Uma possível explicação para este comportamento está relacionada às propriedades mecânicas observadas pelo poliuretano macroscópico, nas quais condições com maior razão NCO:OH tem uma maior concentração de grupos ureia formados, aumentando a polaridade da molécula, a densidade dos segmentos rígidos e, conseqüentemente, seu módulo elástico (E). Acredita-se que, devido à maior rigidez do adesivo de PU, há uma maior transferência de tensão para o substrato, resultando na falha precoce do substrato de alumínio fragilizado pelo tratamento térmico ^{74,75}.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudados os efeitos de diferentes razões NCO:OH (0,8 – excesso de OH, 1,0 – estequiométrico, 1,2 – excesso de NCO) em adesivos de poliuretano na adesão em superfícies de alumínio envelhecidas para aplicação em laminados flexíveis.

A caracterização do adesivo de PU por TMOR e FTIR indicou a presença de três regiões distintas na cinética de cura para todas as razões NCO:OH estudadas, a primeira (I) com uma alta taxa de reação e formação de grupos uretano, a segunda (II) com redução da taxa de reação e competição entre a formação de grupos ureia e uretano e a última etapa (III) de estagnação e fim da polimerização. Além disso, foi observado que quanto maior a razão NCO:OH, maior a formação de grupos ureia e de grupos uretano quando comparadas as condições de NCO:OH 1,2 com 0,8.

As propriedades mecânicas do adesivo revelaram que quanto maior a razão NCO:OH utilizada, maior o módulo elástico e resistência à tração, devido ao aumento da densidade de grupos rígidos na cadeia de PU formada. Comparando as condições de adesivo utilizando NCO:OH 1,2 e 0,8, o módulo elástico aumentou em três vezes para a condição com excesso de grupos isocianato, enquanto a resistência máxima à tração aumentou em 2,4 vezes.

A análise de XPS indicou que a composição substrato de alumínio contém Al_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$. Pelo XPS também foi observado que, com o aumento do tempo de envelhecimento, a porcentagem de Al_2O_3 que compõe a superfície foi reduzida na mesma proporção que o aumento da camada de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (até 8%). Essas mudanças foram alcançadas sem alterações significativas na morfologia da superfície, o que foi verificado pelas análises de AFM.

O aumento da camada de $\text{Al}(\text{OH})_3$ resultou em um aumento na energia de superfície para todas as condições de adesivo. A energia superficial dos substratos de alumínio aumentou de 34,9 mN/m para 48,6 mN/m, indicando um crescimento tanto nos componentes polares como dispersos da energia da superfície. Essas mudanças na superfície do alumínio podem favorecer a adsorção de moléculas de água e assim promover a formação de ureia e acúmulo de microbolhas na interface.

A análise da composição da interface formada pelo PU/Al, pela técnica de ToF-SIMS, mostrou que, independente da razão NCO:OH utilizada para o adesivo, há a presença de um fragmento do íon AlCHNO_3^- , relacionado à formação da ligação covalente entre o grupo isocianato do adesivo de PU e a hidroxila presente na superfície oxidada do alumínio. Esse resultado indica que quanto maior a relação NCO:OH do adesivo, maior será a chance de formar ligações químicas entre PU/Al, promovendo a adesão.

A adesão prática dos laminados permitiu identificar que em todos os laminados estudados houve falha coesiva do substrato de alumínio, indicando um enfraquecimento da superfície com o envelhecimento. Os ensaios mecânicos indicaram que a resistência ao arrancamento do laminado diminuiu com o aumento do tempo de envelhecimento para todas as condições de adesivo, reduzindo para quase 26% do valor inicial para NCO:OH = 1,2, 50% do valor para NCO:OH = 1,0 e 81% do valor inicial para NCO:OH = 0,8.

Os resultados revelam que a resistência ao *peeling* do laminado flexível é resultado de uma combinação sinérgica entre quatro parâmetros principais: (1) enfraquecimento da superfície do alumínio, e consequentemente do laminado, pelas mudanças em sua composição química ao longo do envelhecimento térmico; (2) promoção da adesão pela formação de ligações químicas entre o adesivo de PU e o substrato, favorecida pelo excesso de grupos NCO; (3) formação de ureia devido a água adsorvida na superfície do alumínio, favorecido pelo envelhecimento da superfície de alumínio, reduzindo a adesão entre Al/PU; e (4) maior transferência de tensão entre o adesivo e substrato em condições com maior concentração de grupos isocianato, fragilizando a superfície de alumínio.

Em trabalhos futuros do grupo de pesquisa, planeja-se explorar com maior profundidade os efeitos do envelhecimento da superfície do alumínio em relação à modificação de suas propriedades mecânicas e sua influência na formação de ureia na interface entre adesivo e substrato.

8. ARTIGOS PUBLICADOS

Durante o período de desenvolvimento deste doutorado, foram publicados três artigos diretamente relacionados ao trabalho desenvolvido neste projeto. Também foram publicados outros sete trabalhos escritos paralelamente ao trabalho desenvolvido, em colaboração com outros grupos de pesquisa. A seguir estão as informações de cada um dos artigos publicados em ordem cronológica decrescente. Os trabalhos com asterisco são os diretamente relacionados a este projeto de doutorado.

- D. J. dos Santos, J. R. Gouveia, M. Philipp, A. C. Augusto, **N. M. Ito**, J. K. Krüger, “Temperature modulated optical refractometry: A novel and practical approach on curing and thermal transitions characterizations of epoxy resins,” *Polym. Test.*, vol. 77, p. 105915, Aug. 2019.
- R. R. de Sousa Junior, J. R. Gouveia, A. M. Nacas, L. B. Tavares, **N. M. Ito**, E. N. de Moura, F. A. Gaia, R. F. Pereira, D. J. dos Santos, “Improvement of Polypropylene Adhesion by Kraft Lignin Incorporation,” *Mater. Res.*, vol. 22, no. 2, p. 20180123, 2019.
- * **N. M. Ito**, J. R. Gouveia, S. E. Vidotti, M. J. G. C. Ferreira, D. J. dos Santos, “Interplay of polyurethane mechanical properties and practical adhesion of flexible multi-layer laminates,” *J. Adhes.*, pp. 1–14, Feb. 2019.
- D. J. dos Santos, M. Oliveira, M. C. Salvadori, **N. M. Ito**, L. B. Tavares, and R. A. Antunes, “Preparation and characterization of copper thin film obtained by metal plasma immersion ion implantation and deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 649, pp. 136–141, 2018.
- L. B. Tavares, **N. M. Ito**, M. C. Salvadori, D. J. dos Santos, and D. S. Rosa, “PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability,” *Polym. Test.*, Mar. 2018.
- * **N. M. Ito**, R. A. Antunes, F. de S. Teixeira, M. C. Salvadori, and D. J. dos Santos, “The peeling resistance of flexible laminated food packaging: Roles of the NCO:OH ratio and aluminum surface aging times,” *J. Adhes.*, pp. 1–15, Nov. 2017.
- R. R. de Sousa Junior, J. R. Gouveia, **N. M. Ito**, and D. J. dos Santos, “Failure prediction of hybrid composite using Arcan’s device and Drucker-Prager model,” *Polym. Test.*, vol. 58, pp. 256–261, Apr. 2017.

- **N. M. Ito**, W. M. Carvalho, D. N. F. Muche, R. H. R. Castro, G. M. Dalpian, and F. L. Souza, "High temperature activation of hematite nanorods for sunlight driven water oxidation reaction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 36, pp. 25025–25032, 2017.
- A. M. Nacas, **N. M. Ito**, R. R. De Sousa, M. A. Spinacé, and D. J. Dos Santos, "Effects of NCO:OH ratio on the mechanical properties and chemical structure of Kraft lignin-based polyurethane adhesive," *J. Adhes.*, vol. 93, no. 1–2, pp. 18–29, Jan. 2017.
- * **N. M. Ito**, A. M. Nacas, R. A. Antunes, M. C. Salvadori, and D. Jackson Dos Santos, "Study of the correlation between flexible food packaging peeling resistance and surface composition for aluminum-metallized BOPP films aged at 60°C," *J. Adhes.*, vol. 93, no. 1–2, pp. 4–17, Jan. 2017.

9. REFERÊNCIAS

1. Hernandez-Muñoz, P., Catalá, R. & Gavara, R. Effect of Sorbed Oil on Food Aroma Loss through Packaging Materials. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 4370–4374 (1999).
2. Langowski, H. C. Surface Modification of Polymer Films for Improved Adhesion of Deposited Metal Layers. *J. Adhes. Sci. Technol.* **25**, 223–243 (2011).
3. Yam, K. L. & Lee, D. S. *Emerging food packaging technologies - Principles and practice*. (Woodhead Publishing Limited, 2012).
4. Robertson, G. L. *Food Packaging - Principles and Practice*. (CRC Press, 2013).
5. Robertson, G. L. *Food Packaging and Shelf Life*. (CRC Press, 2010).
6. Pira, S. Global flexible packaging market sees rapid growth. (2015). Available at: <http://www.smitherspira.com/news/2015/july/global-flexible-packaging-market-sees-rapid-growth%0A>. (Accessed: 20th November 2017)
7. Sellers, T., Pizzi, A. & Mittal, K. *Handbook of Adhesion Technology. ... of Adhesive Technology* (Springer Heidelberg, 2011). doi:10.1007/978-3-642-01169-6
8. Zia, K. M., Bhatti, H. N. & Ahmad Bhatti, I. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *React. Funct. Polym.* **67**, 675–692 (2007).
9. Jr., J. R. W. *Multilayer Flexible Packaging*. (Elsevier, 2010).
10. Noori, H., Jain, M., Nielsen, K. & Brandys, F. Effect of Deformation-induced Residual Stress on Peel Strength of Polymer Laminated Sheet Metal. *J. Adhes.* **92**, 862–876 (2016).
11. Struller, C. F., Kelly, P. J. & Copeland, N. J. Aluminum oxide barrier coatings on polymer films for food packaging applications. *Surf. Coatings Technol.* **241**, 130–137 (2014).
12. Mearini, G. T. & Hoffman, R. W. Tensile properties of aluminum/alumina multi-layered thin films. *J. Electron. Mater.* **22**, 623–629 (1993).

13. Piergiovanni, L. & Limbo, S. The protective effect of film metallization against oxidative deterioration and discoloration of sensitive foods. *Packag. Technol. Sci.* **17**, 155–164 (2004).
14. Lee, L.-H. *Fundamentals of Adhesion*. (Springer US, 1991). doi:10.1007/978-1-4899-2073-7
15. Goulas, A. E., Riganakos, K. A. & Kontominas, M. G. Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial multilayer coextruded flexible plastics packaging materials. *Radiat. Phys. Chem.* **68**, 865–872 (2003).
16. Pizzi, A. & Mittal, K. L. *Handbook of Adhesive Technology*. (Marcel Dekker, 2003).
17. Sheikhy, H., Shahidzadeh, M., Ramezanzadeh, B. & Noroozi, F. Studying the effects of chain extenders chemical structures on the adhesion and mechanical properties of a polyurethane adhesive. *J. Ind. Eng. Chem.* **19**, 1949–1955 (2013).
18. Lazić, V. L., Budinski-Simendić, J., Gvozdenović, J. J. & Simendić, B. Barrier Properties of Coated and Laminated Polyolefin Films for Food Packaging. *Acta Phys. Pol. A* **117**, 855–858 (2010).
19. Marsh, K. & Bugusu, B. Food Packaging - Roles, Materials, and Environmental Issues. *J. Food Sci.* **72**, R39–R55 (2007).
20. Butler, T. I. & Ealer, G. E. *Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties*. (TAPPI Press, 2005).
21. Popelka, A., Novák, I., Al-Maadeed, M. A. S. A., Ouederni, M. & Krupa, I. Effect of corona treatment on adhesion enhancement of LLDPE. *Surf. Coatings Technol.* **335**, 118–125 (2018).
22. Popelka, A., Krupa, I., Novák, I., Al-Maadeed, M. A. S. A. & Ouederni, M. Improvement of aluminum/polyethylene adhesion through corona discharge. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50**, 035204 (2017).
23. Díez, F. J. *et al.* Influence of the stretching in the crystallinity of biaxially oriented polypropylene (BOPP) films. *J. Therm. Anal. Calorim.* **81**, 21–25 (2005).

24. Aji, A. & Dumoulin, M. M. Biaxially oriented polypropylene (BOPP) processes. in 60–67 (1999). doi:10.1007/978-94-011-4421-6_9
25. Jiang, M., Lin, S., Jiang, W. & Pan, N. Hot embossing holographic images in BOPP shrink films through large-area roll-to-roll nanoimprint lithography. *Appl. Surf. Sci.* **311**, 101–106 (2014).
26. *Handbook of Aluminum*. (CRC Press, 2003). doi:10.1201/9780203912591
27. dos Santos, D. J. *et al.* Properties of aluminum oxide thin film obtained by metal plasma immersion ion implantation and deposition after zirconium-based pretreatment. *Vacuum* **121**, 32–41 (2015).
28. Yang, D. *et al.* Texture and surface roughness of PRCVD aluminum films. *Thin Solid Films* **332**, 312–318 (1998).
29. Ylivaara, O. M. E. *et al.* Aluminum oxide from trimethylaluminum and water by atomic layer deposition: The temperature dependence of residual stress, elastic modulus, hardness and adhesion. *Thin Solid Films* **552**, 124–135 (2014).
30. Kim, Y.-C., Park, H.-H., Chun, J. S. & Lee, W.-J. Compositional and structural analysis of aluminum oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **237**, 57–65 (1994).
31. Anders, A. Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review. *Surf. Coatings Technol.* **93**, 158–167 (1997).
32. Crowell, J. E. Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **21**, S88–S95 (2003).
33. Geipel, T. *et al.* Low-temperature Interconnection of PVD-Aluminium Metallization. *Energy Procedia* **98**, 125–135 (2016).
34. Kumm, J., Hartmann, P., Eberlein, D. & Wolf, A. Adhesion quality of evaporated aluminum layers on passivation layers for rear metallization of silicon solar cells. *Thin Solid Films* **612**, 393–399 (2016).
35. Zähr, J., Oswald, S., Türpe, M., Ullrich, H. J. & Füssel, U. Characterisation of oxide and hydroxide layers on technical aluminum materials using XPS.

- Vacuum* **86**, 1216–1219 (2012).
36. Alexander, M. R., Thompson, G. E. & Beamson, G. Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level. *Surf. Interface Anal.* **29**, 468–477 (2000).
 37. Jeurgens, L. P. H., Sloof, W. G., Tichelaar, F. D. & Mittemeijer, E. J. Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum. *J. Appl. Phys.* **92**, 1649 (2002).
 38. Wang, Y., Xu, K., Wang, B. & Zhang, J. Hydrogen inhibition in a wet aluminum dust collection system using dichromate solution. *RSC Adv.* **7**, 47867–47876 (2017).
 39. Al-Abadleh, H. A. & Grassian, V. H. FT-IR Study of Water Adsorption on Aluminum Oxide Surfaces. *Langmuir* **19**, 341–347 (2003).
 40. Fug, F., Nies, C. & Possart, W. in situ FTIR study of adhesive interactions of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate and native metals. *Int. J. Adhes. Adhes.* **52**, 66–76 (2014).
 41. Zain, N. M., Ahmad, S. H. & Ali, E. S. Durability of green polyurethane adhesive bonded aluminum alloy in dry and hydrothermal ageing conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, n/a-n/a (2014).
 42. Akindoyo, J. O. *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications - A Review. *RSC Adv.* **6**, 114453–114482 (2016).
 43. Vaidya, U. R. & Nadkarni, V. M. Polyester polyols for polyurethanes from pet waste: Kinetics of polycondensation. *J. Appl. Polym. Sci.* **35**, 775–785 (1988).
 44. Clemitson, I. R. *Castable Polyurethane Elastomers*. (CRC Press, 2015).
 45. Howard, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **49**, 245–252 (2002).
 46. Datta, J. & Głowińska, E. Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes. *Ind. Crops Prod.* **61**, 84–91 (2014).

47. Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. (Rapra Technology Limited, 2005).
48. Melo, J. S. S. de, Moreno, M. J., Burrows, H. D. & Gil, M. H. *Química de polímeros*. (Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004). doi:10.14195/978-989-26-0493-0
49. Sonnenschein, M. F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. (Wiley).
50. Desai, S. D., Patel, J. V. & Sinha, V. K. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. *Int. J. Adhes. Adhes.* **23**, 393–399 (2003).
51. Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. *Szycher's Handbook of Polyurethanes* (Taylor & Francis Group, 2012). doi:10.1002/0471743984.vse5703
52. Cardoso, O. R. & Balaban, R. de C. Preparação de Resinas de Poliuretana à Base de Óleo de Mamona e Dietanolamina e sua Aplicação em Circuitos Eletroeletrônicos. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **23**, 552–558 (2013).
53. Guo, A., Cho, Y. & Petrović, Z. S. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **38**, 3900–3910 (2000).
54. Lu, Y. & Larock, R. C. Soybean-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions: Effects of Polyol Functionality and Hard Segment Content on Properties. *Biomacromolecules* **9**, 3332–3340 (2008).
55. Xia, Y. & Larock, R. C. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chem.* **12**, 1893 (2010).
56. Petrović, Z. S., Zhang, W., Zlatanić, A., Lava, C. C. & Ilavský, M. Effect of OH/NCO Molar Ratio on Properties of Soy-Based Polyurethane Networks. *J. Polym. Environ.* **10**, 5–12 (2002).
57. Zhang, C., Ding, R. & Kessler, M. R. Reduction of Epoxidized Vegetable Oils: A Novel Method to Prepare Bio-Based Polyols for Polyurethanes. *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 1068–1074 (2014).

58. Silva, B. B. R., Santana, R. M. C. & Forte, M. M. C. A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. *Int. J. Adhes. Adhes.* **30**, 559–565 (2010).
59. Tavares, L. B. *et al.* Bio-based polyurethane prepared from Kraft lignin and modified castor oil. *Express Polym. Lett.* **10**, 927–940 (2016).
60. Sharma, V. & Kundu, P. P. Condensation polymers from natural oils. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 1199–1215 (2008).
61. Zhang, C., Li, Y., Chen, R. & Kessler, M. R. Polyurethanes from Solvent-Free Vegetable Oil-Based Polyols. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 2465–2476 (2014).
62. Wang, C. *et al.* Synthesis of bio-castor oil polyurethane flexible foams and the influence of biotic component on their performance. *J. Polym. Res.* **22**, 145 (2015).
63. Shimizu, K., Phanopoulos, C., Loenders, R., Abel, M.-L. L. & Watts, J. F. The characterization of the interfacial interaction between polymeric methylene diphenyl diisocyanate and aluminum: a ToF-SIMS and XPS study. *Surf. Interface Anal.* **42**, 1432–1444 (2010).
64. He, Y. *et al.* Structural investigations of toluene diisocyanate (TDI) and trimethylolpropane (TMP)-based polyurethane prepolymer. *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 1620–1627 (2012).
65. Nies, C., Wehlack, C., Ehbing, H., Dijkstra, D. J. & Possart, W. Adhesive Interactions of Polyurethane Monomers with Native Metal Surfaces. *J. Adhes.* **88**, 665–683 (2012).
66. Sáenz-Pérez, M. *et al.* Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) based polyurethanes: thermal, shape-memory and mechanical behavior. *RSC Adv.* **6**, 69094–69102 (2016).
67. Shimizu, K., Phanopoulos, C., Loenders, R., Abel, M. L. & Watts, J. F. The characterization of the interfacial interaction between polymeric methylene diphenyl diisocyanate and aluminum: A ToF-SIMS and XPS study. *Surf. Interface Anal.* **42**, 1432–1444 (2010).
68. Randall, D. & Lee, S. *The polyurethanes book*. (Distributed by J. Wiley,

- 2002).
69. Akindoyo, J. O. *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv.* **6**, 114453–114482 (2016).
 70. Engels, H. *et al.* Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 9422–9441 (2013).
 71. Nacas, A. M., Ito, N. M., Sousa, R. R. De, Spinacé, M. A. & Dos Santos, D. J. Effects of NCO:OH ratio on the mechanical properties and chemical structure of Kraft lignin-based polyurethane adhesive. *J. Adhes.* **93**, 18–29 (2017).
 72. Daniel da Silva, A. L., Martín-Martínez, J. M. & Bordado, J. C. M. Influence of the free isocyanate content in the adhesive properties of reactive trifunctional polyether urethane quasi-prepolymers. *Int. J. Adhes. Adhes.* **26**, 355–362 (2006).
 73. Zimmer, B., Nies, C., Schmitt, C., Paulo, C. & Possart, W. Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethane elastomer during and after crosslinking. Part II: Moist conditions. *Polymer (Guildf)*. **149**, 238–252 (2018).
 74. Zimmer, B., Nies, C., Schmitt, C. & Possart, W. Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethane elastomer during and after crosslinking. Part I: dry conditions. *Polymer (Guildf)*. **115**, 77–95 (2017).
 75. Delpech, M. C. & Coutinho, F. M. . Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polym. Test.* **19**, 939–952 (2000).
 76. Sonnenschein, M. F. Introduction to Polyurethane Chemistry. in *Polyurethanes - Science, Technology, Markets, and Trends* 105–123 (John Wiley & Sons, 2015). doi:978-1-118-73783-5
 77. Baldan, a. Adhesion phenomena in bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* **38**, 95–116 (2012).
 78. Grundmeier, G. & Stratmann, M. ADHESION AND DE-ADHESION

- MECHANISMS AT POLYMER/METAL INTERFACES: Mechanistic Understanding Based on In Situ Studies of Buried Interfaces. *Annu. Rev. Mater. Res.* **35**, 571–615 (2005).
79. Ochoa-Putman, C. & Vaidya, U. K. Mechanisms of interfacial adhesion in metal-polymer composites - Effect of chemical treatment. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **42**, 906–915 (2011).
 80. Sánchez-Adsuar, M. S., Pastor-Blas, M. M. & Martín-Martínez, J. M. Properties of Polyurethane Elastomers with Different Hard/Soft Segment Ratio. *J. Adhes.* **67**, 327–345 (1998).
 81. Kim, W. S., Yun, I. H., Lee, J. J. & Jung, H. T. Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymermetal interfaces using micro-patterned surface topography. *Int. J. Adhes. Adhes.* **30**, 408–417 (2010).
 82. Packham, D. E. Surface energy, surface topography and adhesion. *Int. J. Adhes. Adhes.* **23**, 437–448 (2003).
 83. Petrie, E. M. *Handbook of Adhesives and Sealants*. (The McGraw-Hill Companies Inc, 2007).
 84. Packham, D. E. *Handbook of adhesion*. (John Wiley & Sons Ltd, 2005).
 85. Comyn, J. *Adhesion Science*. (The Royal Society of Chemistry, 1997).
 86. Fernández-García, J. C., Orgilés-Barceló, A. C. & Martín-Martínez, J. M. Halogenation of styrene-butadiene rubber to improve its adhesion to polyurethanes. *J. Adhes. Sci. Technol.* **5**, 1065–1080 (1991).
 87. Breese, M. B. H., Grime, G. W., Watt, F. & Williams, D. MeV ion beam lithography of PMMA. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **77**, 169–174 (1993).
 88. Jennings, C. W. Surface Roughness and Bond Strength of Adhesives. *J. Adhes.* **4**, 25–38 (1972).
 89. Molitor, P., Barron, V. & Young, T. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review. *Int. J. Adhes. Adhes.* **21**, 129–136 (2001).
 90. Coli, P., Alaeddin, S., Wennerberg, A. & Karlsson, S. In vitro dentin

- pretreatment, Surface roughness and adhesive shear bond strength. *Eur. J. Oral Sci.* **107**, 400–413 (1999).
91. Cardoso, M. V. *et al.* Influence of dentin cavity surface finishing on micro-tensile bond strength of adhesives. *Dent. Mater.* **24**, 492–501 (2008).
 92. Banea, M. D. & da Silva, L. F. M. Adhesively bonded joints in composite materials: An overview. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.* **223**, 1–18 (2009).
 93. Schuberth, A. *et al.* Effect of new adhesion promoter and mechanical interlocking on bonding strength in metal-polymer composites. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **118**, 012041 (2016).
 94. Lambaré, C., Tessier, P.-Y., Poncin-Epaillard, F. & Debarnot, D. Plasma functionalization and etching for enhancing metal adhesion onto polymeric substrates. *RSC Adv.* **5**, 62348–62357 (2015).
 95. Possart, W. *Adhesion: Current Research and Applications. Adhesion* (John Wiley & Sons Ltd, 2006). doi:10.1002/3527607307.fmatter
 96. Cognard, P. *ADHESIVES AND SEALANTS General Knowledge, Application Techniques, New Curing Techniques.* (Elsevier Ltd, 2006).
 97. Wulff, P. & Markus, B. *Adhesive Joints: Ageing and Durability of Epoxies and Polyurethanes.* (WILEY-VCH Verlag, 2019).
 98. Hoikkanen, M. *et al.* Metal-thermoplastic urethane hybrids in environmental exposure. *Int. J. Adhes. Adhes.* **35**, 21–26 (2012).
 99. Bhargava, S. *et al.* Adhesion study of high reflectivity water-based coatings. *Int. J. Adhes. Adhes.* **40**, 120–128 (2013).
 100. Patel, M. R., Shukla, J. M., Patel, N. K. & Patel, K. H. Biomaterial based novel polyurethane adhesives for wood to wood and metal to metal bonding. *Mater. Res.* **12**, 385–393 (2009).
 101. Nies, C., Fug, F., Otto, C. & Possart, W. Adhesion of polyurethanes on native metal surfaces – stability and the role of urea-like species. *Int. J. Adhes. Adhes.* **52**, 19–25 (2014).
 102. Adams, R. D. *Adhesive bonding - Science, technology and applications.*

(CRC Press, 2005).

103. Shimizu, K., Abel, M.-L., Phanopoulos, C., Holvoet, S. & Watts, J. F. A ToF-SIMS investigation of the thermodynamics and bonding of polymeric methylene diphenyl diisocyanate on oxidised aluminium and iron surfaces. *RSC Adv.* **3**, 10754 (2013).
104. Shimizu, K., Abel, M.-L. L., Phanopoulos, C., Holvoet, S. & Watts, J. F. The characterisation of the interfacial chemistry of adhesion of rigid polyurethane foam to aluminium. *J. Mater. Sci.* **47**, 902–918 (2012).
105. Nacas, A. M. M., Vidotti, S. E. E., Chinellato, A. C. C. & Santos, D. J. D. dos. The role of polyol reaction catalysts in the cure kinetics and mechanical behavior of polyurethane adhesives. *J. Adhes.* 1–13 (2017). doi:10.1080/00218464.2017.1380524
106. Ito, N. M., Nacas, A. M., Antunes, R. A., Cecília Salvadori, M. & Jackson Dos Santos, D. Study of the correlation between flexible food packaging peeling resistance and surface composition for aluminum-metallized BOPP films aged at 60°C. *J. Adhes.* **93**, 4–17 (2017).
107. Ramos de Sousa Junior, R. *et al.* Improvement of Polypropylene Adhesion by Kraft Lignin Incorporation. *Mater. Res.* **22**, 20180123 (2019).
108. Kim, J., Ryba, E. & Bai, J. Grazing incidence X-ray diffraction studies on the structures of polyurethane films and their effects on adhesion to Al substrates. *Polymer (Guildf)*. **44**, 6663–6674 (2003).
109. Yoon, S. H. & Kim, B. K. UV-curable water-borne polyurethane primers for aluminum and polycarbonate interfaces. *Polym. Bull.* **68**, 529–539 (2012).
110. Böttcher, C. J. F. *Theory of electric polarization.* **1**, (1973).
111. Müller, U., Philipp, M., Thomassey, M., Sanctuary, R. & Krüger, J. K. Temperature modulated optical refractometry : A quasi-isothermal method to determine the dynamic volume expansion coefficient. *Thermochim. Acta* **555**, 17–22 (2013).
112. Ostermeyer, M., Sanctuary, R., Peter, M. & Kr, J. K. Molecular versus macroscopic perspective on the demixing transition of aqueous PNIPAM solutions by studying the dual character of the refractive index. 7297–7305

- (2014). doi:10.1039/C4SM01222D
113. Lima, D. G. *et al.* Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **71**, 987–996 (2004).
 114. Avci, N., Smet, P. F., Lauwaert, J., Vrielinck, H. & Poelman, D. Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol–gel technique. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **59**, 327–333 (2011).
 115. Maya-Visuet, E. & Castaneda, H. Effect of TiO₂ as a pigment in polyurethane/polysiloxane hybrid coating/Aluminum interface based on interfacial damage evolution. *Prog. Org. Coatings* **83**, 36–46 (2014).
 116. Zain, N. M., Ahmad, S. H. & Ali, E. S. Effect of surface treatments on the durability of green polyurethane adhesive bonded aluminium alloy. *Int. J. Adhes. Adhes.* **55**, 43–55 (2014).
 117. Zheng, R., Lin, J., Wang, P., Zhu, C. & Wu, Y. Effect of adhesive characteristics on static strength of adhesive-bonded aluminum alloys. *Int. J. Adhes. Adhes.* **57**, 85–94 (2015).
 118. Tang, D., Guo, Y., Zhang, X. & Liua, J. Interfacial reactions in an interpenetrating polymer network thin film on an aluminum substrate. *Surf. Interface Anal.* **41**, 974–980 (2009).
 119. Kadiyala, A. K., Sharma, M. & Bijwe, J. Exploration of thermoplastic polyimide as high temperature adhesive and understanding the interfacial chemistry using XPS, ToF-SIMS and Raman spectroscopy. *Mater. Des.* **109**, 622–633 (2016).
 120. Reiner, M., Denifl, G., Stadtmueller, M., Pietschnig, R. & Ostermaier, C. Through-layer XPS investigations of the Si₃N₄/AlGaN interface. *Phys. status solidi* **253**, 2009–2014 (2016).
 121. Abel, M.-L. & Watts, J. F. Examination of the interface of a model adhesive joint by surface analysis: a study by XPS and ToF-SIMS. *Surf. Interface Anal.* **41**, 508–516 (2009).
 122. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encycl. Anal. Chem.* 1–23 (2006). doi:10.1002/9780470027318.a5606

123. Zhang, C., Madbouly, S. a. & Kessler, M. R. Biobased Polyurethanes Prepared from Different Vegetable Oils. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 1226–1233 (2015).
124. Uzoh, C. F. & Nwabanne, J. T. Investigating the Effect of Catalyst Type and Concentration on the functional Group Conversion in Castor Seed Oil Alkyd Resin Production. *Adv. Chem. Eng. Sci.* **6**, 190–200 (2016).
125. Jahangirian, H. *et al.* Enzymatic Synthesis of Fatty Hydroxamic Acid Derivatives Based on Palm Kernel Oil. *Molecules* **16**, 6634–6644 (2011).
126. CARDENAS, G. & MIRANDA, S. P. FTIR AND TGA STUDIES OF CHITOSAN COMPOSITE FILMS. *J. Chil. Chem. Soc.* **49**, (2004).
127. Shimamoto, G. G., Favaro, M. M. A. & Tubino, M. Simple Methods via Mid-IR or ¹H NMR Spectroscopy for the Determination of the Iodine Value of Vegetable Oils. *J. Braz. Chem. Soc.* (2015). doi:10.5935/0103-5053.20150111
128. Asefnejad, A., Khorasani, Behnamghader & Bonakdar. Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay. *Int. J. Nanomedicine* 2375 (2011). doi:10.2147/IJN.S15586
129. Caddeo, S. *et al.* Collagen/Polyurethane-Coated Bioactive Glass: Early Achievements towards the Modelling of Healthy and Osteoporotic Bone. *Key Eng. Mater.* **631**, 184–189 (2014).
130. Ederer, J. *et al.* Determination of amino groups on functionalized graphene oxide for polyurethane nanomaterials: XPS quantitation vs. functional speciation. *RSC Adv.* **7**, 12464–12473 (2017).
131. Chiono, V. *et al.* Polyurethane-based scaffolds for myocardial tissue engineering. *Interface Focus* **4**, 20130045–20130045 (2013).
132. Tartu, I. of C. U. of. Castor oil. *Database of ATR-FT-IR spectra of various materials* · doi:10.1093/nq/s10-XI.282.406-b
133. Tartu, I. of C. U. of. Soybean oil. *Database of ATR-FT-IR spectra of various materials* . Available at: http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/soybean-oil/. (Accessed: 10th

January 2018)

134. Huang, Y.-J., Chu, C.-J. & Dong, J.-P. Effects of chemical structure of polyurethane-based low-profile additives on the miscibility, curing behavior, volume shrinkage, glass transition temperatures, and mechanical properties for styrene/unsaturated polyester/low-profile additive ternary system. *J. Appl. Polym. Sci.* **78**, 543–557 (2000).
135. Pérez-Limiñana, M. A., Arán-Aís, F., Torró-Palau, A. M., César Orgilés-Barceló, A. & Miguel Martín-Martínez, J. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *Int. J. Adhes. Adhes.* **25**, 507–517 (2005).
136. Villani, M., Scheerder, J., van Benthem, R. A. T. M. & de With, G. Interfacial interactions of poly(urethane–urea) based primers with polypropylene. *Eur. Polym. J.* **56**, 118–130 (2014).
137. Solymosi, F. The bonding, structure and reactions of CO₂ adsorbed on clean and promoted metal surfaces. *J. Mol. Catal.* **65**, 337–358 (1991).
138. Minzari, D., Møller, P., Kingshott, P., Christensen, L. H. & Ambat, R. Surface oxide formation during corona discharge treatment of AA 1050 aluminium surfaces. *Corros. Sci.* **50**, 1321–1330 (2008).
139. Carre, A. & Schultz, J. Polymer-Aluminium Adhesion. I. The Surface Energy of Aluminium in Relation to its Surface Treatment. *J. Adhes.* **15**, 151–161 (1983).
140. Kloprogge, J. T., Hickey, L. & Frost, R. L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* **35**, 967–974 (2004).