

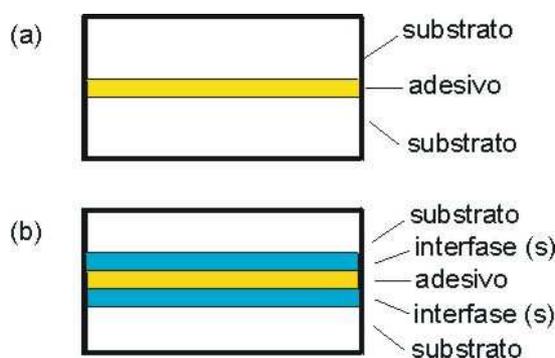
## FATORES QUE AFETAM A ADESÃO EM LAMINADOS

*Leda Coltro*

Os plásticos têm sido empregados cada vez mais amplamente na área de embalagens, principalmente para embalagens de alimentos. Uma grande vantagem dos laminados é que os mesmos possibilitam a associação de diversos materiais em uma única estrutura, cada um com sua característica particular, ampliando grandemente as possibilidades de aplicações.

Uma preocupação básica da embalagem é manter sua integridade, bem como suas propriedades. No caso dos laminados, a integridade inclui a capacidade do adesivo de laminação de promover uma força de adesão adequada entre as camadas.

Uma junta adesiva é formada pelos seguintes elementos: substrato / adesivo / substrato (Figura 1). Porém, numa junta adesiva real além destes componentes existe uma região de interfase entre o substrato e o adesivo, que é formada pela interpenetração das duas camadas.



**FIGURA 1.** Juntas adesivas: (a) ideal; (b) real.

Neste contexto, deve ser ressaltada a distinção existente entre os termos interfase e interface. No primeiro caso, ocorre a interpenetração de duas fases distintas, originando uma terceira região, com certa espessura - a interfase. Já a interface refere-se apenas a um plano de separação entre as fases, semelhante a um plano matemático, não havendo a definição de uma região e, portanto, sem espessura.

Há dois tipos distintos de falha em uma junta adesiva: falha interfacial e falha coesiva. No primeiro caso, a junta adesiva se rompe na interfase entre o adesivo e o substrato. Na falha coesiva, a ruptura ocorre na camada de adesivo. Este tipo de falha somente ocorre sob condições ótimas.

A falha interfacial ocorre quando a camada de adesivo tem alta resistência à ruptura coesiva. Como resultado desta resistência, ocorre uma deformação do adesivo nas

proximidades da interfase, levando à ruptura do adesivo na região interfacial e separação da junta entre o adesivo e o substrato.

No entanto, a força de toda junta adesiva é limitada por imperfeições, tais como: espaços interfaciais (bolhas, devido molhabilidade incompleta ou ar aprisionado pelo adesivo, enquanto na fase líquida); endentações e rugosidade superficial (geram bolsas de ar ou de solvente ao longo da interface).

Imperfeições interfaciais levam ao desenvolvimento e concentração de tensões na região interfacial que, pela geração de tensão na junta adesiva, diminui sua resistência, resultando em falha. Estas tensões podem ser de natureza mecânica, química ou térmica.

Poros e cracks na região interfacial são particularmente importantes, pois além de atuarem como concentradores de tensão, também absorvem e retêm líquidos, permitindo acesso à região. A solidificação também é uma fonte causadora de tensão, que resulta de diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do adesivo e do substrato. Diferenças de expansão entre duas fases podem gerar altos níveis de tensão na interface de ligação, tornando-a até mesmo impossível.

A combinação de tensões internas e concentradores de tensão pode levar a falha da junta adesiva quando submetida a tensão. A falha da junta adesiva se inicia numa imperfeição, que atua como um concentrador de tensão ou um enfraquecedor da junta, e se propaga num plano de enfraquecimento sob tensão crítica.

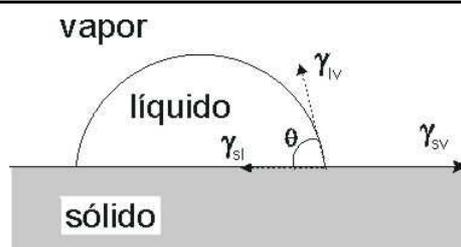
Além das tensões internas e dos concentradores de tensão, a força de uma junta adesiva também depende da: energia superficial (molhabilidade); resposta mecânica das várias fases e interfases envolvidas; considerações geométricas; modo de aplicação de tensões externas; modo de fratura ou separação e comportamento viscoelástico.

No entanto, alguns pontos devem ser considerados:

1. o espalhamento espontâneo (ângulo de contato próximo de zero) do adesivo sobre o substrato é necessário, mas não é suficiente para uma boa adesão. Há situações onde a condição de espalhamento espontâneo é plenamente satisfeita, mas a força da junta adesiva é fraca;
2. a dinâmica de molhabilidade é muito importante. Se o adesivo endurecer antes de ter tempo de penetrar no substrato e fazer o contato com a superfície, pode resultar em concentradores de tensão (buracos);
3. do ponto de vista termodinâmico,  $g_{sl}$ , tensão superficial da interface sólido / líquido (Figura 2) é um critério bastante importante. Considerando um revestimento líquido sendo espalhado sobre um sólido, o trabalho de adesão,  $W_A$ , é representado matematicamente pela seguinte expressão:

$$W_A = g_{sv} + g_{lv} - g_{sl}$$

onde:  $g_{sv}$  = tensão superficial da interface sólido/vapor;  $g_{lv}$  = tensão superficial da interface líquido/vapor;  $g_{sl}$  = tensão superficial da interface sólido / líquido. Deste modo, quanto menor o  $g_{sl}$ , mais forte deverá ser a junta adesiva. Pode-se também tentar igualar  $g_{sv}$  e  $g_{lv}$ , ao invés de fazer  $g_{lv} \ll g_{sv}$ ;



**FIGURA 2.** Representação esquemática de um ângulo de contato finito ( $\theta$ ) formado por uma gota sobre uma superfície sólida.

4. a composição química superficial (ou a energia superficial) do sólido é muito importante na determinação da força da junta adesiva, mas a resposta mecânica das diversas fases e interfaces é de importância muito maior para a definição da força de adesão;

5. juntamente com a composição química superficial, a reologia e a mecânica de fratura dos componentes do laminado são características igualmente importantes para o entendimento do comportamento das juntas adesivas.

Os laminados normalmente possuem uma das camadas impressas. Esta impressão resulta em uma camada de tinta entre o adesivo e a camada subsequente, portanto a adesão e a coesão da tinta são cruciais. No entanto, os requerimentos para a formulação de tintas quanto a resistência, espalhamento e antibloqueio se opõem aos requisitos para molhabilidade - uma propriedade fundamental para uma boa adesão.

As formulações de tinta geralmente inibem a reticulação dos adesivos, permitindo a migração do adesivo após a cura. Como resultado tem-se uma ligação fraca. Desta forma, este tipo de ligação pode gerar uma deterioração significativa das características da estrutura, que pode resultar em delaminação e possível perda da integridade da embalagem.

Além das características inerentes à estrutura do laminado, é possível também que agentes externos possam atuar na estabilidade da estrutura e causar a delaminação. A fim de verificar esta possibilidade, alguns autores (SCHROEDER et al., 1990) investigaram se a sorção de compostos do aroma de um produto alimentício numa estrutura multicamada poderia causar a delaminação da mesma.

Neste estudo foram avaliados dois tipos de estrutura de laminados:

- a) laminado A - PVDC/poliéster/impressão/adesivo\*/ EVA;
- b) laminado B - PVDC/ poliéster/impressão/adesivo\*/ PEBDL.

\* a base de poliuretano.

Os produtos alimentícios usados no estudo foram: a) suco de limão concentrado; b) molho apimentado (hot sauce); c) solução aquosa de ácido cítrico, a 3% (m/v) - simulando o ácido cítrico do suco de limão, sem os componentes orgânicos voláteis, de baixo peso molecular, p.e. limoneno; d) solução aquosa de ácido acético, 3% (v/v) - simulando a fração de ácido acético do molho apimentado, sem os componentes orgânicos.

A exposição dos laminados aos produtos alimentícios foi feita seguindo uma modificação do método ASTM F 34-76 -Standard Test Method for Liquid Extraction of Flexible Barrier Materials. Ambas as estruturas estudadas apresentaram delaminação após exposição aos produtos alimentícios. No entanto, não foi observada delaminação após exposição

aos simulantes, o que sugere que os compostos do aroma, de baixo peso molecular, presentes nos alimentos estudados (limoneno no suco de limão e ésteres no molho apimentado) foram os responsáveis pela delaminação.

Uma vez que a exposição foi feita somente via camada de contato, isto implica que a delaminação foi induzida por sorção dos compostos do aroma na camada poliolefínica, com conseqüente migração até a camada de adesivo. Foi observado visualmente que os compostos do aroma presentes no molho apimentado mostraram-se mais agressivos do que aqueles presentes no suco de limão, quanto à indução da delaminação.

A fim de localizar o plano de falha da junta adesiva nas estruturas dos laminados foram utilizadas duas técnicas: ESCA (Espectroscopia Eletrônica para Análise Química) e microscopia eletrônica de varredura.

Por ESCA foi verificada a presença de nitrogênio em ambas as superfícies delaminadas da estrutura com PEBDL. Este nitrogênio tem origem no adesivo a base de uretano utilizado na estrutura do laminado. Os espectros das superfícies delaminadas mostraram uma camada de adesivo de 100Å na camada de PEBDL, com traços de tinta na camada de adesivo e uma camada relativamente espessa de tinta na camada de poliéster, com traços de adesivo presente na superfície da tinta. Estes resultados sugerem que a falha da junta adesiva ocorreu na região de interfase tinta/adesivo.

Os resultados obtidos por ESCA foram confirmados por microscopia eletrônica de varredura das regiões interfaciais, onde foi observado que a delaminação dos laminados do tipo B (com PEBDL) submetidos tanto ao molho apimentado quanto ao suco de limão ocorreu via falha interfacial na região de interfase tinta/adesivo.

Já no caso dos laminados do tipo A (com EVA), as análises feitas por ESCA mostraram uma espessura mínima de 100 Å de adesivo presente tanto na superfície de EVA delaminada, quanto na de poliéster, indicando que ocorreu falha coesiva dentro da camada de adesivo. Nenhum traço de tinta foi detectado e o plano de falha foi o mesmo para os laminados expostos aos dois tipos de produtos alimentícios.

As micrografias eletrônicas de varredura confirmaram a ocorrência de falha coesiva, ou seja, foi observado separação secundária entre os filmes poliméricos (poliéster e EVA) e o adesivo, ficando o plano primário de falha na camada de adesivo.

Portanto, associando técnicas espectroscópicas à microscopia eletrônica de varredura pode-se caracterizar uma junta adesiva, identificando o mecanismo de ligação presente, bem como seu mecanismo de falha. Estas informações são, sem dúvida nenhuma, muito úteis no diagnóstico de delaminação e mais ainda para a otimização de sistemas adesivos para substratos e estruturas específicas, considerando-se a agressividade dos produtos a serem acondicionados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLÍMEROS. **Ciência e tecnologia de adesão em polímeros**. São Paulo: ABPol, 1996. 296 p.

SCHROEDER, M.A, HARTE, B.R., GIACIN, J.R., HERNANDEZ, R.J. Effect of flavor sorption on adhesive and cohesive bond strengths in laminations. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, Lancaster, v. 6, n. 3, p. 232-246, July 1990.