



CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE ADESIVOS HOT MELT EM BASTÃO: RELAÇÃO ENTRE COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO, TENSÃO DE ESCOAMENTO E FACILIDADE DE APLICAÇÃO

Mateus Kayser¹, Renata F. Rocha²

1 Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, curso de Engenharia Química.

2 Killing S.A. – Coordenadora Pesquisa e Desenvolvimento de Adesivos

Mateuskayser@edu.unisinos.br

Palavras-Chave: módulo elástico, reômetro, escoamento.

Introdução

Os adesivos Hot Melt são materiais termoplásticos livres de solventes, que se apresentam no estado sólido em temperatura ambiente e são aplicados após aquecimento, quando passam ao estado fundido, formando posteriormente a união adesiva por meio do resfriamento e solidificação. Eles vêm sendo cada vez mais utilizados e estudados pela indústria, pois esse mecanismo de aplicação proporciona vantagens importantes em relação a sistemas adesivos convencionais, especialmente pela ausência de emissões de solventes, pela rápida formação da união e pela redução do tempo necessário para que o material adquira resistência suficiente para o manuseio (KOHNECHI; FASIHI; ESHAGHI, 2023). Esses materiais são empregados em diversas aplicações industriais, incluindo embalagens, encadernação, montagem de produtos, selagem de caixas e cartuchos, calçados e outras aplicações nas quais a rápida formação da união é desejável (LI; BOUZID; NARINE, 2008). Entretanto, as características e o desempenho dos adesivos Hot Melt podem variar significativamente de acordo com a composição e a formulação empregada, tornando a caracterização de seu comportamento uma etapa importante para avaliar sua adequação às diferentes condições de aplicação.

A caracterização do comportamento viscoelástico desses adesivos constitui uma ferramenta importante para avaliar seu desempenho em diferentes aplicações. Ele pode ser avaliado por ensaios utilizando reômetros oscilatórios, nos quais são determinados o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G''). O módulo G' representa a parcela de energia armazenada durante a deformação e está associado ao caráter elástico e à capacidade do material de manter sua estrutura, enquanto G'' está relacionado à dissipação de energia e ao comportamento viscoso (ZHANG et al., 2011). Em adesivos Hot Melt, propriedades reológicas estão diretamente relacionadas às características de processamento e ao desempenho do material, sendo influenciadas pela formulação (KOHNECHI; FASIHI; ESHAGHI, 2023). Durante uma rampa de temperatura, a redução dos módulos viscoelásticos pode indicar a perda progressiva da estrutura do material com o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. A



relação entre G' e G'' também pode ser utilizada para acompanhar a transição entre um comportamento predominantemente sólido-elástico e um comportamento mais líquido-viscoso, sendo que a temperatura na qual ocorre o cruzamento entre esses módulos está relacionada à capacidade de fluxo e às características de processamento do material, conforme observado por Zhang et al. (2011) em adesivos sensíveis à pressão acrílicos.

Além do comportamento térmico, a resistência ao escoamento constitui um parâmetro importante para avaliar a resposta dos adesivos Hot Melt durante sua aplicação. A tensão de escoamento está associada à tensão necessária para superar ou destruir a estrutura interna responsável pelo comportamento predominantemente sólido do material, permitindo sua transição para um regime de fluxo (ILYIN et al., 2022). Alterações na composição também podem modificar esse comportamento, como observado no estudo de Ilyin et al. (2022), componentes com efeito plastificante alteraram a viscosidade e a tensão de escoamento das formulações, reduzindo a resistência ao fluxo sob determinadas condições. Dessa forma, a determinação da tensão de escoamento complementa a avaliação obtida pela rampa de temperatura, permitindo relacionar as características reológicas das formulações à facilidade de fluxo durante a aplicação.

Para que a comparação entre diferentes formulações seja representativa, os ensaios reológicos devem ser realizados dentro da região viscoelástica linear (LVR), faixa na qual a relação entre tensão e deformação permanece proporcional e a resposta obtida está diretamente associada às propriedades do próprio material. Dessa forma, a utilização da LVR é fundamental para garantir que os resultados reflitam as propriedades intrínsecas do material, assegurando maior representatividade e comparabilidade entre as formulações de adesivos Hot Melt (WHITCOMB, s.d.).

No presente estudo, foram avaliadas cinco formulações de adesivos Hot Melt em bastão. Entre as formulações avaliadas, foram relatadas diferenças quanto à facilidade de aplicação por pistola manual sob condições semelhantes. Essa diferença prática motivou a investigação do comportamento reológico das formulações, buscando identificar parâmetros capazes de explicar essas diferenças e estabelecer uma relação entre as características reológicas dos adesivos e sua facilidade de aplicação.

Material e Métodos

Os ensaios reológicos foram realizados em cinco formulações de adesivos Hot Melt à base de EVA, comercializados na forma de bastão e identificados pelos códigos 0442/26, 0444/26, 0531/26, 0533/26 e 0613/26. As análises foram conduzidas em um reômetro rotacional e oscilatório, HR20 (TA Instruments), equipado com sistema de aquecimento por circulação de ar sintético, utilizado para o controle da temperatura durante os ensaios. Para os testes, foi empregada a geometria placa-placa com diâmetro de 25 mm.

Para a realização do ensaio de rampa de aquecimento, foram preparados corpos de prova circulares com aproximadamente 1,5 mm de altura e 25 mm de diâmetro, compatíveis com a geometria utilizada no reômetro. Os corpos de prova foram posicionados no equipamento e



submetidos a uma varredura de temperatura de 25 °C a 150 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min. Durante todo o ensaio, o reômetro operou em modo oscilatório, com frequência fixa de 1 Hz e deformação controlada de 0,1%, para garantir que o ensaio ficasse dentro da região viscoelástica linear do material, sendo esse um valor estipulado em análises anteriores para adesivos do tipo HM EVA. A partir da análise, foram obtidas as curvas dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da temperatura.

Para o ensaio de tensão de escoamento, pequenas porções das amostras em bastão foram recortadas e posicionadas diretamente na placa do reômetro, onde foram fundidas a 120 °C, temperatura representativa das condições típicas de aplicação por pistola de cola quente. O ensaio foi realizado com "gap" de 1000 μm , definido como condição padrão para garantir a reprodutibilidade entre as análises. Em seguida, foi feito o ensaio rotacional aplicando uma rampa de tensão de cisalhamento crescente de 0 a 500 Pa, com o objetivo de determinar o ponto de início do escoamento.

Resultados e Discussão

Rampa de aquecimento

Os resultados obtidos nos ensaios de rampa de aquecimento das cinco formulações de adesivos Hot Melt são apresentados nas figuras 1 a 5. A análise das curvas dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da temperatura permite comparar o comportamento viscoelástico das formulações durante o aquecimento, considerando-se, principalmente, a coesão do material em temperaturas mais baixas, o início do amolecimento, a transição para um comportamento predominantemente viscoso e a manutenção da estrutura em temperaturas elevadas.

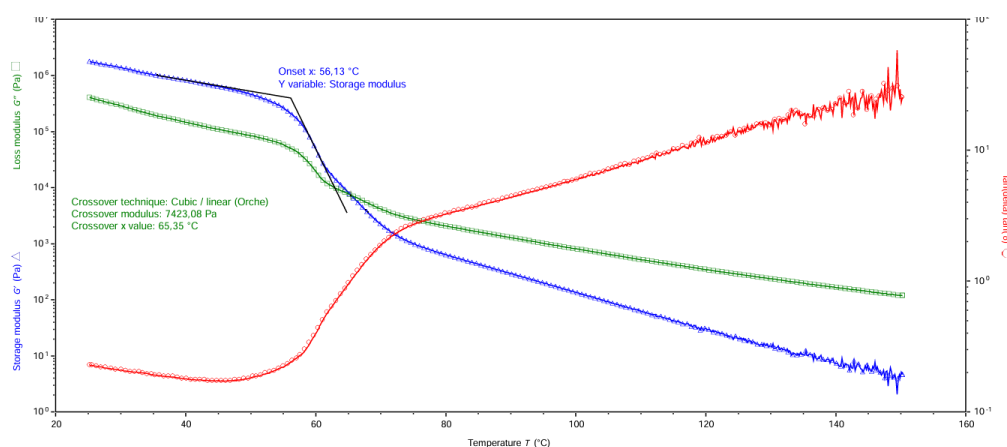


Figura 1: Rampa de aquecimento da amostra 044226.

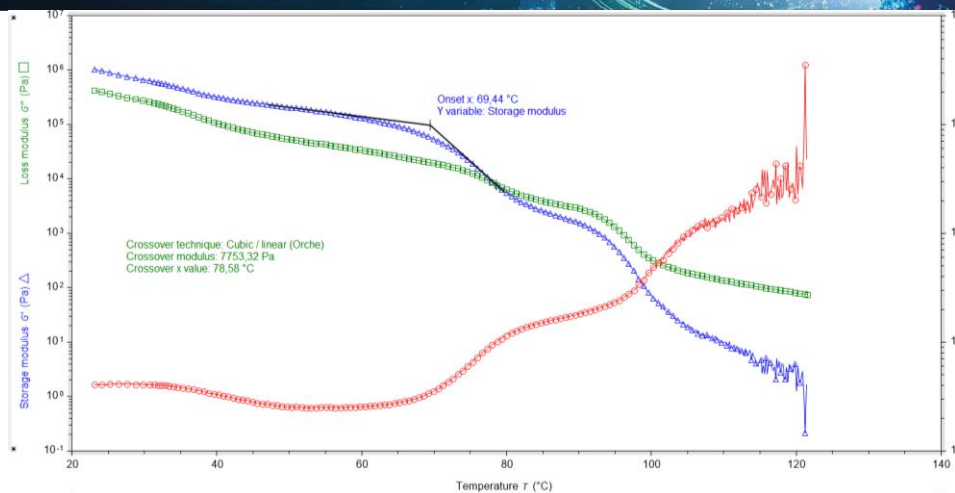


Figura 2: Rampa de aquecimento da amostra 044426.

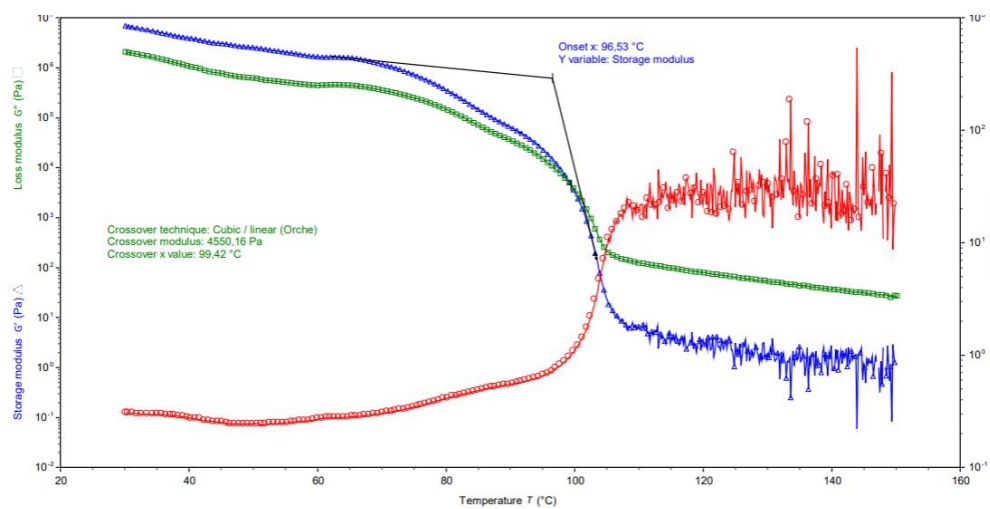


Figura 3: Rampa de aquecimento da amostra 053126.

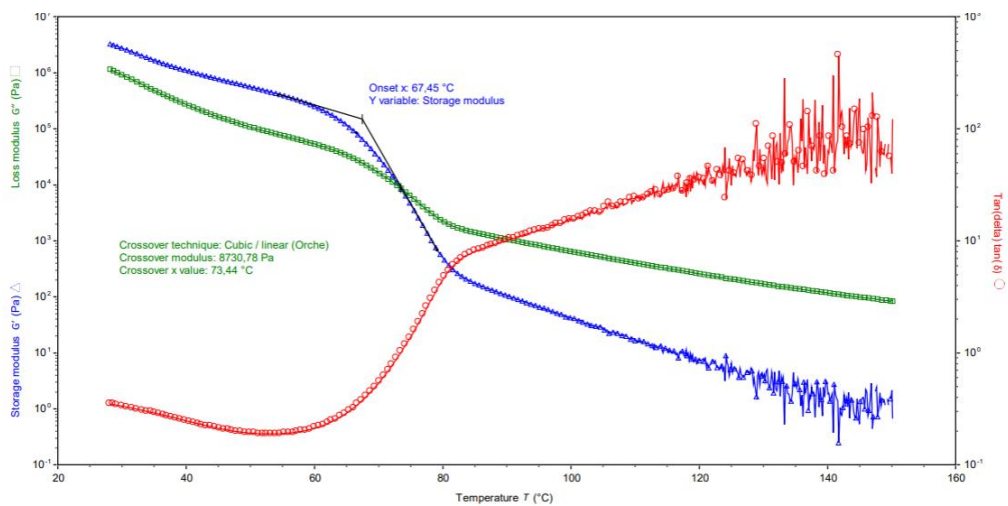


Figura 4: Rampa de aquecimento da amostra 053326.

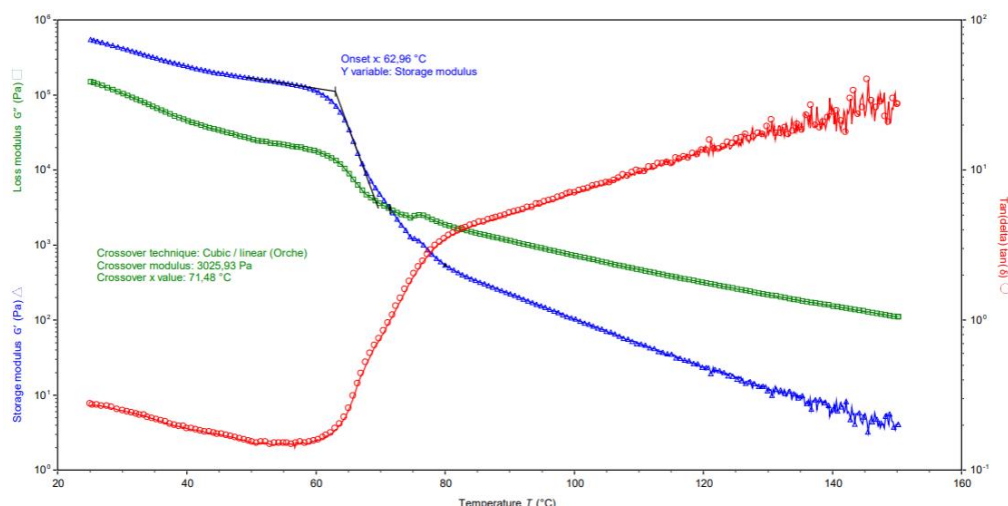


Figura 5: Rampa de aquecimento da amostra 063126.

A partir dos resultados apresentados, observa-se que o início do amolecimento e a transição associada ao cruzamento entre G' e G'' ocorrem em diferentes temperaturas para as formulações avaliadas, fenômeno associado à mudança de comportamento predominantemente sólido-elástico para líquido-viscoso (ZHANG et al., 2011). Os valores de onset e de cruzamento entre os módulos estão apresentados na Tabela 1. A formulação 0442/26 apresentou o menor valor de onset, 56,13 °C, e a menor temperatura de cruzamento, 65,35 °C. Em seguida, foram observados os valores de 62,96 °C e 71,48 °C para 0613/26, 67,45 °C e 73,44 °C para 0533/26, 69,44 °C e 78,58 °C para 0444/26 e, por fim, 96,53 °C e 99,42 °C para 0531/26. Esses resultados indicam que as formulações apresentam diferentes resistências à perda de sua estrutura com o aumento da temperatura, evidenciando que a composição do adesivo influencia diretamente seu comportamento térmico e viscoelástico.

Formulação	Onset point (°C)	Cruzamento G' G'' (°C)
0442/26	56,13	65,35
0444/26	69,44	78,58
0531/26	96,53	99,42
0533/26	67,45	73,44
0613/26	62,96	71,48

Tabela 1: Resultados obtidos pelo ensaio de rampa de aquecimento

A comparação dos valores de onset mostra uma tendência crescente na seguinte ordem: 0442/26 < 0613/26 < 0533/26 < 0444/26 < 0531/26. Esse comportamento indica que 0442/26 inicia seu processo de amolecimento em temperaturas mais baixas, enquanto 0531/26 mantém seu comportamento estrutural até uma temperatura significativamente mais elevada. O mesmo

comportamento é observado para o cruzamento entre G' e G'' , cuja temperatura também aumenta na mesma sequência entre as formulações. Assim, embora o onset e o cruzamento representem fenômenos distintos, os dois parâmetros apontam para uma maior estabilidade estrutural da formulação 0531/26 durante o aquecimento em comparação às demais.

A figura 6 apresenta a sobreposição das curvas do módulo de armazenamento das cinco formulações, permitindo uma comparação direta da estabilidade estrutural dos materiais ao longo da faixa de temperatura avaliada. Ao avaliá-lo, percebe-se que em temperaturas mais elevadas, há uma alteração significativa no comportamento relativo entre as formulações. A partir de aproximadamente 120 °C, as amostras 0444/26 e 0531/26 apresentam módulos de armazenamento inferiores aos das demais formulações, indicando menor contribuição do componente elástico e, portanto, maior predominância do comportamento viscoso nessa condição. Por outro lado, 0442/26 e 0613/26 mantêm valores de G' superiores, apresentando comportamento semelhante entre si e indicando maior retenção da estrutura viscoelástica em temperaturas elevadas. A formulação 0533/26 apresenta comportamento intermediário, não reproduzindo integralmente o comportamento observado nos demais grupos.

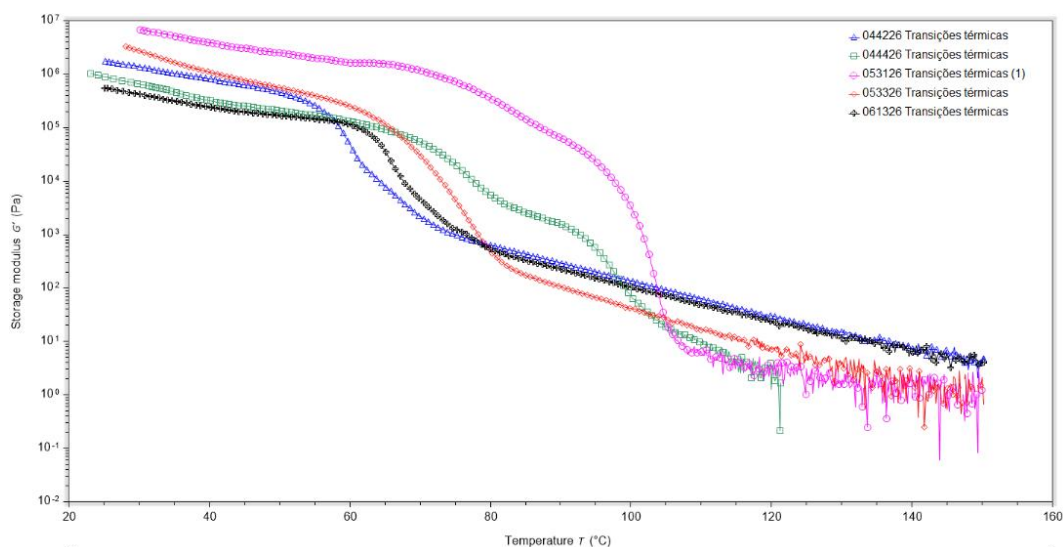


Figura 6: Sobreposição G' .

Esses resultados mostram que a temperatura de amolecimento, isoladamente, não é suficiente para determinar a facilidade de aplicação do adesivo. Embora 0442/26 apresente o menor “onset” e menor temperatura de cruzamento, sua estrutura permanece relativamente mais rígida na região acima de 120 °C quando comparada às formulações 0444/26 e 0531/26. Dessa forma, a avaliação do comportamento do material na temperatura efetivamente utilizada durante a aplicação é fundamental para interpretar seu desempenho, uma vez que uma formulação que amolece em temperatura mais baixa pode ainda apresentar maior resistência ao fluxo quando submetida à condição de uso.



Tensão de escoamento

Os resultados dos ensaios de tensão de escoamento realizados a 120 °C são apresentados nas figuras 7 a 11. A análise dessas curvas permite avaliar a resistência inicial das formulações ao escoamento quando submetidas a tensões crescentes em uma temperatura representativa da condição de aplicação.

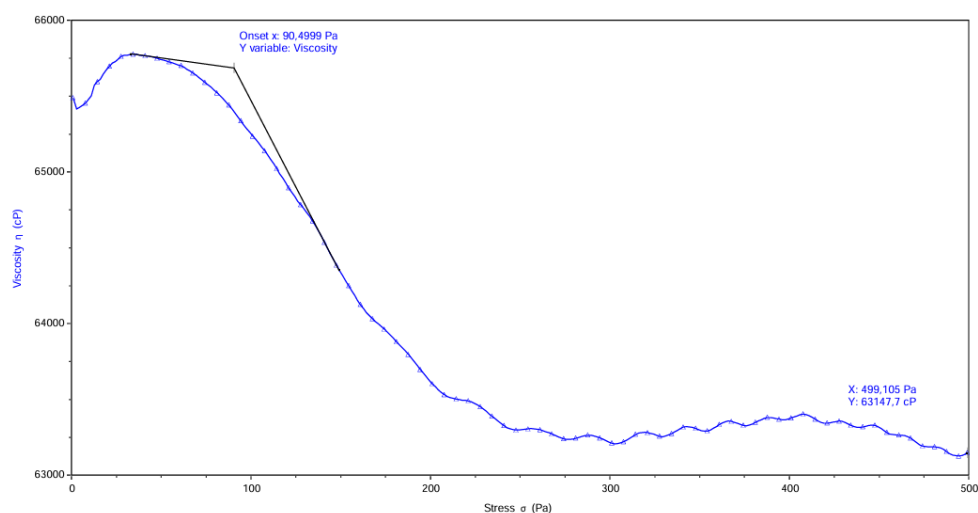


Figura 7: Tensão de escoamento da amostra 0442/26.

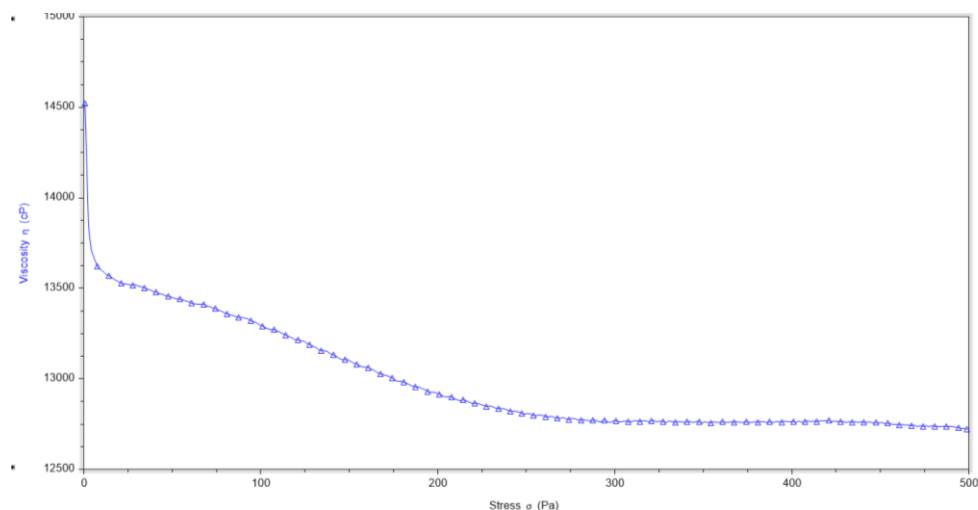


Figura 8: Tensão de escoamento da amostra 0444/26.

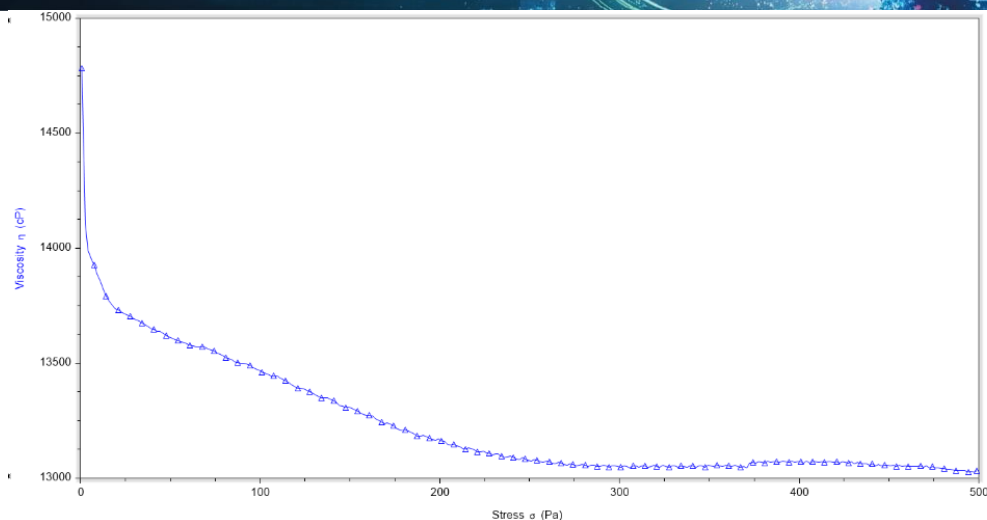


Figura 9: Tensão de escoamento da amostra 0531/26.

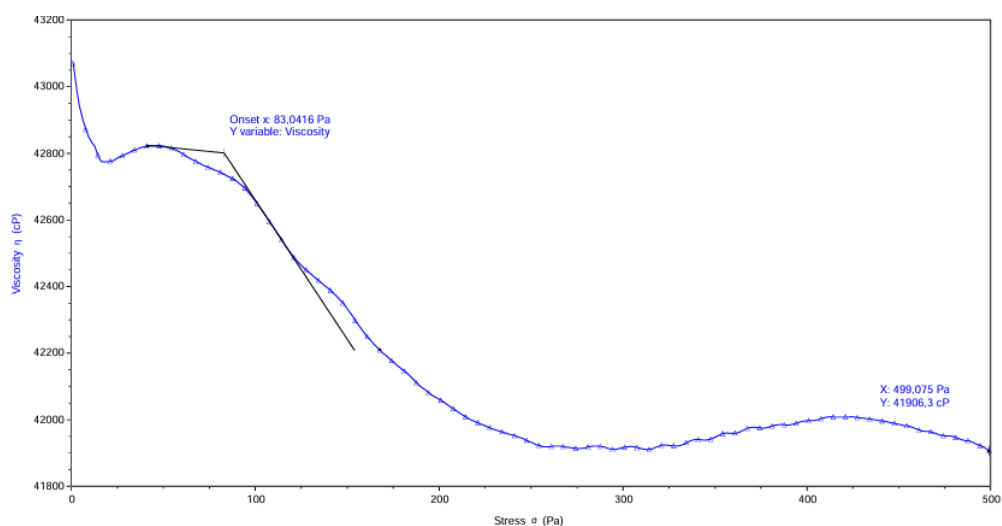


Figura 10: Tensão de escoamento da amostra 0533/26.

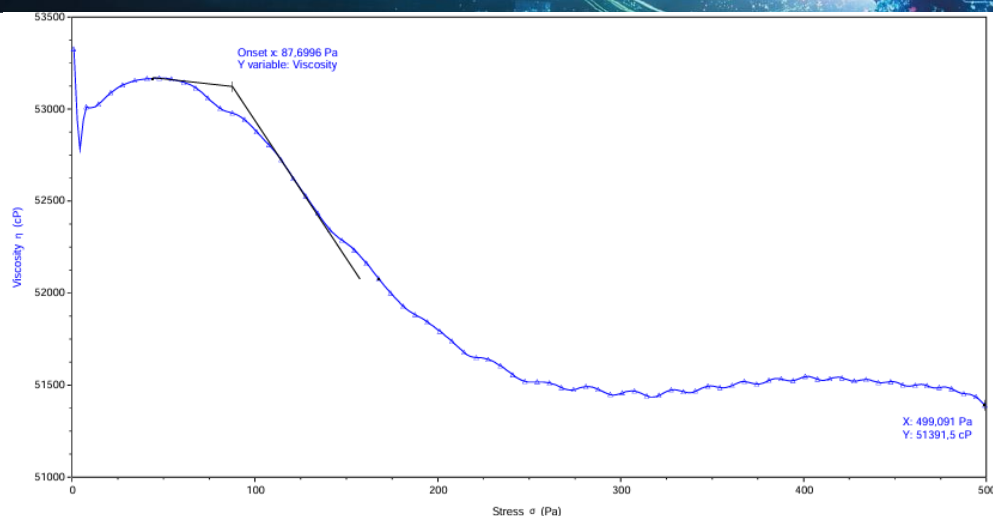


Figura 11: Tensão de escoamento da amostra 0631/26

As formulações 0442/26, 0533/26 e 0613/26 apresentaram uma região inicial de resistência ao cisalhamento seguida por um ponto de início de escoamento, identificado pelo onset. Para essas amostras, foram obtidos valores de aproximadamente 90 Pa, 83 Pa e 88 Pa, respectivamente. A presença de uma tensão de escoamento definida indica que, nas condições avaliadas, é necessário aplicar uma tensão mínima para promover a ruptura da estrutura responsável pelo comportamento predominantemente sólido do material e iniciar o fluxo (ILYIN et al., 2022).

A comparação entre os valores determinados mostra que 0533/26 apresenta a menor tensão de escoamento entre as formulações com “onset” definido, enquanto 0442/26 apresenta a maior. Essa diferença indica que, a 120 °C, as formulações não apresentam a mesma resistência inicial ao escoamento, o que pode contribuir para diferenças na facilidade de aplicação. Quanto menor a tensão necessária para iniciar o fluxo, menor tende a ser a resistência inicial do material ao escoamento sob as condições avaliadas.

As formulações 0444/26 e 0531/26 apresentaram comportamento distinto, sem uma região de onset claramente definida, com redução da viscosidade desde o início da aplicação da tensão. Esse comportamento indica que, na temperatura de 120 °C, essas formulações já se encontram em uma condição de maior mobilidade estrutural e apresentam menor resistência inicial ao escoamento. Tal comportamento é particularmente relevante para aplicações realizadas por pistola manual, nas quais a facilidade de deslocamento do adesivo pode influenciar diretamente o esforço necessário para promover sua saída.

Vale destacar que, segundo os dados de cruzamento entre G' e G'' apresentados na Tabela 1, todas as formulações avaliadas já haviam ultrapassado essa transição térmica antes de atingir 120 °C, incluindo 0442/26 e 0533/26, cujas temperaturas de cruzamento (65,35 °C e 73,44 °C, respectivamente) estão bem abaixo da temperatura de aplicação. Ainda assim, essas formulações apresentaram tensão de escoamento definida no ensaio rotacional a 120 °C. Esse resultado indica que a transição estrutural observada no ensaio oscilatório de baixa amplitude



não necessariamente coincide com o comportamento observado sob tensão crescente em regime rotacional, reforçando que diferentes métodos reológicos podem capturar aspectos distintos da transição sólido-fluido do material (MALKIN; KULICHIKHIN; ILYIN, 2017).

A comparação entre os resultados de tensão de escoamento e os obtidos na rampa de aquecimento permite observar que os parâmetros fornecem informações complementares sobre o comportamento das formulações. A rampa de temperatura mostra a evolução da estrutura viscoelástica durante o aquecimento, enquanto a tensão de escoamento avalia a resistência do material ao início do fluxo em uma temperatura fixa, representativa da condição de aplicação.

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo mostram que a facilidade de aplicação dos adesivos Hot Melt em bastão não está relacionada exclusivamente à temperatura de amolecimento. Embora a formulação BD0442/26 tenha apresentado o menor onset e a menor temperatura de cruzamento entre G' e G'' na rampa de aquecimento, essa mesma formulação manteve maior contribuição elástica na região próxima a 120 °C e apresentou tensão de escoamento definida no ensaio rotacional, indicando maior resistência inicial ao fluxo na temperatura avaliada, estimando a condição de aplicação. Esse resultado é coerente com a maior dificuldade de aplicação relatada para essa formulação, evidenciando que a resposta térmica isolada não é suficiente para explicar seu comportamento prático. Em contrapartida, as formulações BD0444/26 e BD0531/26, que apresentaram menores valores de G' na região próxima a 120 °C e ausência de tensão de escoamento definida no ensaio rotacional, mostraram-se coerentes com os relatos de maior facilidade de aplicação por pistola manual.

Esses resultados indicam que a caracterização reológica conjunta, combinando a evolução dos módulos viscoelásticos durante o aquecimento com a resistência ao início do escoamento na temperatura de aplicação, permite identificar parâmetros associados às diferenças de processabilidade observadas entre as formulações, oferecendo uma abordagem mais representativa do que a avaliação isolada de um único ensaio. Do ponto de vista prático, esses parâmetros podem servir como critérios complementares para o desenvolvimento de formulações de adesivos Hot Melt, contribuindo para uma avaliação preliminar de seu comportamento antes mesmo da realização de testes práticos.

Agradecimentos

Agradeço à coordenadora do curso de Engenharia Química, Janice da Silva, pela inspiração e incentivo que contribuíram para a publicação deste artigo. Agradeço também à minha gestora, Renata F. Rocha, pelo constante incentivo aos estudos em reologia e pelo apoio ao meu desenvolvimento e aprofundamento nessa área.



Referências

ILYIN, S. O.; MELEKHINA, V. Y.; KOSTYUK, A. V.; SMIRNOVA, N. M. Hot-Melt and Pressure-Sensitive Adhesives Based on Styrene-Isoprene-Styrene Triblock Copolymer, Asphaltene/Resin Blend and Naphthenic Oil. **MDPI Polymers**, 14(20), 4296, 2022.

KOHNECHI, P.; FASIHI, M.; ESHAGHI, H. Rheology, mechanical properties and peel adhesion of hot-melt adhesive based on thermoplastic polyurethane/nanosilica. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 125, 103440, 2023.

LI, W.; BOUZIDI, L.; NARINE, S. S. Current Research and Development Status and Prospect of Hot-Melt Adhesives: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.** 47(20), 7524–7532, 2008.

MALKIN, A.; KULICHIKHIN, V.; ILYIN, S. A modern look on yield stress fluids. **Rheol Acta**, 56, 177–188, 2017.

WHITCOMB, K. Determining the Linear Viscoelastic Region in Oscillatory Measurements. **TA Instruments**, Application Note RH107, [s.d.].

ZHANG, X.; DING, Y.; ZHANG, G.; LI, L.; YAN, Y. Preparation and rheological studies on the solvent based acrylic pressure sensitive adhesives with different crosslinking density. **International Journal of Adhesion and Adhesives**. 31(6), 760–766, 2011.