CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

EFEITO DA ÁGUA NO COMPORTAMENTO DE ADESIVOS MODIFICADOS COM PARTÍCULAS TERMICAMENTE EXPANSÍVEIS

Natália Rolim Menezes

Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais (PPEMM), do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre.

Orientador(a): Doina Mariana Banea
Coorientador(a): Lucas da Silva

Rio de Janeiro
Dezembro 2016

EFEITO DA ÁGUA NO COMPORTAMENTO DO ADESIVO MODIFICADO COM PARTÍCULAS TERMICAMENTE EXPANSÍVEIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais (PPEMM) no Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre.

Natália Rolim Menezes

Banca Examinadora:

_____

Presidente, Profa. Doina Mariana Banea (CEFET/RJ) (Orientadora).

_____

Prof. Luiz Carlos da Silva Nunes (UFF).

_____

Prof. Silvio Romero de Barros (CEFET/RJ).

Rio de Janeiro

Dezembro 2016

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

M543 Menezes, Natalia Rolim
Efeito da água no comportamento de adesivos modificados com partículas termicamente expansíveis / Natália Rolim Menezes.— 2016.
xiii, 80f. + anexos : il.col. grafs. , tabs. ; enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2016.
Bibliografia : f. 76-79
Orientadora : Doina Mariana Banea
Coorientador : Lucas da Silva

1. Juntas adesivas. 2. Água - Difusão. 3. Engenharia mecânica. 4. Materiais - Propriedades mecânicas. 5. Temperatura. I. Banea, Doina Mariana (Orient.). II. Silva, Lucas da (Coorient.). III. Título.

CDD 668.3

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer:

- A minha orientadora, Professora Doina Mariana Banea, pelo apoio, dedicação, tempo e pelas críticas construtivas.
- Ao professor Silvio de Barros, por ter me acompanhado desde a graduação e ter me incentivado a prosseguir no mestrado.
- Ao professor Lucas da Silva, Ricardo Carbas e ao grupo ADFEUP, por todo suporte na parte experimental da minha tese em Portugal.
- A minha família, por nunca terem me deixado desistir, por todos os conselhos e por serem minha base nessa caminhada.

RESUMO

O uso da colagem nos dias de hoje já é amplamente difundido, e quando comparado a outros métodos de uniões, pode apresentar boas características e vantagens, tais como processo simples, propriedades favoráveis de fadiga, junção de metais dissimilares, redução no peso e no custo. Porém, nas indústrias automobilísticas e aeronáuticas as das desvantagens das juntas adesivas são a reparação e reciclagem das estruturas coladas. O uso das partículas termicamente expansíveis (PTEs), quando aquecidas, é uma solução para a descolagem dessas estruturas. Outro grande problema é a degradação do adesivo pelo efeito da umidade. O objetivo desse trabalho é investigar o efeito da água em adesivos modificados com PTEs. Corpos de prova foram usados para calcular o coeficiente de difusão da água nos adesivos modificados e ensaios experimentais de ensaio de tensão em função da umidade e da temperatura foram realizados para averiguar como estes influenciam nas propriedades mecânicas do adesivo. Conclui-se que a presença de umidade afeta as propriedades mecânicas dos adesivos modificados com as PTEs.

Palavras-chave: Adesivo; PTEs; Difusão da Água; Temperatura.

ABSTRACT

The adhesive bonding technique is already widespread today and, if compared to another joining methods, it can present good technical features and benefits, as the simple process, favorable fatigue properties, different materials union, reduction in weight and cost. However, one disadvantage of adhesive joints for automotive and aeronautic industry are the recycle and repair of the bonded structure. The use of thermally expandable particles (TEPs) with local heat, it's a solution to obtain joint dismantling. Another big problem it's the degradation of the adhesive because of moisture. The objective of this work was to study the effect of water on the mechanical behavior of adhesives modified with TEPs. Bulk specimens were used to measure the diffusion coefficient of water in a TEPs-modified adhesive. Tensile tests as a function of TEPs content, humidity and temperature were performed. It was found that the presence of moisture and the temperature affect the mechanical properties of TEPs-modified adhesive.

Keywords: Adhesive; TEPs; Water Diffusion; Temperature.

SUMÁRIO

1 Introdução 1
1.1 Objetivos 2
1.2 Metodologia de Trabalho Realizado 2
1.3 Organização do Trabalho 3
2 Revisão Bibliográfica 4
2.1 Juntas Adesivas 4
2.2 Adesivos Estruturais 6
2.2.1 Epóxi 6
2.3 Adesivos na indústria do transporte 7
2.3.1 Indústria Automobilística 7
2.3.2 Indústria Aeronáutica 8
2.4 Temperatura de Transição Vítrea ($\boldsymbol{Tg}$) 11
2.4.1 Fatores que podem Influenciar a $\boldsymbol{Tg}$ 12
2.5 Efeito da Umidade 14
2.5.1 Efeito da Umidade nas Propriedades dos Adesivos 15
2.6 Partículas Termicamente Expansíveis 21
2.6.1 PTEs e a Influência nas Propriedades dos Adesivos 23
3 Materiais e Métodos 25
3.1 Materiais 25
3.1.1 Adesivo 25
3.1.2 Partículas Termicamente Expansíveis 25
3.2 Métodos 27
3.2.1 Fabricação de Corpos de Prova 27
3.2.2 Teste de Difusão 31

3.2.2.1 Processo experimental 31
3.2.3 Ensaio de Tração 34
3.2.4 Ensaios para determinar a Temperatura de Transição Vítrea (Tg) 37
3.2.5 Análise no Microscópio Eletrônico de Varrimento (MEV) 39
4 Resultados e Discussão 40
4.1 Análise da Difusão 40
4.1.1 Coeficiente de Difusão 40
4.1.2 Dilatação 43
4.2 Medição da Tg 44
4.3 Ensaios de Tração 45
4.3.1 Influência da Temperatura 45
4.3.2 Influência da Umidade 48
4.4 Análise Microscópica Eletrônica 54
4.4.1 Temperatura 54
4.4.2 Efeito da Umidade 57
5 Conclusão 61
5.1 Trabalhos Futuros 62
Referências 63
Anexo A : Ficha Técnica do Adesivo 67
Anexo B: Ficha Técnica das PTEs 69

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO EM JUNTAS COLADAS, REBITADAS E SOLDADAS [2]. 4
FIGURA 2: MODOS DE CARREGAMENTO [1]. 5
FIGURA 3: TIPOS DE FRATURAS [3]. 5
FIGURA 4: APLICAÇÃO DO ADESIVO NO VEÍCULO [7]. 8
FIGURA 5: ALGUMAS PARTES COLADAS DA ESTRUTURA DE UM AIRBUS A380 [9]. 9
FIGURA 6: ESTRUTURA CONVENCIONAL REFORÇADA POR *DOUBLERS* [10]..... 10
FIGURA 7: GRÁFICO AMORTECIMENTO X TEMPERATURA PARA UM MATERIAL POLIMÉRICO [11]..... 11
FIGURA 8: FLEXIBILIDADE DAS CADEIAS POLIMÉRICAS [12]. 12
FIGURA 9: NATUREZA DOS GRUPOS LATERAIS DAS CADEIAS A) VOLUMOSOS B) FLEXÍVEIS [12]..... 13
FIGURA 10: TRANSPORTE DA ÁGUA PELA ESPESSURA [19]. 14
FIGURA 11: GRÁFICO DE ABSORÇÃO E DESABSORÇÃO A 60ºC [30]. 17
FIGURA 12: VARIAÇÃO DA Tg COM O TEMPO EM DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS [30]. .. 18
FIGURA 13: (A) RESISTÊNCIA À TRAÇÃO; (B) ELONGAÇÃO; (C) MÓDULO DE ELASTICIDADE [32]..... 19
FIGURA 14: GRÁFICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (MODIFICADO) A) TENSÃO E B) MÓDULO DE ELASTICIDADE [32]..... 20
FIGURA 15: MODELO DA EXPANSÃO MECÂNICA [33]. 21
FIGURA 16: ETAPAS DA EXPANSÃO [34]. 22
FIGURA 17: IMAGENS MEV DAS PTES ANTES A), B) E DEPOIS DA EXPANSÃO C) [33]. 22
FIGURA 18: MÁXIMA TENSÃO E MÓDULO DE YOUNG EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PTES [35]. 23
FIGURA 19: TESTES DE DESCOLAGEM [36]. 24
FIGURA 20: ADESIVO BETAMATE™ 2098. 25
FIGURA 21: PARTÍCULAS 031 DU 40 [38]. 26
FIGURA 22: MISTURADOR (SPEEDMIXER). 26
FIGURA 23: CORPOS DE PROVA (A) DO TESTE DE DIFUSÃO; (B) TESTE DA Tg; 28
FIGURA 24: REPRESENTAÇÃO DO MOLDE USADO PARA FABRICAR OS CORPOS DE PROVAS [39]..... 29
FIGURA 25: MOLDE COM O ADESIVO BETAMATE 2098. 29
FIGURA 26: PRENSA HIDRÁULICA. 30

FIGURA 27: CORPOS DE PROVA PARA DIFUSÃO COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE PTES. 31
FIGURA 28: BALANÇA DE PRECISÃO PARA AS MEDIÇÕES DA MASSA DOS CORPOS DE PROVA. 32
FIGURA 29: GRÁFICO DE DIFUSÃO [20]. 33
FIGURA 30: CORPOS DE PROVA (A) PARA O TESTE DE TENSÃO (B) ENSAIADOS NA MÁQUINA DE TRAÇÃO. 34
FIGURA 31: (A) INTERFACE DO PROGRAMA MATLAB; (B) GRÁFICO TENSÃO X DEFORMAÇÃO GERADO PELO PROGRAMA. 36
FIGURA 32: APARATO PARA MEDIÇÃO DA Tg [44]. 37
FIGURA 33: ESQUEMA DA BARRA USANDO O MÉTODO DE VIBRAÇÃO [13]. 38
FIGURA 34: MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARRIMENTO(MEV) DE ALTA RESOLUÇÃO. 39
FIGURA 35: ANÁLISE DA DIFUSÃO EXPERIMENTAL E ANALÍTICA. 40
FIGURA 36: ANÁLISE DA DIFUSÃO EXPERIMENTAL E ANALÍTICA (ABSORÇÃO). 41
FIGURA 37: ANÁLISE DA DIFUSÃO EXPERIMENTAL E ANALÍTICA (DESABSORÇÃO). 41
FIGURA 38: MÉDIA DOS VALORES DA TG. 44
FIGURA 39: CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA DIFERENTES QUANTIDADES DE PARTÍCULAS (0%, 10% E 20%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. 45
FIGURA 40: MÁXIMA TENSÃO EM TEMPERATURA AMBIENTE E A 80ºC COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS. 47
FIGURA 41: MÁXIMA DEFORMAÇÃO EM TEMPERATURA AMBIENTE E A 80ºC COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS. 47
FIGURA 42: GRÁFICO TENSÃO X DEFORMAÇÃO COM ABSORÇÃO DE ÁGUA PARA DIFERENTES QUANTIDADES DE PARTÍCULAS (0%, 10% E 20%). 48
FIGURA 43: GRÁFICO TENSÃO X DEFORMAÇÃO COM DESABSORÇÃO DE ÁGUA PARA DIFERENTES QUANTIDADES DE PARTÍCULAS (0%, 10% E 20%). 49
FIGURA 44: MÁXIMA TENSÃO EM DIFERENTES UMIDADES E PTES. 52
FIGURA 45: MÁXIMA DEFORMAÇÃO EM DIFERENTES UMIDADES E PTES. 52
FIGURA 46: MÓDULO DE YOUNG EM DIFERENTES UMIDADES E PTES. 53
FIGURA 47: MICROGRAFIA MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO COM 0% DE PTES (A) TEMPERATURA AMBIENTE; (B) 80ºC. 54
FIGURA 48: MICROGRAFIA MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO COM 0% DE PTES (A) TEMPERATURA AMBIENTE; (B) 80ºC. 55
FIGURA 49: MICROGRAFIA MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO COM 0% DE PTES (A) TEMPERATURA AMBIENTE; (B) 80ºC. 55

FIGURA 50: MICROGRAFIA MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO COM AMPLIAÇÃO MAIS ELEVADA (100 μM) (A) 0% PTES ;(B) 10% PTES ;C) 20% PTES EM TEMPERATURA AMBIENTE; (D) 0% PTES ;(E) 10% PTES; (F) 20% PTES A 80ºC.. 56
FIGURA 51: MICROGRAFIA MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO COM 0% DE PTES (A) SECO; (B) ABSORÇÃO DE ÁGUA; (C) DESABSORÇÃO DE ÁGUA... 57
FIGURA 52: MICROGRAFIA MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO COM 10% DE PTES (A) SECO; (B) ABSORÇÃO DE ÁGUA; (C) DESABSORÇÃO DE ÁGUA. 58
FIGURA 53: MICROGRAFIA MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO COM 20% DE PTES (A) SECO; (B) ABSORÇÃO DE ÁGUA; (C) DESABSORÇÃO DE ÁGUA. 59
FIGURA 54: MICROGRAFIA MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO COM AMPLIAÇÃO MAIS ELEVADA (100 μM) (A) 0% PTES; (B) 10% PTES; (C) 20% PTES EM TEMPERATURA AMBIENTE; (D) 0% PTES;(E) 10% PTES ; (F) 20% PTES ABSORÇÃO DA ÁGUA; (G) 10%; (I) 20% DESABSORÇÃO DE ÁGUA. 60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS DAS PTES. 26
TABELA 2: RESULTADOS DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO. 42
TABELA 3: TEMPO PARA ABSORÇÃO E DESABSORÇÃO. 42
TABELA 4: VALORES Tg 44
TABELA 5: PROPRIEDADES MECÂNICAS EM TEMPERATURA AMBIENTE (25ºC). 46
TABELA 6: PROPRIEDADES MECÂNICAS EM 80ºC. 46
TABELA 7: PROPRIEDADES MECÂNICAS EM AMBIENTE SECO. 49
TABELA 8: PROPRIEDADES MECÂNICAS COM $M1\infty$ ABSORÇÃO. 50
TABELA 9: PROPRIEDADES MECÂNICAS COM $M2\infty$ ABSORÇÃO 50
TABELA 10: PROPRIEDADES MECÂNICAS COM $M1\infty$DESABSORÇÃO. 50
TABELA 11: PROPRIEDADES MECÂNICAS COM $M2\infty$ DESABSORÇÃO. 50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS – Absorção

ADFEUP – Grupo de Adesivo da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

DESAB – Desabsorção

MATLAB – Matrix Laboratory

MEV – Microscópico Eletrônico de Varredura

MOE – Módulo de Elasticidade

PTEs – Partículas Termicamente Expansíveis

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

UR – Umidade Relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

$\boldsymbol{D}$ – Difusão

$\boldsymbol{c}$ – Concentração de água

$\boldsymbol{F_x}$ – Fluxo de água

$\boldsymbol{h}$ – Espessura

$\boldsymbol{M_t}$ – Massa de água absorvida

$\boldsymbol{m_t}$ – Massa do corpo de prova

$\boldsymbol{M_\infty}$ – Massa saturada

$\boldsymbol{t}$ – Tempo

$\boldsymbol{V_0}$ – Volume inicial do corpo de prova

$\boldsymbol{V_f}$ – Volume final do corpo de prova

1 Introdução

As juntas adesivas estão revolucionando a indústria e o modo de fabricação de inúmeros produtos. As principais vantagens associadas a essa tecnologia são a redução do peso, do tempo de fabricação da estrutura sendo possível, muitas vezes, diminuir etapas do processo o que resulta em redução do custo. Além de uma maior eficiência em segurança e melhoria das características de ruído, vibração e aspereza.

A indústria automobilística é um setor muito importante no estudo das juntas coladas. Atualmente, os automóveis levam em média doze quilos de adesivos em sua estrutura, enquanto há uma década esse volume correspondia a oito quilos. Além das vantagens já citadas, favorecem o acabamento dos veículos, não deixam marcas e preenchem de forma discreta os espaços que podem existir entre painéis de diferentes materiais. Os adesivos em carrocerias apresentam uma economia de cerca de 30% em relação ao uso da solda.

Na indústria aeronáutica, no processo de fadiga a junta colada é mais segura, quando comparada às juntas rebitadas, uma vez que não contém concentradores de tensão e o adesivo retarda o aparecimento de fendas na estrutura da aeronave.

No entanto, um dos problemas que as indústrias aeronáutica e automobilística enfrentam está relacionado com a reparação, sobretudo quando se trata de juntas coladas. As partículas termicamente expansíveis (PTEs) são uma solução para a descolagem, quando são aquecidos os adesivos, as partículas se expandem e causam uma separação dos substratos.

Outro problema que também prejudica as juntas coladas é a degradação do adesivo pelo meio ambiente. A absorção da água afeta a resistência das juntas e a exposição de polímeros ao calor pode promover a deterioração da sua estrutura.

Diante da importância da pesquisa dos processos de união de materiais para setores tão importantes no desenvolvimento da economia mundial e nacional, há uma constante motivação em se continuar o estudo e buscar resultados cada vez mais sólidos.

Neste trabalho foi estudado como a umidade e a temperatura afetam as propriedades dos adesivos. Observa-se que módulo de Young e resistência à tração diminuem com a umidade e temperatura e a ductilidade aumenta.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é analisar o efeito da água no comportamento do adesivo epóxi modificado com partículas termicamente expansíveis (PTEs).

Os objetivos específicos são:

- determinar o coeficiente de difusão da água através da Lei de Fick;
- determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) do adesivo em função da concentração das partículas e da umidade;
- determinar as propriedades mecânicas do adesivo em função da temperatura e a umidade;
- analisar as superfícies de fratura dos corpos de prova.

1.2 Metodologia de Trabalho Realizado

A partir dos objetivos definidos acima, a metodologia do trabalho seguirá a seguinte ordem:

- Revisão bibliográfica, abordando as principais características, propriedades e uso dos adesivos e das partículas termicamente expansíveis e a influência do meio ambiente na estrutura polimérica do adesivo.
- Fabricar corpos de provas com (0%, 10% e 20%) de PTEs, para realizar os ensaios experimentais.
- Calcular o coeficiente de difusão da água através da Lei de Fick.
- Efetuar ensaios mecânicos para determinar as propriedades mecânicas do adesivo em função da temperatura e umidade.
- Efetuar ensaios para determinar a T_g em função da umidade.
- Efetuar uma análise microscópica para analisar as superfícies de fratura dos corpos de prova.

1.3 Organização do Trabalho

Este trabalho foi divido em cinco capítulos:

Capítulo 1 - Introdução: Contextualização da situação-problema, ressaltando os principais assuntos a serem abordados, o que motivou a avaliação do efeito da água no adesivo modificado com PTEs.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica: Apresenta-se um resumo, visando dar um embasamento geral necessário para a compreensão do presente estudo. Nestes capítulos serão apresentados os conceitos dos adesivos e suas principais aplicações, o uso das partículas termicamente expansíveis e como a absorção da água influência nas propriedades mecânicas dos adesivos.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos: Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. O tipo de adesivo e partículas que foram empregados. Além disto, há uma descrição dos testes realizados.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão: Parte importante do processo de estudo, os resultados serão apresentados e discutidos neste capítulo.

Capítulo 5 – Conclusão e Trabalhos Futuros: Para finalizar este estudo, este último capítulo tem as considerações finais sobre o assunto e apresenta sugestões de trabalhos futuros na mesma linha deste trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Juntas Adesivas

As ligações adesivas oferecem muitas vantagens quando comparadas com os métodos tradicionais de ligações tais como parafusos, soldadura, brasagem, rebites e outras ligações mecânicas.

Na Figura 1 comparam-se as distribuições de tensão teóricas numa junta rebitada, soldada e numa junta colada. Nas ligações adesivas há uma distribuição mais uniforme das tensões ao longo da área ligada, o que permite uma maior rigidez a transmissão de carga, possibilitando assim uma redução de peso, ou seja, um menor custo [1].

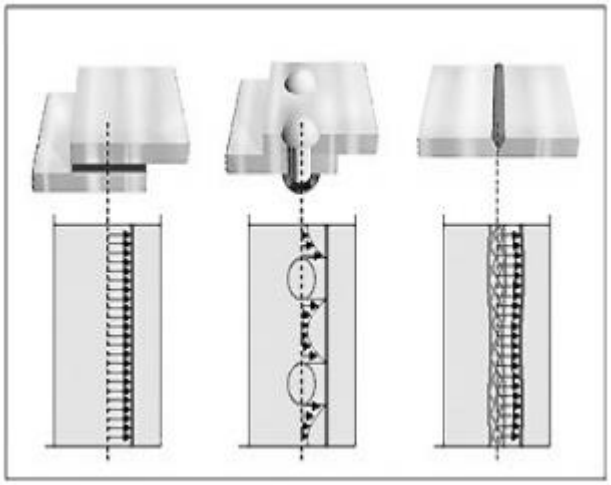


Figura 1: Distribuição de tensão em juntas coladas, rebitadas e soldadas [2].

É possível distinguir dois estágios distintos na formação de uma junta adesiva. Inicialmente, o adesivo deve estar na forma líquida de modo a espalhar-se facilmente na superfície e criar um contato molecular com os substratos. Em segundo lugar, de modo à junta suportar cargas que serão aplicadas em serviço, o adesivo líquido deve endurecer. No caso dos adesivos usados em aplicações de engenharia, o adesivo está inicialmente sob forma de um monómero que polimeriza originando um adesivo polimérico de grande peso molecular [1].

Apesar de diversas vantagens, as juntas coladas, apresentam alguns aspectos que precisam ser analisadas cuidadosamente. Elas apresentam limitada resistência ao calor e a umidade devido à natureza polimérica do adesivo, a ligação não é normalmente realizada instantaneamente, o que leva à utilização de ferramentas de fixação para manter as peças em posição. Precisam de preparação das superfícies, tais como abrasão mecânica, desengorduramento com solvente, ataques químicos, primários e etc.

O modo de carregamento é um fator importante para a resistência das juntas, portanto é importante usar geometrias que evitem tensões localizadas e que garantam uma distribuição uniforme de tensões, principalmente, clivagem e cisalhamento (Figura 2) [1].

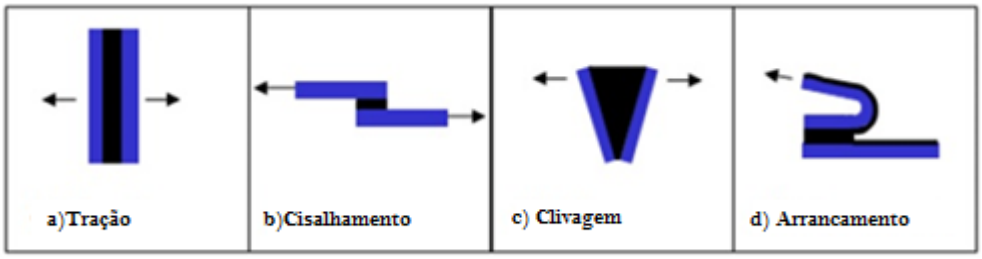


Figura 2: Modos de carregamento [1].

Adesivos funcionam pela propriedade de adesão. Adesão é a atração entre duas substâncias resultantes das forças intermoleculares que se estabelecem entre elas. Este conceito é diferente de coesão, que só envolve forças intermoleculares dentro de uma substância [1]. A Figura 3 ilustra as falhas das juntas por adesão, coesão ou por uma combinação das duas.

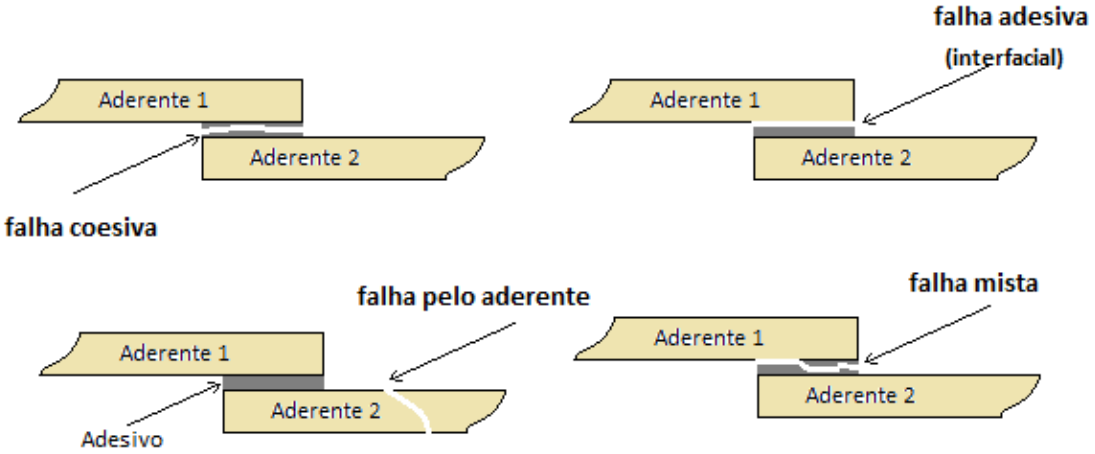


Figura 3: Tipos de fraturas [3].

2.2 Adesivos Estruturais

Um adesivo estrutural é um adesivo que resiste a forças substanciais e que é responsável pela resistência e rigidez da estrutura (~ 7MPa ao cisalhamento). São geralmente termoendurecíveis que necessitam de reticulação química com a adição de um endurecedor e/ ou fornecimento de calor.

Para englobar todas as variedades dos adesivos foram criadas separações em grupos, cujos adesivos tem propriedades semelhantes de estrutura molecular classificando os adesivos segundo as três famílias dos materiais poliméricos:

- Termoplásticas: acrílicas, celulósicas, vinilicas, poliamidas e etc.
- Termoendurecíveis: fenólicas, epóxi, poliéster, poliaromáticos e etc.
- Elastômeros: poliuretanos, nitrilos, silicones e etc [1].

Neste trabalho foi estudado o adesivo epóxi por ser muito utilizado na indústria automobilística.

2.2.1 Epóxi

Adesivo epóxi tem sido muito utilizado na indústria de construção mecânica e na indústria automobilística dado a sua elevada versatilidade, aderindo bem a muitos substratos, exceto alguns polímeros e os elastómeros, devido à sua baixa energia de superfície. Possuem uma elevada resistência mecânica, à tração e ao cisalhamento, são de fácil aplicação, mas tem uma fraca resistência ao arrancamento, a não ser que sejam modificados com um polímero mais tenaz. No entanto, em geral, são muito rígidos e apresentam tempos de cura longo [4,5].

Os epóxis podem ser comercializados sob forma de um só componente ou de dois, sendo compostos em ambos os casos por uma resina epóxida e um endurecedor, também conhecido por agente de cura, podendo ser disponibilizados como adesivos líquidos, pastas sólidas e filmes.

No caso de um só componente, o endurecedor é incorporado na resina e o processo de cura tem que ser efetuado normalmente a quente (temperaturas

superiores a 120ºC) de forma a ativar o catalisador. Após sua ativação, o processo de cura é então iniciado.

Para os adesivos de dois componentes, a cura pode ser processada a partir dos 5ºC ou até a temperatura ambiente (como em muitos casos), devendo-se ter sempre atenção para que se consiga garantir as quantidades exatas de resina e endurecedor, bem como uma mistura homogênea entre os mesmos. No entanto, o processo de cura poderá ser acelerado pelo aumento da temperatura que são curados [2].

Contudo, torna-se incorreto definir adesivo epóxi de uma maneira generalizada, como se todos estes adesivos tivessem propriedades similares. Dependendo do tipo de resina e agente de cura (endurecedor) utilizado, assim como da formulação específicas dos mesmos, podem oferecer ao utilizador uma variedade quase infinita de propriedades, bem como uma ampla diversidade de aplicação e características de cura [8]. As propriedades dos adesivos epóxis podem ser então modificados pela adição de outras resinas (poliamida, polisulfido, fenólico, etc,) ou por um elastómero (poliuretano ou nitrilo) [2].

2.3 Adesivos na indústria do transporte

2.3.1 Indústria Automobilística

Adesivos epóxi ou poliuretano substituem solda e parafusos na colagem estrutural das placas metálicas que constituem a carroceria dos veículos. Quando comparada à solda, uma das grandes vantagens da tecnologia de adesivos estruturais é o fato de permitir a adesão em substratos diferentes (como alumínio e aço, magnésio e aço, materiais poliméricos em alumínio, e outras combinações).

A aplicação dessa tecnologia promove melhoria da eficiência energética, pois reduz o peso do veículo, trazendo economia de combustível, já que permite a utilização de chapas metálicas mais finais e mais leves na carroceria. Os adesivos também tornam os carros mais seguros. No caso de uma batida, o adesivo absorve energia e acompanha a deformação estrutural sofrida pelo veículo, distribuindo a

energia liberada no impacto. Além disso, os adesivos garantem maior durabilidade aos carros, uma vez que a manutenção fica mais fácil [6].

Elastomêros de alta eficiência permite a produção de peça mais leves, trazendo benefícios relevantes ao produto final como: redução do consumo de combustível, já que contribui para a diminuição do peso do veículo, melhor processabilidade, uma vez que manter um elevado índice de fluidez nos compostos facilita o enchimento dos moldes mais complexos. No item segurança, peças como tampas de *airbags* se tormam mais finas, suaves e menos quebráveis e os para-choques absorvem impactos maiores [6]. Na Figura 4 mostra exemplos das aplicações do adesivo nos automóveis.

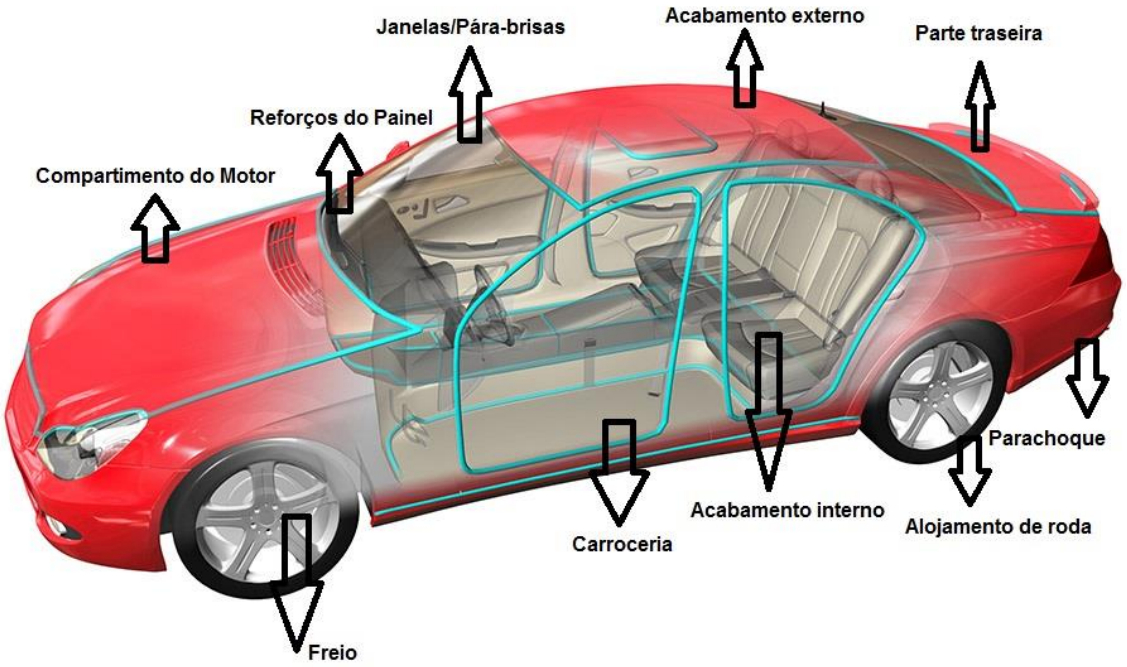


Figura 4: Aplicação do adesivo no veículo [7].

2.3.2 Indústria Aeronáutica

Atualmente, a estrutura de fuselagem da maioria das aeronaves comerciais consiste em uma casca fina feita de chapas de ligas de alumínio. Estas são unidas por peças que reforçam a estrutura, como reforçadores e cavernas.

Nas áreas de maior concentração de tensão dos aviões, como ao redor de portas e janelas, ou que recebem maior impacto, como a ligação de trem de pouso e asas exist’em reforços especiais.

Devido as suas vantagens, as juntas coladas representam uma das principais tecnologias disponíveis para a exploração de novos materiais e para o desenvolvimento de projetos inovadores de configurações estruturais. Atualmente muitas aplicações aeronáuticas de colagem estão em estruturas e peças secundárias (Figura 5), contudo esta tecnologia apresenta grandes potenciais que dependem de um processo robusto e do domínio do dimensionamento e certificação [8].



Figura 5: Algumas partes coladas da estrutura de um Airbus A380 [9].

Para diminuir o peso, em áreas menos críticas, a chapa de alumínio passa por um processo químico para ficar mais fina. No entanto, isso gera grande desperdício de material. Já em algumas áreas de grande tensão, são instaladas chapas adicionais, chamas *doublers,* fixadas por rebites. A colocação dessas chapas existe alta precisão de perfuração, o que aumento o tempo e o custa de montagem [8].

Fanton [10] estudou uma tecnologia chamada de *doublers* colado (Figura 6), consiste em duas ou mais chapas sobrepostas, unidas pelo adesivo estrutural. Ao

promover maior integração das peças, deixa a aeronave mais segura, além de substituir os rebites dos *doublers* convencionais, tornando-a mais leve. Além disso, seu uso reduz ou mesmo elimina a necessidade de as chapas de alumínio passarem por processos químicos.

Os *doublers* colados também diminuem o tempo de montagem, o que pode acarretar em menores custos. Peças coladas, quando bem dimensionadas, conferem ainda maior equilíbrio à estrutura, o que resulta em menor fadiga e reduções do peso da aeronave [10].

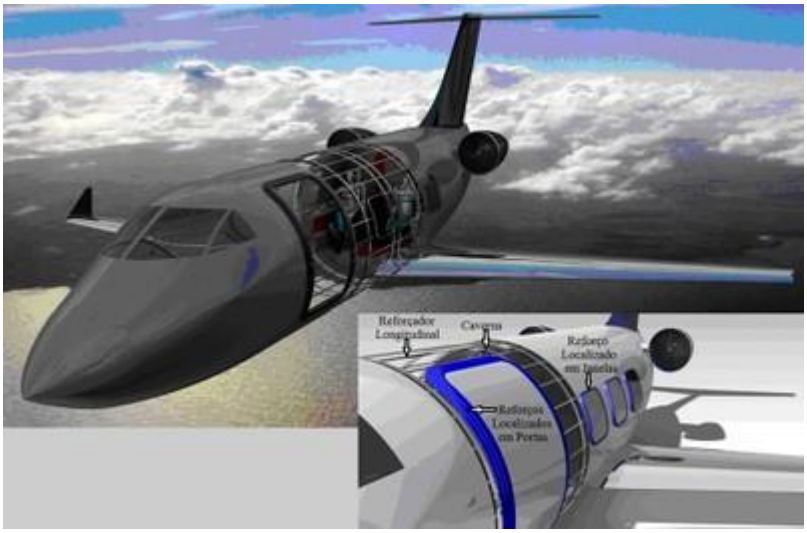


Figura 6: Estrutura convencional reforçada por *doublers* [10].

.

2.4 Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

O conhecimento da T_g é de extrema importância na seleção de polímeros para as mais diversas aplicações. Isto acontece, porque várias propriedades se alteram bruscamente na T_g. Acima da temperatura de transição vítrea, os polímeros tem um comportamento do tipo borracha, facilmente deformáveis, tornando-se dúcteis. Isto acontece devido à existência de movimentos moleculares. Quando a temperatura de um polímero cai abaixo da T_g, os átomos das cadeias poliméricas estão como que congelados numa dada posição, ou seja, não se da o movimento rotacional ou translacional, e o polímero comporta-se de maneira cada vez mais frágil (Figura 7). Muitos fatores podem alterar a T_g de um polímero, entre eles estão a estrutura química, o grau de cura e a massa molar. Várias técnicas estão disponíveis para caracterizar e medir a T_g [1].

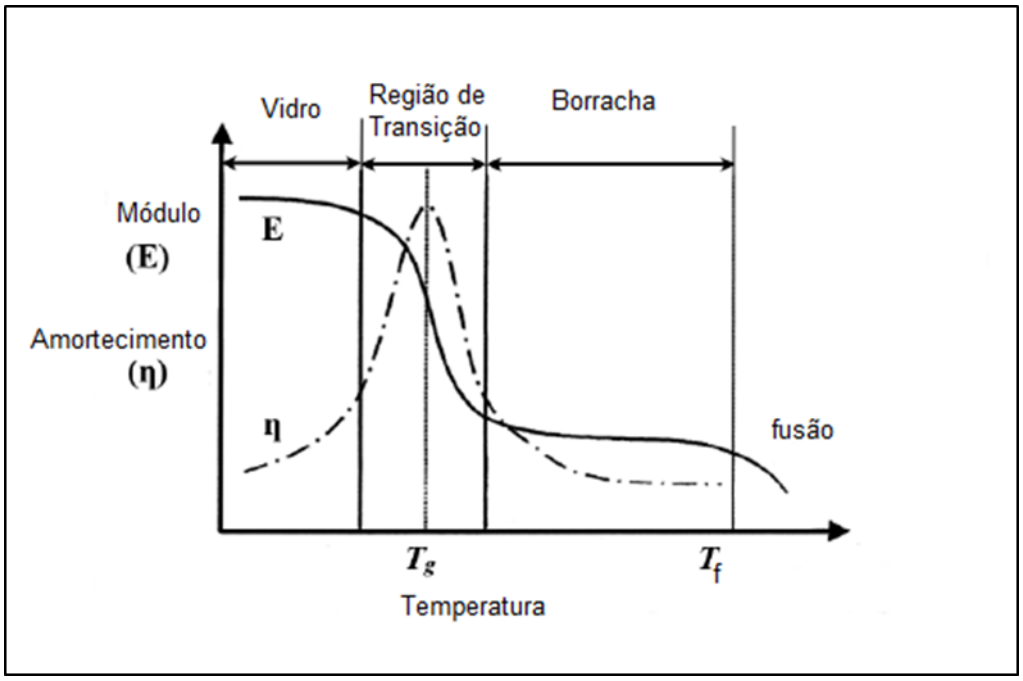


Figura 7: Gráfico Amortecimento x Temperatura para um material polimérico [11].

2.4.1 Fatores que podem Influenciar a T_g

O valor da T_g depende da rigidez ou flexibilidade das cadeias moleculares. A introdução de grupos que restrinjam o movimento rotacional na cadeia de polímeros (menor mobilidade) vai aumentar a T_g [12]. Isto acontece porque a energia de ativação para mudanças conformacionais é maior [13].

Na Figura 8 podemos observar um exemplo do que foi descrito acima.

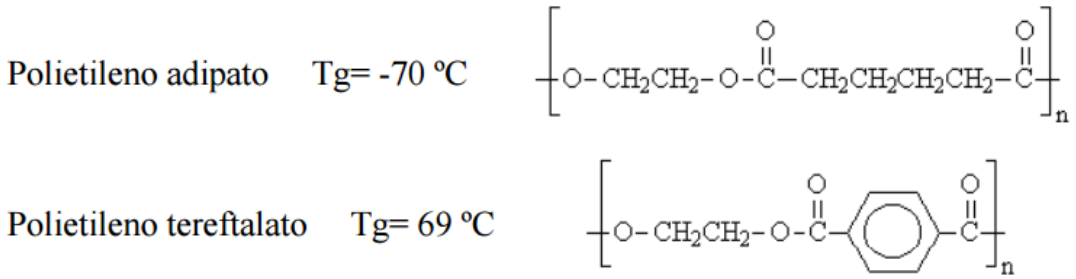
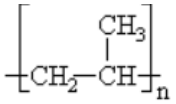


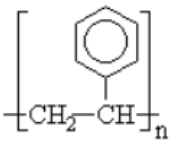
Figura 8: Flexibilidade das cadeias poliméricas [12].

A natureza dos grupos laterais das cadeias pode afetar também a T_g. Caso estes sejam volumosos podem criar barreiras energéticas aos movimentos rotacionais, o que implicam um aumento da T_g. Grupos polares nos polímeros levam ao aumento das forças intermoleculares, o que reduz o volume livre e consequentemente aumenta a T_g [13]. Enquanto grupos laterais flexíveis tendem a limitar o “empacotamento” das cadeias, aumentando a sua liberdade rotacional e diminuindo T_g [12] (ver Figura 9).

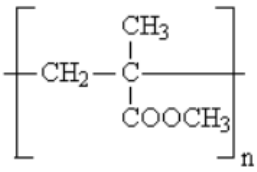
Polipropileno atático Tg= -20 ºC



Poliestireno atático Tg= 100 ºC



Polimetilmetacrilato Tg= 105 ºC



Polibutilmetacrilato Tg= 20 ºC

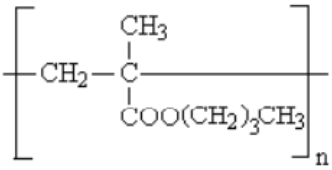


Figura 9: Natureza dos grupos laterais das cadeias a) volumosos b) flexíveis [12].

A T_g também é determinada pelo volume livre, espaço livre entre as moléculas. Admitindo que o volume varia proporcionalmente com a temperatura e que a maior parte da expansão térmica do polímero pode ser explicada por esta variação, quando a temperatura diminui o volume livre reduz até um ponto em que a rotação / translação molecular serão inibidas [12].

A T_g é uma propriedade que acompanha as mudanças das transformações químicas. Para materiais termoendurecíveis, esta aumenta o grau de cura, ou seja, aumenta linearmente durante os estágios iniciais, quando o polímero é levemente reticulado, e exponencialmente nos últimos estágios, quando o polímero é altamente reticulado. Isto sugere uma maior sensibilidade nos últimos estágios de cura. Estes fatores revelam que a T_g é um parâmetro sensível ao processo de cura.

Quando o adesivo é insuficientemente curado, pode ocorrer mais reticulação associada à cura residual no caso de o adesivo ser aquecido acima da T_g. O aumento da T_g durante a cura residual do adesivo parcialmente curado é proporcional ao grau de cura do adesivo. Este é definido como sendo a fração da conversão entre um adesivo não totalmente curado e um adesivo totalmente curado [14].

2.5 Efeito da Umidade

A umidade é um dos principais fatores que afetam a durabilidade das juntas, com o aumento dela, a resistência do adesivo diminui. Isso é especialmente importante em aplicações aonde as juntas são expostas a várias condições de umidade ao longo da sua vida útil [15,16]. Plastificação e dilatação dos adesivos ocorrem com a difusão da umidade e são os principais fatores considerados responsáveis pela mudança da resistência [17].

A difusão é um tipo de transporte de matéria, e tem como objetivo promover o equilíbrio entre duas soluções que se encontram inicialmente, com concentrações diferentes. As moléculas do soluto tendem a se deslocar do meio em que há uma maior concentração, chamado de meio hipertônico, para uma área de menor concentração, conhecido como meio hipotônico. Neste sentido, diz-se que a passagem do soluto ocorre a favor de uma gradiente de concentração. Esse processo é em função da concentração de água, tempo, espessura e temperatura [18].

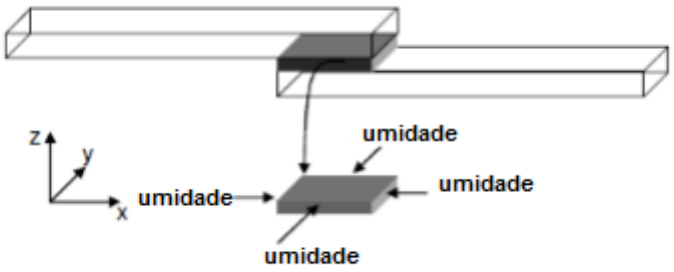


Figura 10: Transporte da água pela espessura [19].

A difusão da água é descrita matematicamente usando as Leis de Fick. Para processos de difusão em estado estacionário, a equação que relaciona o fluxo de difusão Fx com o gradiente de concentração dc/dx é chamada de 1º Lei de Fick [20], conforme a Equação 1:

$$F_x = -D\frac{dc}{dx} \quad (1)$$

Onde D é o coeficiente de difusão e c é a concentração. O sinal negativo na equação acima indica que o fluxo ocorre na direção contrária à do gradiente de concentração, isto é, no sentido das concentrações altas para as concentrações baixas.

Para descrever a difusão em estado não estacionário, é utilizada a equação diferencial parcial, conhecida por 2º Lei de Fick. [20], conforme a Equação 2:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

2.5.1 Efeito da Umidade nas Propriedades dos Adesivos

Muitos estudos têm observado os efeitos do meio ambiente nas propriedades dos adesivos epóxi com diferentes reações de curas, fórmulas, endurecedores e aplicações. O adesivo epóxi é suscetível ao ataque da umidade porque ele é hidrofílico, ou seja, atrai moléculas de água [21-22]. A hidrofilicidade do epóxi pode ser causada pelo grupo Hidroxila (-OH), estes podem formar ligações de hidrogênio entre moléculas de água. A umidade absorvida pode atuar como um plastificante, solvente ou hidrólise de alguns polímeros e adesivos [24]. Alguns efeitos como a plastificação e dilatação são reversíveis. Outros efeitos como uma micro-fissura e hidrólise são processos irreversíveis que contribuem para a degradação das propriedades do adesivo (térmica, mecânica, física e química) [25]. A diminuição das propriedades mecânicas com a absorção de umidade é também acompanhada por uma perda da resistência da junta [26].

A reticulação polimérica do adesivo epóxi pode absorver água até no máximo de 10% de umidade por massa [27], dependendo da composição química, tempo de exposição, temperatura e estado de tensão. Para um sistema epóxi, é estimado que a concentração crítica da água em que a adesão é significativamente afetada é por volta de 1,35-1,45% e a umidade relativa crítica é de cerca de 50-65%.

Devido ao ingresso de umidade, adesivos e substrato podem dilatar. O dilatamento no adesivo é importante para determinar a durabilidade da ligação da junta, pois o inchamento introduz tensões nas juntas [28].

Chang et al [29], relatam que o inchaço mostrou uma relação linear com a umidade relativa. Dilatação geralmente aumenta com a quantidade de umidade e a temperatura de exposição.

Abenojar et al [30], estudaram os efeitos da umidade e da temperatura nas propriedades mecânicas do material compósito (uma resina epóxi reforçada com partículas de B_4C). A degradação do material depende da quantidade absorvida de água. Portanto a mudança do peso é um fator importante para avaliar as perdas das propriedades do material (Figura 11). Observa-se que o ganho de massa na resina sem partículas com 95% de umidade relativa foi de 6%. Entretanto, para 50% UR, a absorção de água varia entre 1% e 2%. O estudo está lidando com absorção e desabsorção, então a redução de massa pode ser observada em todos os casos depois de 48 horas. A conclusão foi que partículas de carbonetos reduz a absorção, entretanto os valores depois do processo de secagem foram similares nos três gráficos (~ 3%) [30,31].

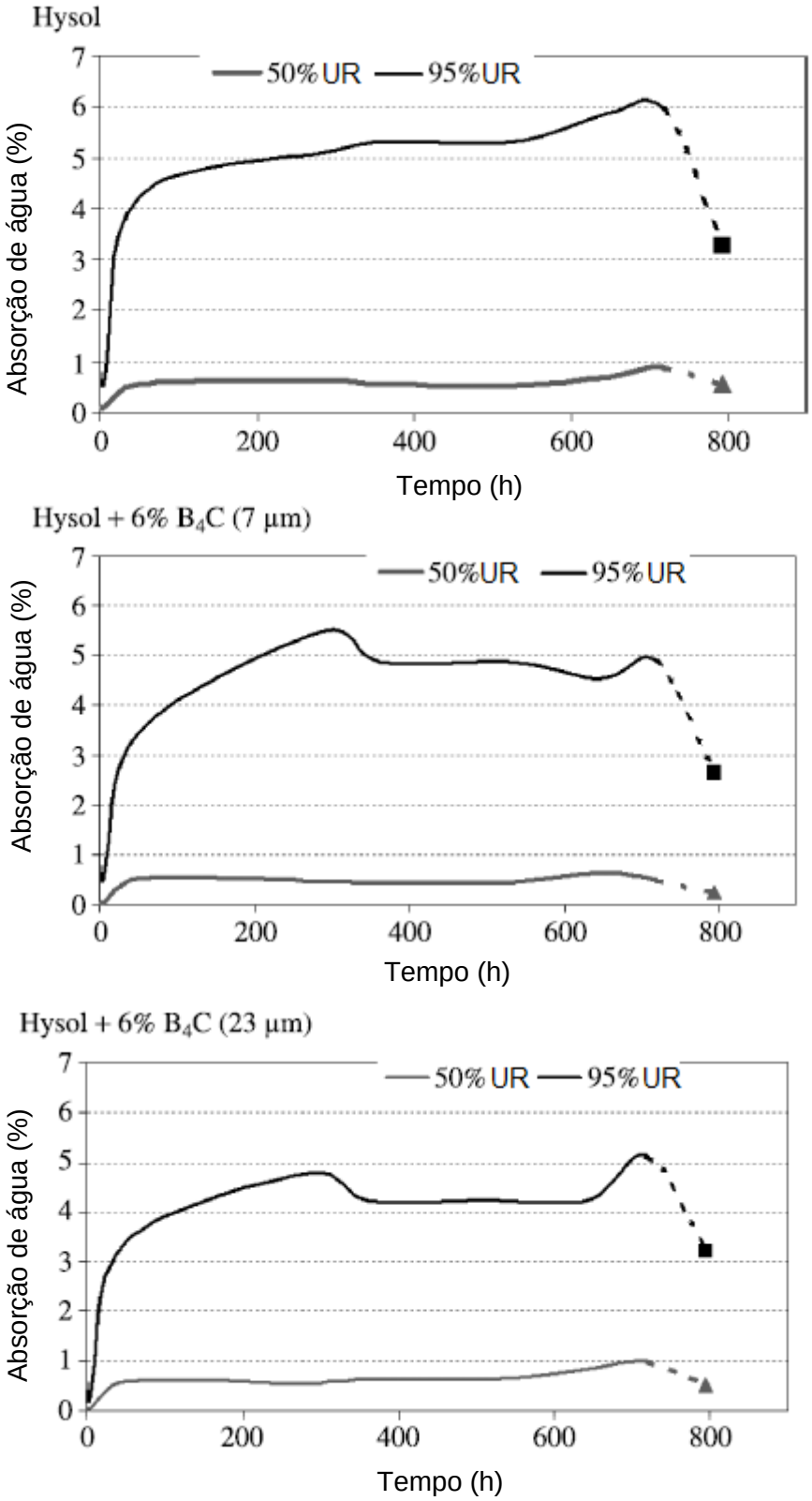


Figura 11: Gráfico de absorção e desabsorção a 60ºC [30].

Umidade e temperatura também influenciam a T_g. Na figura 12 podem ser observadas as variações da T_g com o tempo dependente da umidade relativa (95% e 50%). A variação da T_g é pequena em 95% umidade relativa (UR) a 60ºC. O valor de T_g depende da rigidez ou flexibilidade das cadeias moleculares, quanto menor a mobilidade, mais elevado o valor de T_g. Esta mede a possibilidade da cadeia principal em rodar em tornos das ligações que a constituem [30].

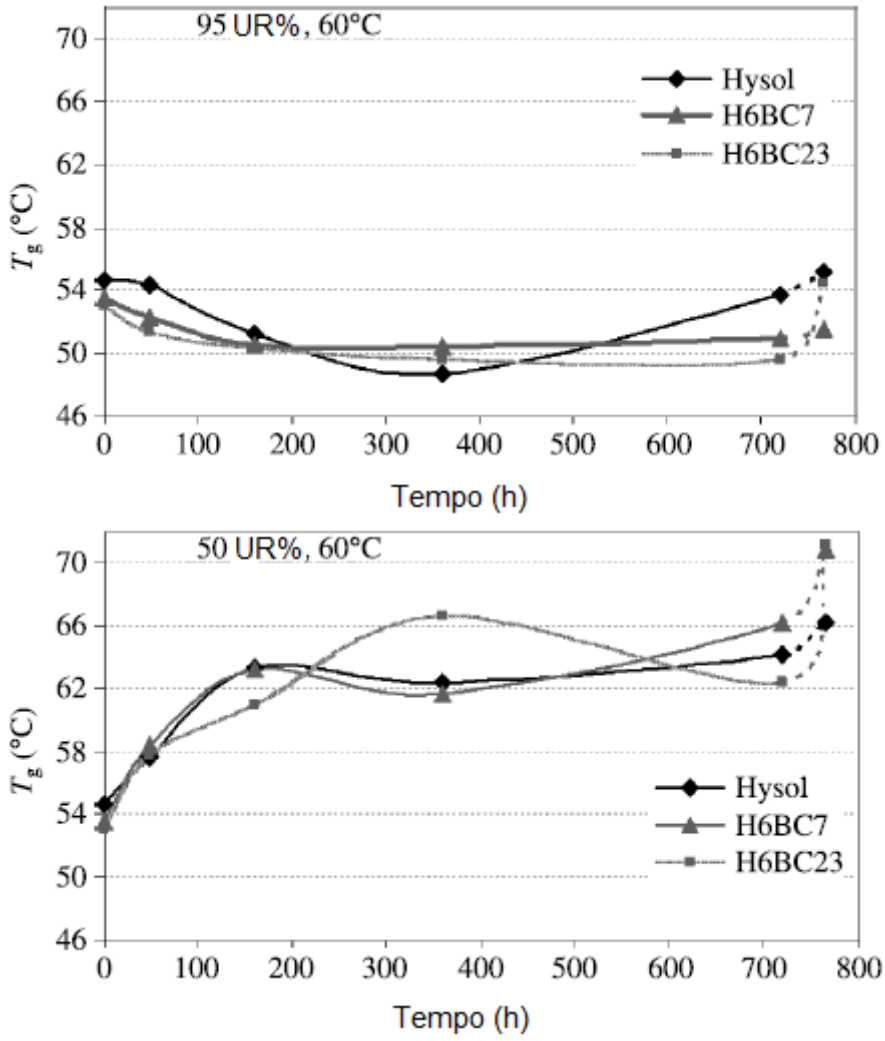


Figura 12: Variação da T_g com o tempo em diferentes umidades relativas [30].

Todos os adesivos estudados neste trabalho [32] tiveram uma redução na resistência à tração e módulo de elasticidade e um aumento na deformação em função do tempo de envelhecimento a 50ºC e 95% UR [32], ver Figura 13. A redução na resistência à tração e aumento da deformação dos adesivos expostos a ambiente com água, pode ser atribuído a plastificação do adesivo causado pela absorção de água.

Ahmad et al [32], concluíram que a temperatura de transição vítrea para o CB10TSS é 31,73ºC que é bem menor do que a temperatura de envelhecimento, portanto a água pode facilmente difundir no adesivo causando a plastificação. Por outro lado o Albipox (T_g= 42,82ºC) e Timberset (T_g= 53,81ºC) possuem uma temperatura de transição vítrea maior, o valor é próximo da temperatura de envelhecimento à 50ºC, então os movimentos das moléculas e a difusão da água são restritas comparada ao CB10TSS. Como resultado a tensão e módulo de elasticidade são menos afetados pela absorção da água.

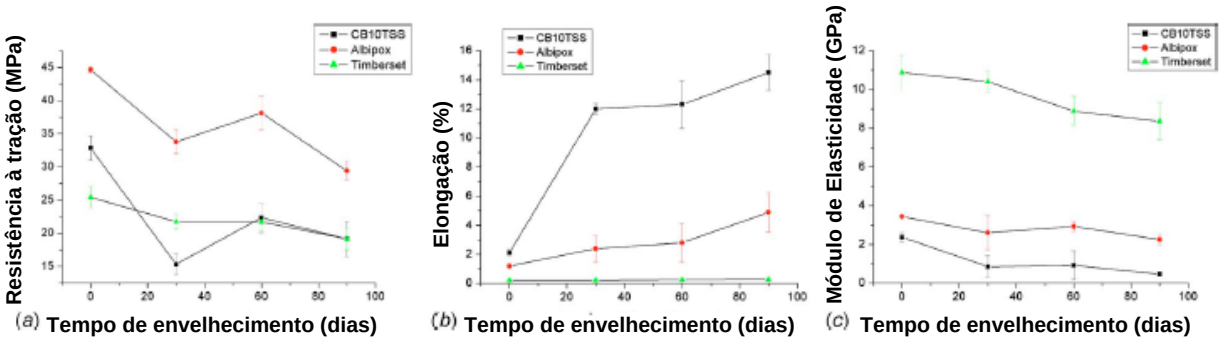
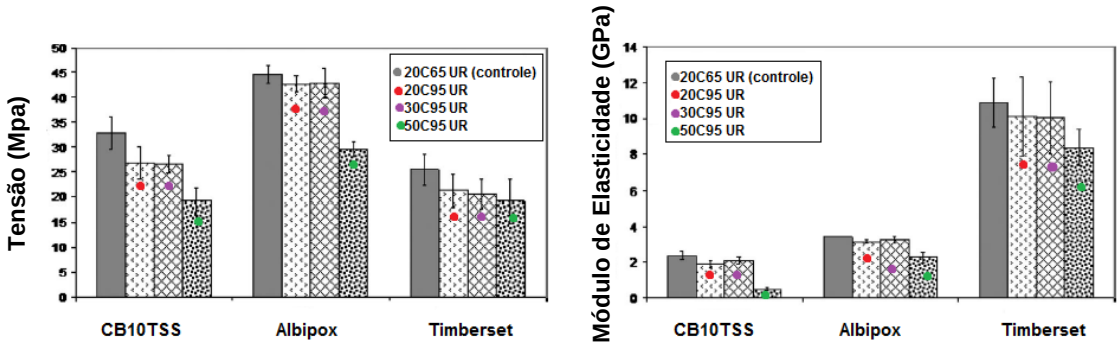


Figura 13: (a) Resistência à Tração; (b) Elongação; (c) Módulo de Elasticidade [32].

Na Figura 14 são observados o efeito da temperatura (20ºC, 30ºC e 50ºC) e alta umidade (95%) nas propriedades mecânicas do adesivo depois de 90 dias. Geralmente, a tensão e o módulo de elasticidade são menores a altas temperaturas. A tensão e o módulo de elasticidade do CB10TSS e Albipox não tem uma significativa diferença a 20ºC e 30ºC porque a T_g dos adesivos estão acima de 30ºC. Entretanto, a 50ºC há uma queda da tensão do CB10TSS e Albipox , pois a temperatura de envelhecimento está acima da T_g desses adesivos [32].

Quando se trata do adesivo Timberset observamos que este também não tem muita diferente na tensão com temperaturas de 20ºC e 30ºC, pois sua T_g é bem maior que as temperaturas de envelhecimento. Entretanto no módulo de elasticidade este adesivo perde em torno de 25% em 50ºC quando comparado à temperatura de controle. Este alto valor no MOE é devido à micro partículas cerâmica que compõem o adesivo e tem como objetivo da uma alta rigidez ao adesivo.



(a) (b)

Figura 14: Gráfico em função da temperatura (modificado) a) Tensão e b) Módulo de elasticidade [32].

2.6 Partículas Termicamente Expansíveis

As Partículas Termicamente Expansíveis (PTEs) consistem numa cápsula termoplástica preenchida com hidrocarboneto líquido. Quando são aquecidas duas transformações ocorrem (Figura 15) [33]:

- Amolecimento do material da cápsula.
- Gasificação do hidrocarboneto líquido dentro da cápsula.

Como consequência, as cápsulas se expandem de 50 a 100 vezes. Quando o calor é removido, a capsula continua rígida e as partículas continuam com a sua forma expandida (Figuras 16 e 17). A faixa de temperatura da expansão varia de 70ºC a 285ºC, dependendo do tipo de partícula [33].

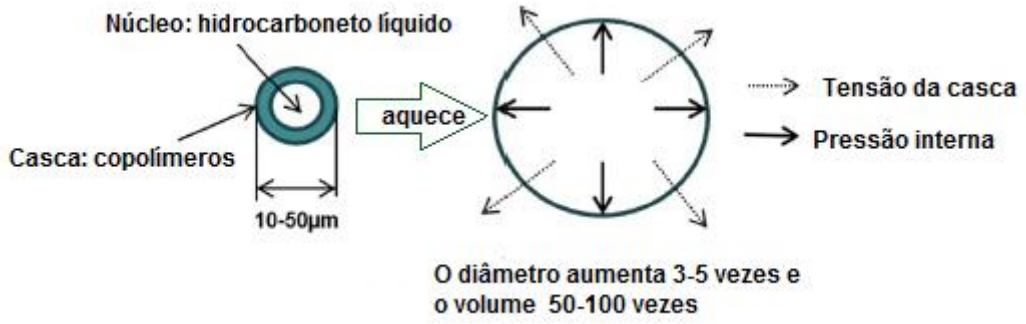


Figura 15: Modelo da expansão mecânica [33].



Figura 16: Etapas da expansão [34].

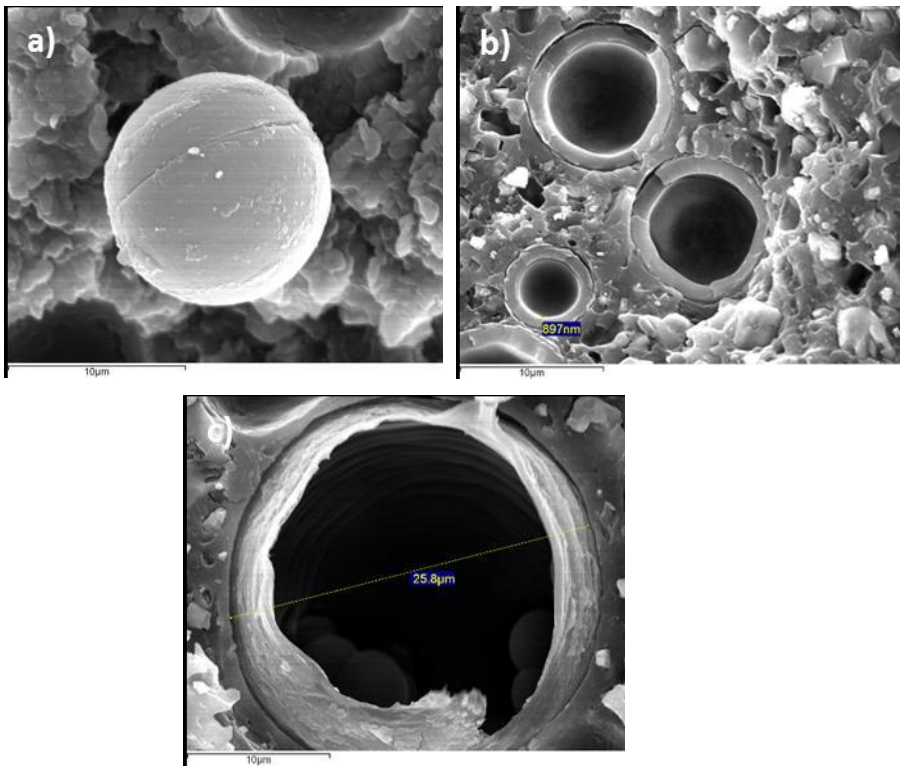


Figura 17: Imagens MEV das PTEs antes a), b) e depois da expansão c) [33].

Na ligação adesiva, PTEs tem sido usadas para fins de reciclagem. Além disso, elas podem ser usadas para modificar o adesivo estrutural para outras finalidades, como aumentar a resistência da junta através da criação de uma junta graduada. No entanto, o sucesso do uso das PTEs no adesivo depende da combinação dessas partículas com o adesivo. Banea et al [33] concluiram que os adesivos modificados com as partículas devem manter suas propriedades o mais próximo possível aos adesivos sem partículas ou em limites aceitáveis, a fim de atender os requisitos da resistência para uma determinada aplicação [33].

2.6.1 PTEs e a Influência nas Propriedades dos Adesivos

Banea et al [33-38], já haviam estudado como as partículas termicamente expansíveis afetam as propriedades mecânicas dos adesivos. A seguir um pequeno *briefing* dos seus estudos relacionado ao adesivo Betamate 2098.

A variação do módulo de Young e da tensão máxima em função da concentração de partículas são apresentados na Figura 18. O adesivo Betamate 2098 tem uma insignificante variação quando se trata da rigidez e uma redução na tensão com o aumento da porcentagem de PTEs (aproxidamente 19% para 5 wt%, 20% para 10wt% e 20% para 15wt%) [35].

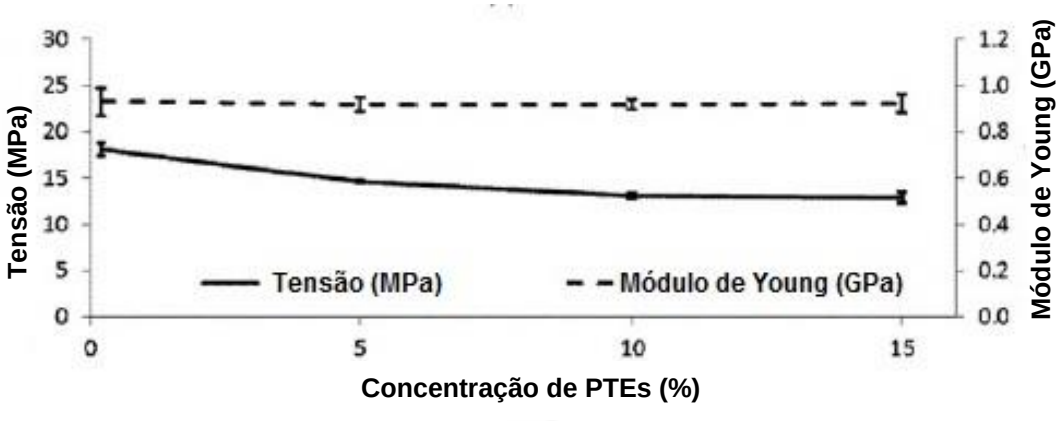


Figura 18: Máxima tensão e módulo de Young em função da concentração de PTEs [35].

Banea et al. [36 e 37], mostraram em seus estudos que conseguia descolar as juntas adesivas com um método de indução para ativar as partículas a se expandirem, sendo muito útil na indústria automobilística, pois pode-se reciclar as estruturas dos veículos coladas.

Na Figura 19, o gráfico apresenta a temperatura em função do tempo por cada quantidade de partículas no adesivo modificado Betamate 2098 que apresenta ótimas condições para uma fácil descolagem: PTEs ≥ 15% e $T_{descolagem} \geq 120ºC$.

O tempo para descolagem do adesivo desempenha um fator importante na desmontagem porque está relacionado ao custo dessa operação. O tempo de descolagem das juntas depende principalmente do tempo de expansão das partículas dentro da matriz dos adesivos curados, o qual depende de vários outros parâmetros (espessura, propriedades térmicas do substrato e do adesivo e da potência de indução do calor). Além disso, a rigidez do adesivo também influência na expansão das PTEs, ou seja no tempo de descolagem. Na metodologia usada nesse estudo, o tempo de desmontagem leva 60 segundos para o adesivo Betamate 2098 [36].

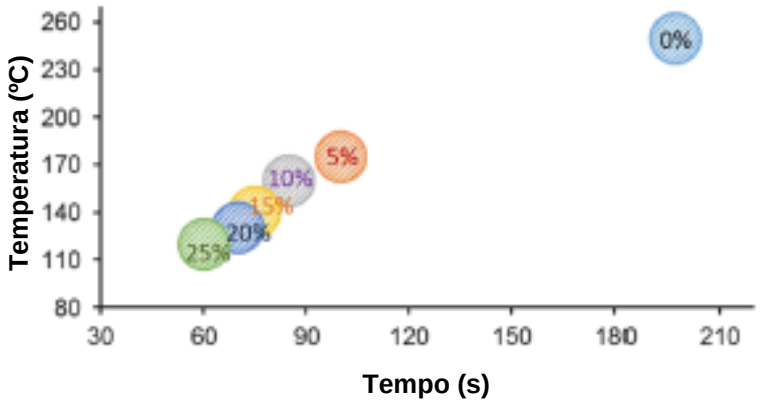


Figura 19: Testes de descolagem [36].

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Adesivo

Para esse estudo foi analisado o adesivo Betamate™2098, um epóxi de 2 componentes, fornecido pela Dow Automotive (Figura 20). Este adesivo fornece uma boa durabilidade ao carro em casos de batidas, maior resistência ao cisalhamento e ao impacto. No Anexo A encontra-se a ficha técnica do adesivo.



Figura 20: Adesivo Betamate™ 2098.

3.1.2 Partículas Termicamente Expansíveis

As partículas escolhidas para este estudo foram com as especificações, 031 Du 40 (Figura 21), fornecidas pela Expancel Nobel Industries (ficha técnica encontra-se no Anexo B). Os dados obtidos do fornecedor são apresentados na Tabela 1, aonde $T_{inicial}$ é a temperatura a qual as partículas começam a se expandir e a T_{max} é a temperatura de máxima expansão.



Figura 21: Partículas 031 DU 40 [38].

Tabela 1: Características das PTEs.

Tamanho da partícula [µm]	10-16
$T_{inicial}$ [ºC]	80 - 95
$T_{max.}$ [ºC]	120 - 135

Os adesivos modificados com as partículas são misturados usando um misturador SpeedMixer (DAC 150.1 FVZ Speedmixer; Hauschild, Germany) por 60s e 2500 rev/min (Figura 22).



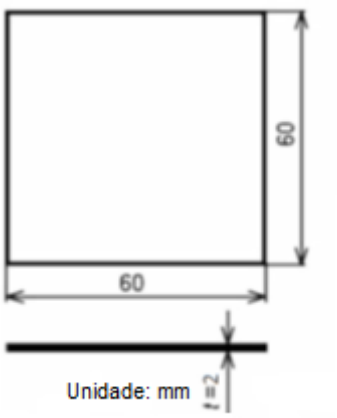
Figura 22: Misturador (SpeedMixer).

3.2 Métodos

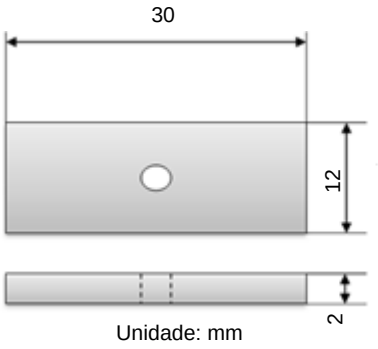
3.2.1 Fabricação de Corpos de Prova

Os corpos de prova para os testes de tensão, difusão e T_g foram produzidos por uma cura do adesivo em um molde entre duas placas de aço com um silicone de borracha de acordo com a NF T76-142 [9]. A moldura de silicone de borracha é usada para evitar que o adesivo escape. As dimensões da placa do adesivo são definidas por esse silicone. O molde permite criar duas placas, uma para o teste de difusão e outra para testes de tensão, portanto as duas placas tem 2 mm de espessura.

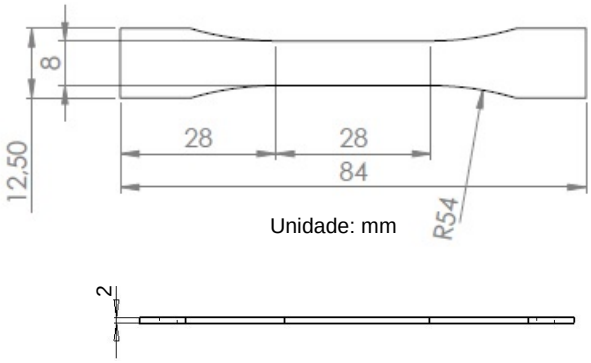
As geometrias dos corpos de prova são representadas na Figura 23 e o molde de manufatura das placas nas Figuras 24 e 25.



(a)



(b)



(c)

Figura 23: Corpos de prova (a) do teste de difusão; (b) teste da T_g; (c) teste de tensão.

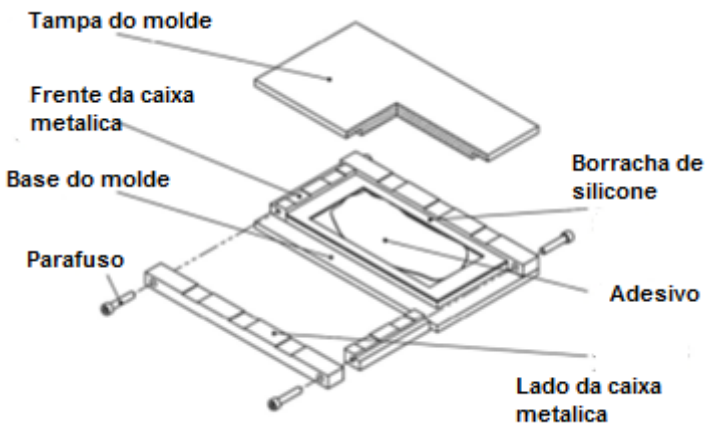


Figura 24: Representação do molde usado para fabricar os corpos de provas [39].

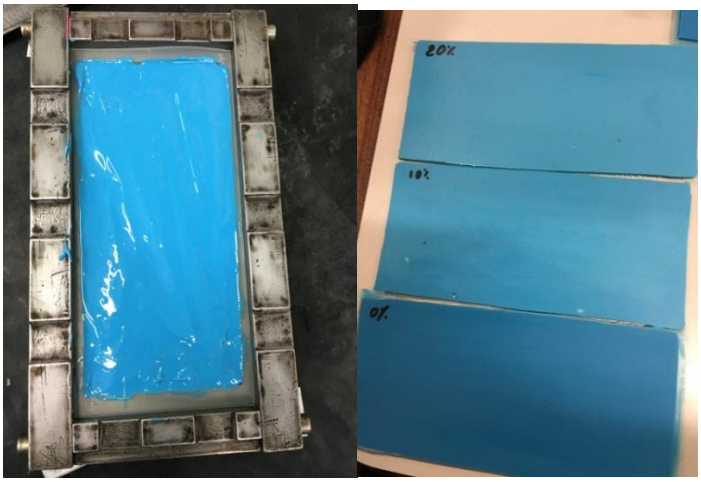


Figura 25: Molde com o adesivo Betamate 2098.

Depois de colocar o adesivo no molde, este é colocado sob pressão usando uma prensa hidráulica INTOCO® (Figura 26) e depois curado a temperatura ambiente.



Figura 26: Prensa hidráulica.

3.2.2 Teste de Difusão

3.2.2.1 Processo experimental

De acordo com a ISO 294-3 [41], a geometria usada é um quadrado com 60 mm de comprimento e 60mm de largura e 2 mm de espessura. O uso desta geometria é pelo fato da água penetrar perpendicularmente pela espessura do adesivo. Três corpos de prova para cada concentração de PTEs (0%, 10% e 20%) foram testados para obter resultados mais confiáveis. As amostras são representadas na Figura 27.



Figura 27: Corpos de prova para difusão com diferentes porcentagens de PTEs.

Depois de serem produzidos, os corpos de prova são colocados na sílica para tirar qualquer umidade que o adesivo possa ter até a massa estar constante.

Depois de lixadas as superfícies dos corpos de prova, para ter certeza que eles não têm agente desmoldante ou outro contaminante que alterasse a absorção, o peso e a espessura inicial são medidos. Então as amostras são colocadas em uma jarra com água destilada, aonde elas são mantidas até a massa absorvida (M_∞) saturar a uma temperatura de 32 ºC.

Durante o envelhecimento, os pesos dos corpos de prova foram medidos usando uma balança de precisão (Figura 28) com 1mg de precisão (Kern-Toledo, Balingen, Germany). Inicialmente, as pesagens eram feitas 4 vezes ao dia, quando a taxa do crescimento das massas diminuíram, as medições foram reduzidas para 2 vezes ao dia.



Figura 28: Balança de precisão para as medições da massa dos corpos de prova.

Os mesmos corpos de prova e temperaturas usados no teste de absorção foram usados para calcular a desabsorção.

3.2.2.2 Análise da Difusão

A umidade absorvida foi calculada pela análise da mudança do peso dos corpos de prova antes do envelhecimento e depois da imersão na água em função do tempo, conforme a Equação 3:

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \qquad (3)$$

M_t é a água absorvida e m_t é a massa do corpo de prova, ambas em função do tempo t, enquanto envelhecimento acontece e m_0 é a massa do corpo de prova seco.

Crank [42] propos a simplificação da Equação (2), obtendo a equação 4:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi h}}\sqrt{Dt} \qquad (4)$$

Onde:

$$M_t = M_\infty - M_\infty \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{20} \frac{1}{(2n+1)^2} exp\left[-\frac{(2n+1)^2 D\pi^2}{h^2} t\right] \quad (5)$$

A Equação 5 representa a absorção de água para a primeira fase do Modelo de Fick para um tempo específico. M_∞ é a massa saturada e *D* é o coeficiente de difusão, *h* é a espessura e *t* é o tempo.

Calculando as Equações (2 e 4) obtemos a equação da difusão:

$$D = \left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)^2 \times \frac{\pi}{16} \times \frac{h^2}{t} \quad (6)$$

O gráfico da difusão foi obtido pela plotagem da massa do corpo de prova (m_t), em função da raiz quadrada do tempo. A parte inicial dessa curva é linear e o coeficiente de difusão é determinado pela inclinação da parte linear do gráfico [20], como mostra a Figura 29.

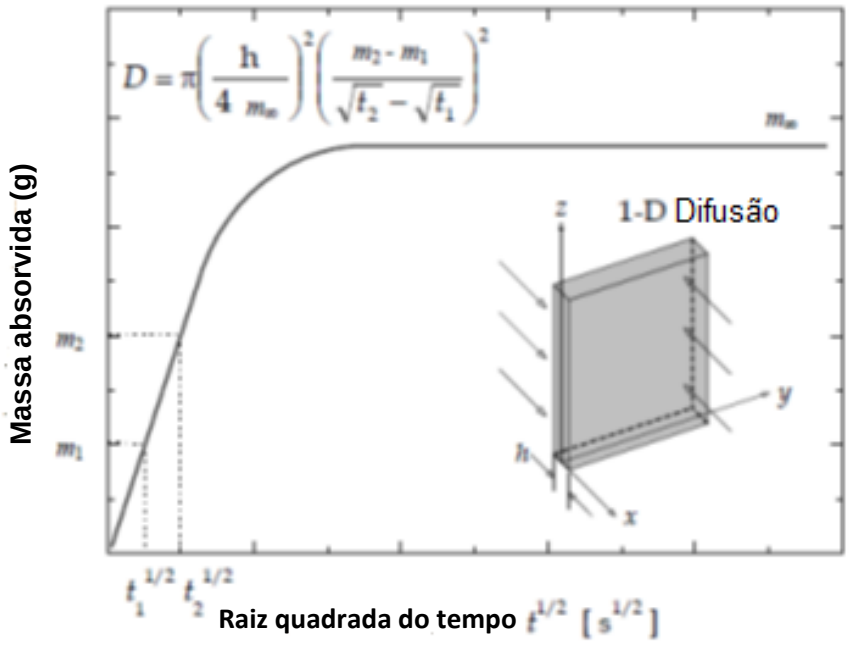
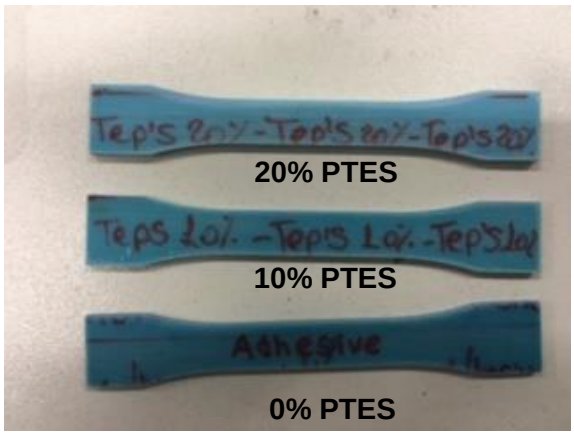


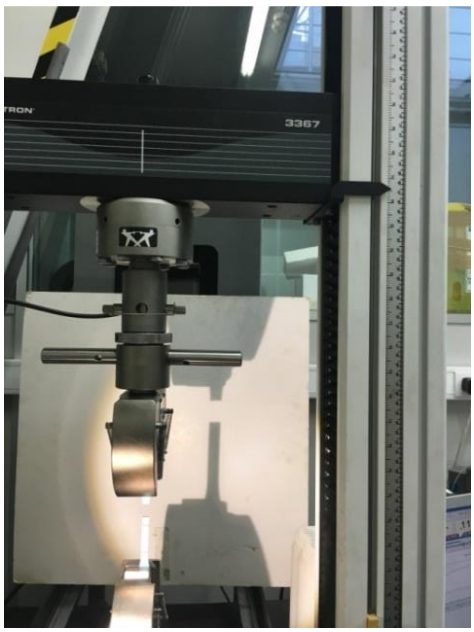
Figura 29: Gráfico de difusão [20].

3.2.3 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados no laboratório da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em Portugal. Os corpos de prova (Figura 30 (a)) foram testados na máquina INSTRON (Figura30 (b)), Norwood-EUA, modelo 3367 com uma velocidade de 1 mm/min, em temperatura ambiente a 25ºC e em uma câmera ambiental a 80ºC.



(a)

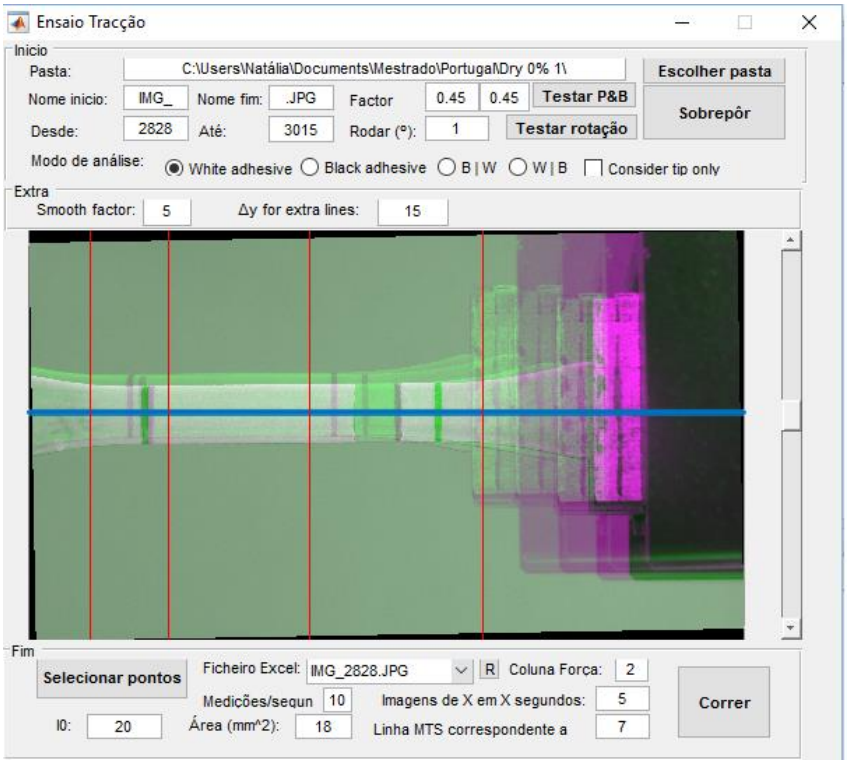


(b)

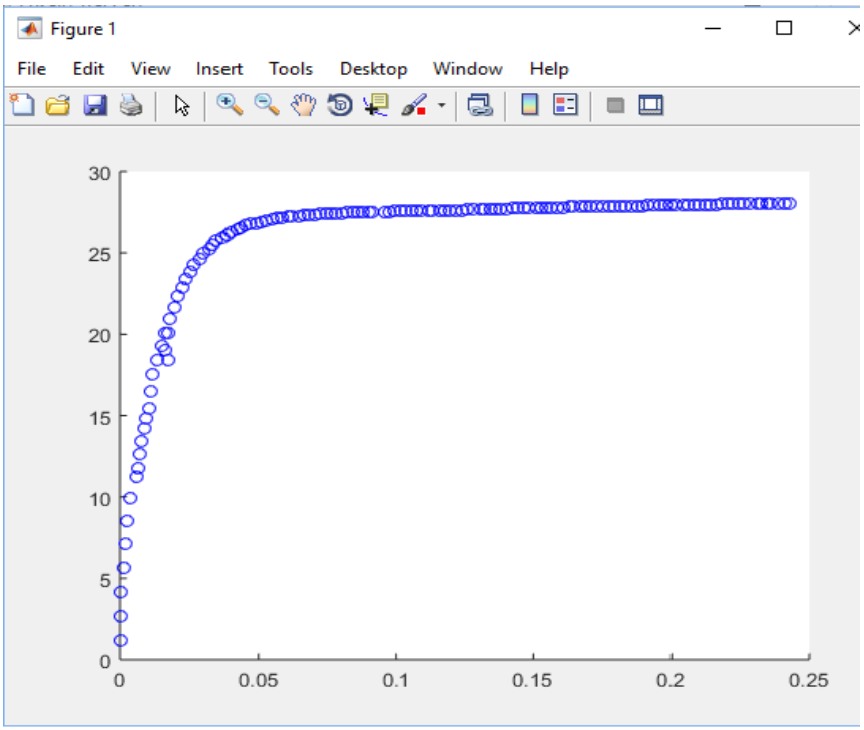
Figura 30: Corpos de prova (a) para o teste de tensão (b) ensaiados na máquina de tração.

Para medir a deformação das amostras no ensaio de tensão foi utilizada uma técnica de medição sem contato por registro fotográfico. Para gerar a curva tensão x deformação, o grupo ADFEUP desenvolveu um programa no Matlab que analisa as imagens da câmera e os dados obtidos na máquina de tração (Figura 31).

No programa foram feitas 4 linhas verticais vermelhas, para mostrar o quanto as duas marcas desenhadas no corpo de prova foram deslocadas. A linha horizontal representa qual parte do corpo de prova foi analisado. Observa-se que são inseridos parâmetros, como a área, a distância entre as marcas, tempo entre as imagens e a coluna e linha onde a carga começa no ficheiro do excel.



(a)



(b)

Figura 31: (a) Interface do programa Matlab; (b) Gráfico tensão x deformação gerado pelo programa.

3.2.4 Ensaios para determinar a Temperatura de Transição Vítrea *(T_g)*

Os ensaios para determinar a T_g foram feitos num aparato (Figura 32) desenvolvido por Adams et al [43].

O método consiste em vibrar uma amostra em um corpo de prova de ressonância e registrar a temperatura e a amplitude. A partir da teoria da vibração forçada, o amortecimento é proporcional ao inverso da amplitude. Então, quando a amplitude se encontra no mínimo, o amortecimento se encontra no máximo. O valor exato do amortecimento não é necessário, só a temperatura que ocorre esse pico [44].

As bobinas foram fixadas à base, enquanto os ímas foram fixados a barra da alumínio. A barra foi submetida a excitação e começa a vibrar a frequência de ressonância através de uma corrente sinusoidal alimentada a bobina de condução (Figura 33). A vibração induz uma tensão que é proporcional a amplitude máxima de desclocamente da barra na bobina de resposta. Ao se proceder o aquecimento do adesivo, este revela um pico no seu amortecimento. Esse pico no amortecimento revela-nos a temperatura de transição vítrea [13].

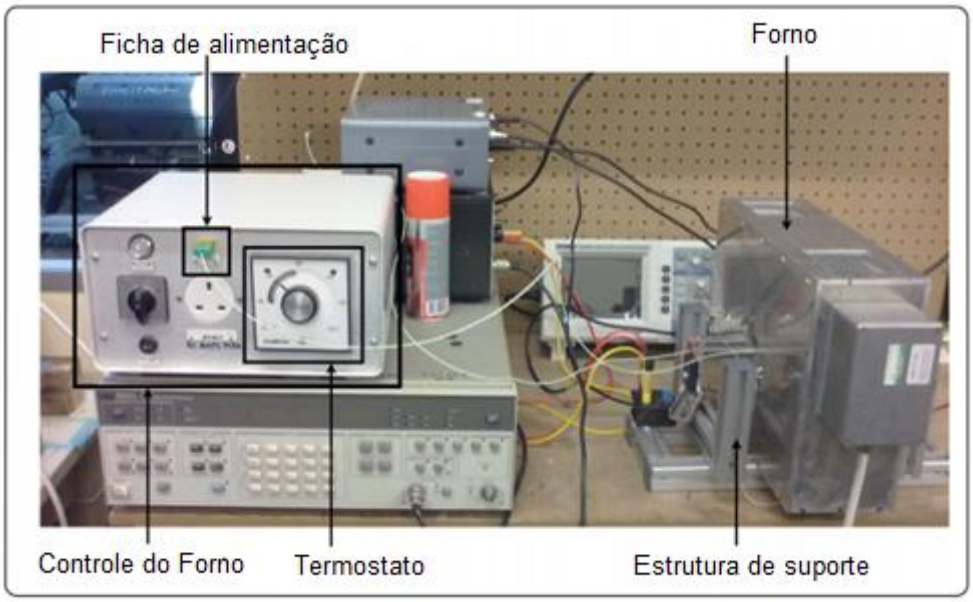


Figura 32: Aparato para medição da T_g [44].

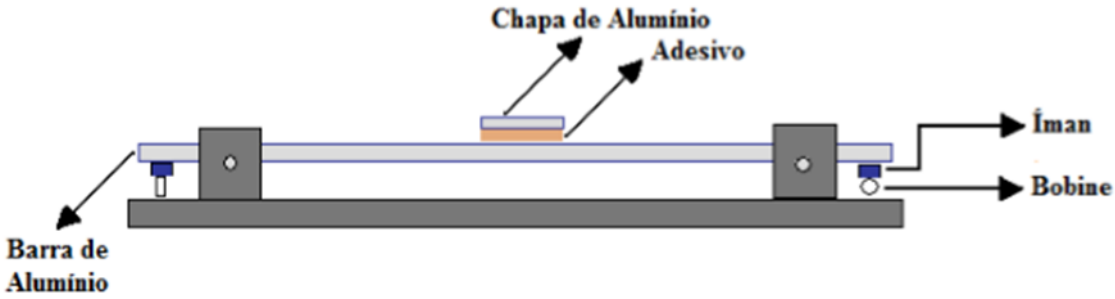


Figura 33: Esquema da barra usando o método de vibração [13].

3.2.5 Análise no Microscópio Eletrônico de Varrimento (MEV)

As superfícies de fratura dos corpos de prova de tração foram analisadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varrimento(MEV) de alta resolução, com Microanálise por Raios X, JEOL JSM 6301F/ Oxford INCA Energy 350, no laboratório CEMUP da Universidade do Porto (ver Figura 34). O objetivo desta análise foi verificado a influência da temperatura e da umidade no tipo de fratura do adesivo modificado com PTEs.

As amostras foram revestidas com filme fino de Au/Pd, por pulverizacão catódica (sputtering), utilizando o equipamento SPI Module Sputter Coater, com 200 segundos e uma corrente de 15 mA.

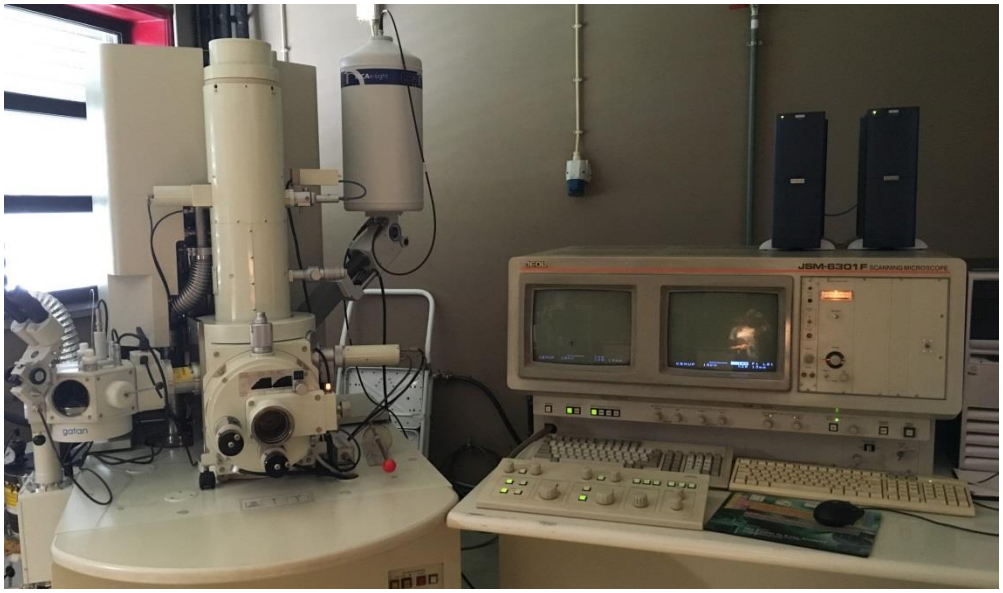


Figura 34: Microscópio Eletrônico de Varrimento(MEV) de alta resolução.

4 Resultados e Discussão

4.1 Análise da Difusão

4.1.1 Coeficiente de Difusão

Os valores experimentais e analíticos da 1º fase do Modelo de Fick são apresentados nas Figuras 35-37. Para absorção foram necessários 36 dias para a massa do corpo de prova saturar e na desabsorção foram 25 dias, no gráfico as curvas representam 57 dias em água e 36 dias em sílica. Ambos em água destilada com e a uma temperatura de 32ºC. Foram escolhidos dois pontos para serem analisados, $M_{1\infty}$ que representa o inicio da saturação e $M_{2\infty}$ o final da saturação.

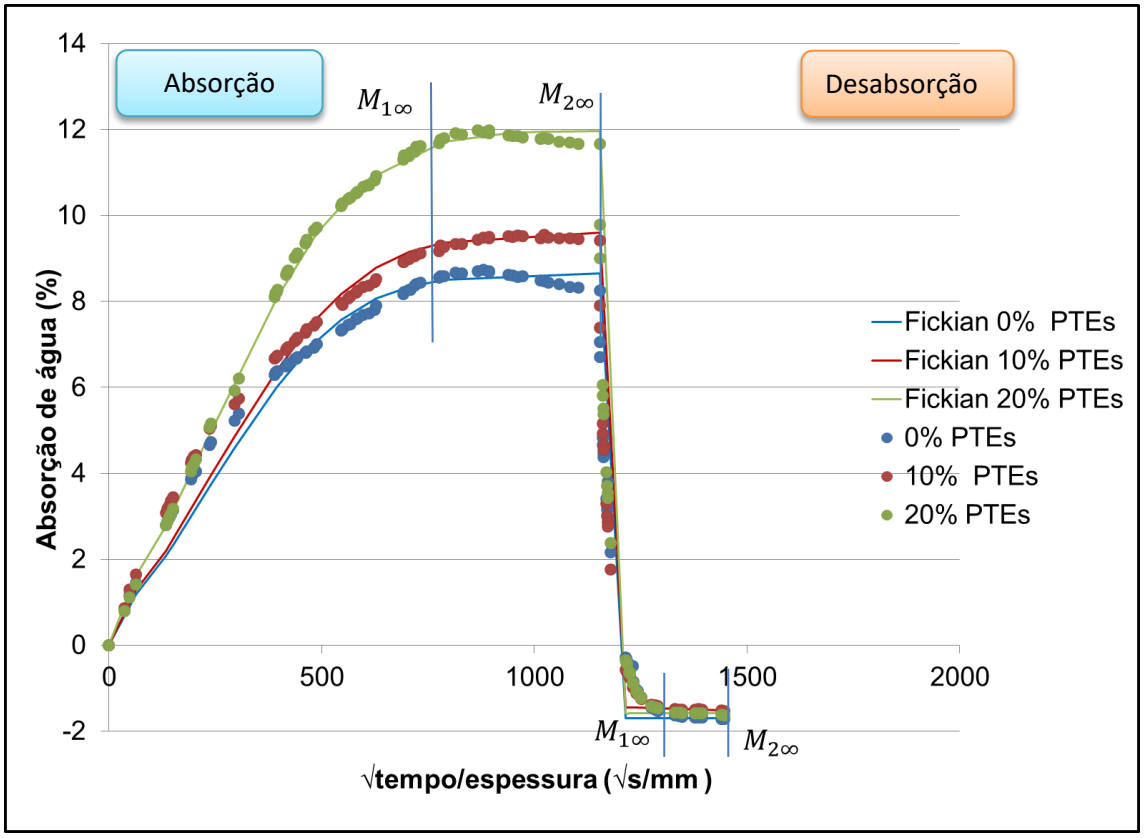


Figura 35: Análise da difusão experimental e analítica.

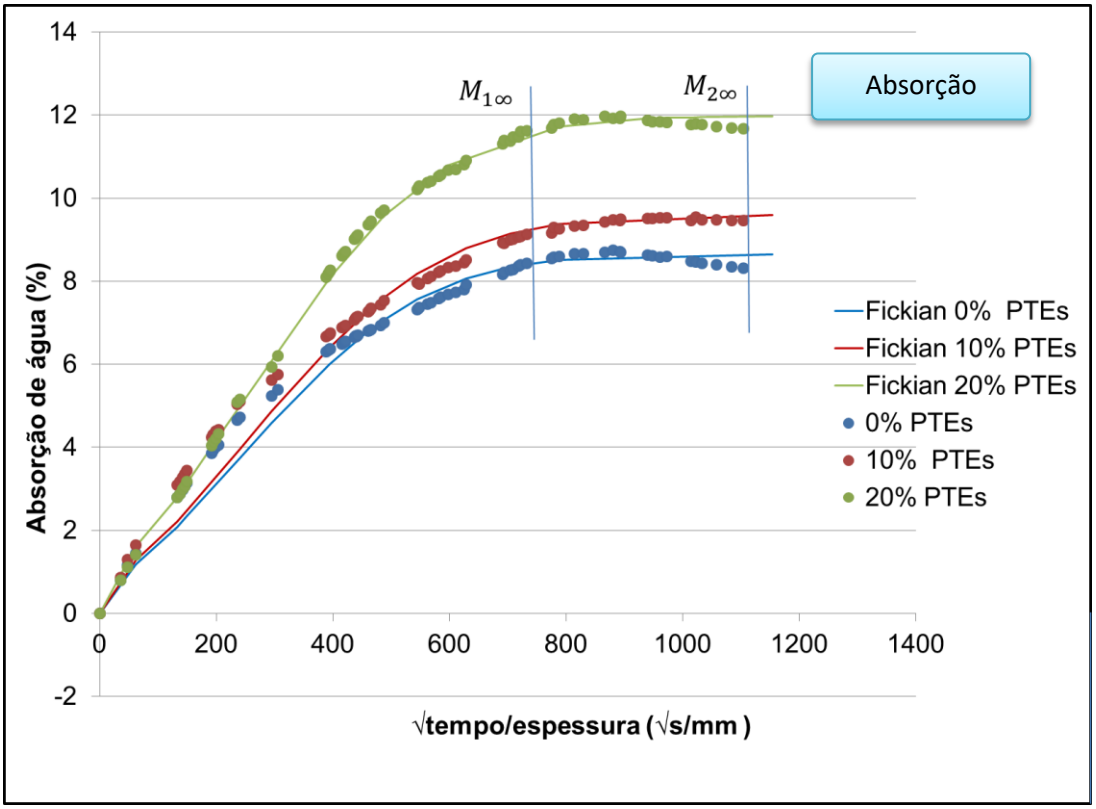


Figura 36: Análise da difusão experimental e analítica (absorção).

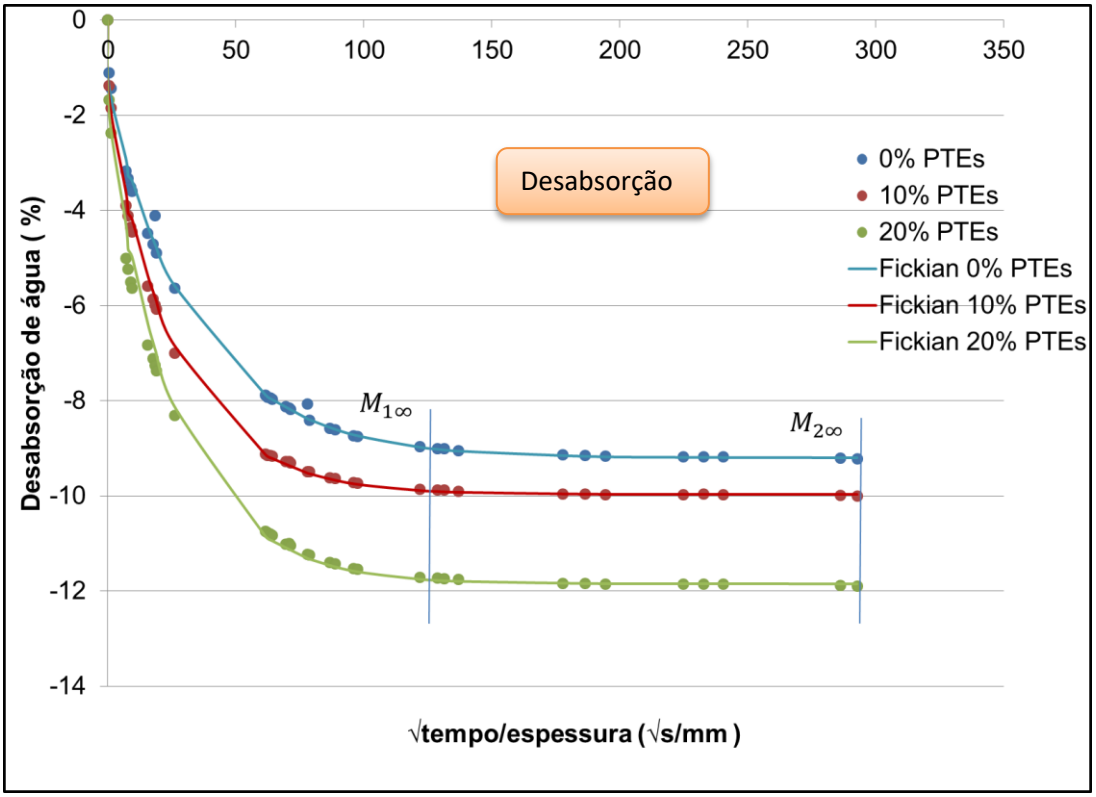


Figura 37: Análise da difusão experimental e analítica (desabsorção).

Os corpos de prova levaram um tempo para saturar. Estudos [45] comprovam que a temperatura acelera o processo da difusão.

Tabela 2 apresenta os resultados do coeficiente de difusão e a Tabela 3 os dias que as amostras levaram para absorver e desabsorver água. Observa-se que o adesivo sem partículas apresenta um coeficiente de difusão maior do que o adesivo com as PTEs, mostrando que as partículas de água penetram mais rapidamente no interior das cadeias poliméricas das amostras com 0%, mas os adesivos com partículas absorvem mais água, principalmente os com 20% de PTEs. Estes resultados estão de acordo com o estudo [46] que mostrou que partículas podem causar maior absorção de água.

Foi observado que o processo de desabsorção foi mais rápido do que a absorção. Estes resultados estão de acordo com Crocombe et al [47]. Os autores explicam que acontece uma mudança na estrutura do adesivo devido o ingresso da umidade. Na absorção mecanismos como ligação de hidrogênio entre moléculas de água, dilatação e micro-fissuras podem acontecer, enquanto na desabsorção somente a difusão da água acontece.

Nota-se também que os corpos de provas perdem massa quando comparado ao seu valor inicial. Esse efeito é observado também no estudo de Zhong et al [46 e 47].

Tabela 2: Resultados do coeficiente de difusão.

	Absorção			**Desabsorção**		
Propriedades	**0%**	**10%**	**20%**	**0%**	**10%**	**20%**
$M_{1\infty}$**(%)**	8,2	8,92	9,74	-1,53	-1,41	-1,46
$M_{2\infty}$**(%)**	8,6	9,6	11,8	-1,7	-1,52	-1,6
Coeficiente de dif. (m²/s)	$6{,}37\text{x}10^{-14}$	$5{,}79\ \text{x}10^{-14}$	$5{,}95\text{x}10^{-14}$	$2{,}27\text{x}10^{-14}$	$1{,}9\text{x}10^{-14}$	$3{,}13\text{x}10^{-14}$

Tabela 3: Tempo para absorção e desabsorção.

	Absorção	**Desabsorção**
	Dias	**Dias**
$M_{1\infty}$ **(%)**	25	17
$M_{2\infty}$ **(%)**	57	36

4.1.2 Dilatação

A dilatação varia de acordo com a temperatura, portanto altas temperaturas têm grandes chances de mudar o volume dos corpos de prova [47]. Esse fenômeno pode afetar a durabilidade da junta adesiva, acarretando na diminuição da resistência e aumento na ductilidade.

Muitos autores [48-51] sugerem que as moléculas de água podem trabalhar na reticulação polimérica de duas formas: as moléculas podem preencher o volume vazio ou a água se infiltra na estrutura molecular do polímero através das ligações de hidrogênio. No primeiro caso as moléculas de água tem mobilidade. Nesse caso, não ocorre dilatação, pois já existe um preenchimento do volume de água. No segundo caso, as moléculas de água ficam imobilizadas e, portanto ocorre dilatação. Há vários experimentos que mostram o aumento do volume e outros que não, isso irá depender da natureza da ligação entre a água e a cadeia polimérica.

A variação da espessura é controlada por um micrometro (Mitutoyo, Mizonokuchi, Japan) e consequentemente a dilatação é medida pela Equação 7.

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_f - V_0}{V_0} \qquad (7)$$

Onde V_f é o volume do corpo de prova depois do envelhecimento e V_0 é o volume depois de secar e antes do envelhecimento. Durante o envelhecimento, as espessuras de três pontos distintos não obtiveram significavas mudança então foi verificada dilatação a uma temperatura de 32ºC.

4.2 Medição da T_g

Como já foi apresentado no capítulo 3, a T_g é medida em função do amortecimento máximo [43].

A Figura 38 e a tabela 4 mostram a média de 2 ensaios da T_g com e sem partículas em diferentes estados de umidade (seco e com água). No estado seco, os adesivos com mais partículas tem uma T_g maior comparado com aqueles sem partículas.

Por outro lado, para os testes de absorção a T_g diminui com o aumento da concentração das partículas. Vários estudos [10,20,28-31] sugerem que a presença das moléculas de água no volume vazio do adesivo é um fator decisivo para a depressão da T_g, afetando a cadeia polimérica. Como foi demonstrado na seção anterior (4.1), os adesivos modificados com PTEs absorvem mais água, portanto a T_g destes é menor quando comparada ao adesivo não modificado.

Tabela 4: Valores T_g

	Seco			Absorção		
PTEs	0%	10%	20%	0%	10%	20%
Tg	88,6	97	102,3	60,9	57,35	50,7

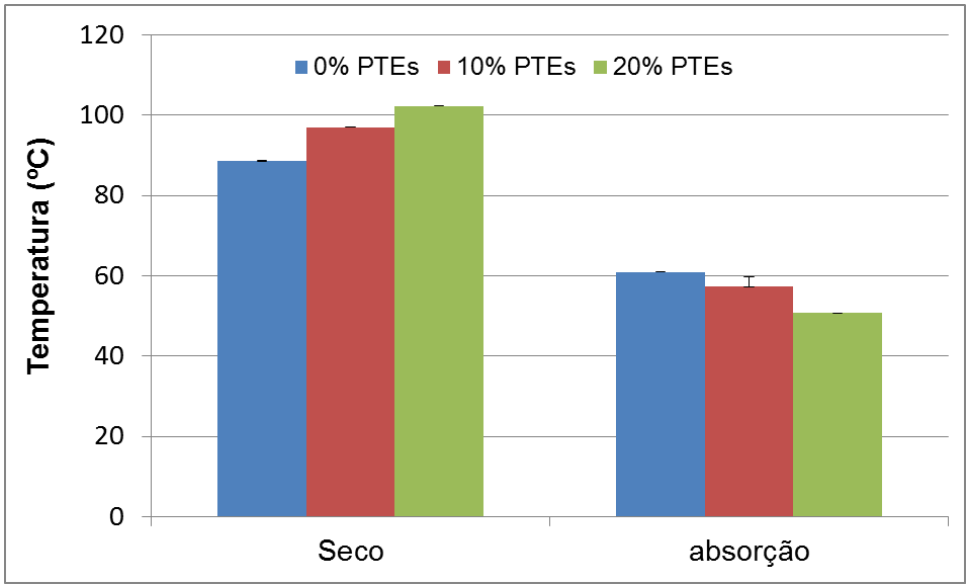


Figura 38: Média dos valores da Tg.

4.3 Ensaios de Tração

4.3.1 Influência da Temperatura

As curvas de tração obtidas para as três concentrações de partículas (0%, 10% e 20%) a temperatura ambiente a 25ºC e a 80ºC em ambiente seco encontram-se na Figura 39.

Observa-se que a resistência do adesivo diminui com o aumento da temperatura enquanto a ductilidade aumenta. Estes comportamentos já foram encontrados em vários estudos [52,53].

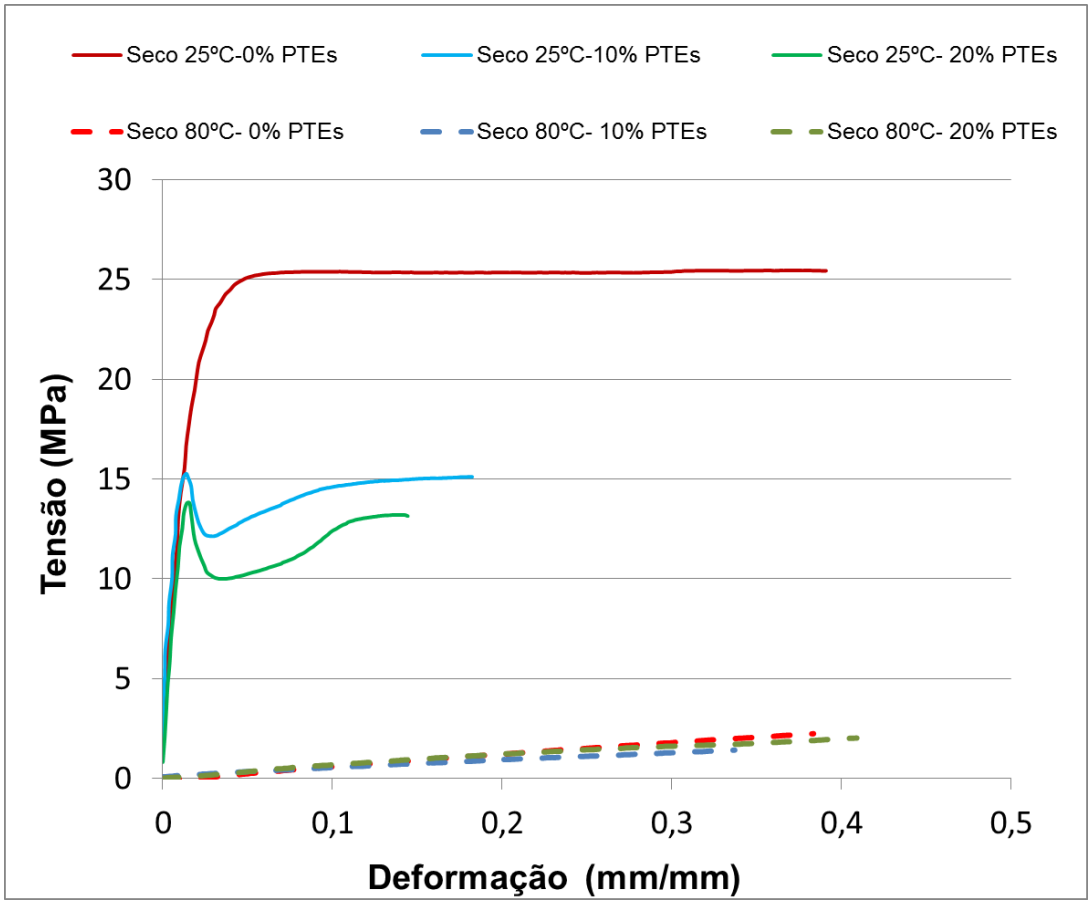


Figura 39: Curva tensão x deformação para diferentes quantidades de partículas (0%, 10% e 20%) em função da temperatura.

Quando se trata da influência das PTEs é visível que em temperatura ambiente a variação da rigidez é insignificante, mas os adesivos perdem resistência e ductilidade com o aumento da concentração de partículas. Banea et al [32 e 34] já havia observado esses resultados em seus papers.

Foi observado que nos adesivos com 20% de PTEs a 80ºC tem um efeito ao contrário do que em 25ºC, tanto a deformação quanto a resistência à tração apresentam um aumento quando comparado a 0% e 10% de PTEs. O mesmo não ocorreu com 10% de PTEs que apresentaram resultados com queda na resistência e deformação. Provavelmente isso ocorre pelo fato de a 80ºC as partículas começarem a se expandir e com isso obteve um volume vazio na estrutura do polímero e, portanto tem-se aumento na mobilidade molecular. No caso das partículas com 10% não teve quantidade suficiente para uma mudança na estrutura polimérica.

No adesivo com concentração de 10% de PTEs foi observada uma redução de aproximadamente 33% na resistência quando comparado com o de 0% de PTEs. Estes resultados são próximos com os de Banea et al [34], onde foi observada uma perda de 27% de resistência.

Os valores do módulo de Young, resistência à tração e deformação estão apresentados na Tabela 5 e 6 para cada temperatura.

Tabela 5: Propriedades mecânicas em temperatura ambiente (25ºC).

25ºC	**Resistência à tração (MPa)**	**Deformação (%)**	**Módulo de Young (MPa)**
0%	28,3 ± 1,03	30 ± 2	1043,8 ± 43,4
10%	17,9 ± 0,82	18 ± 0,24	1051 ± 42
20%	14 ± 0,3	15,6 ± 0,7	1042 ± 33,2

Tabela 6: Propriedades mecânicas em 80ºC.

80ºC	**Resistência à tração (MPa)**	**Deformação (%)**	**Módulo de Young (MPa)**
0%	2,08 ± 0,2	37,6 ± 2	6 ± 0,04
10%	1,5 ± 0,24	35,6 ± 1	4,1 ± 0,47
20%	2,1 ± 0,07	43 ± 1,5	4,6 ± 0,12

A influência da temperatura e das PTEs na resistência à tração e deformação podem ser visualizadas nas Figuras 40 e 41.

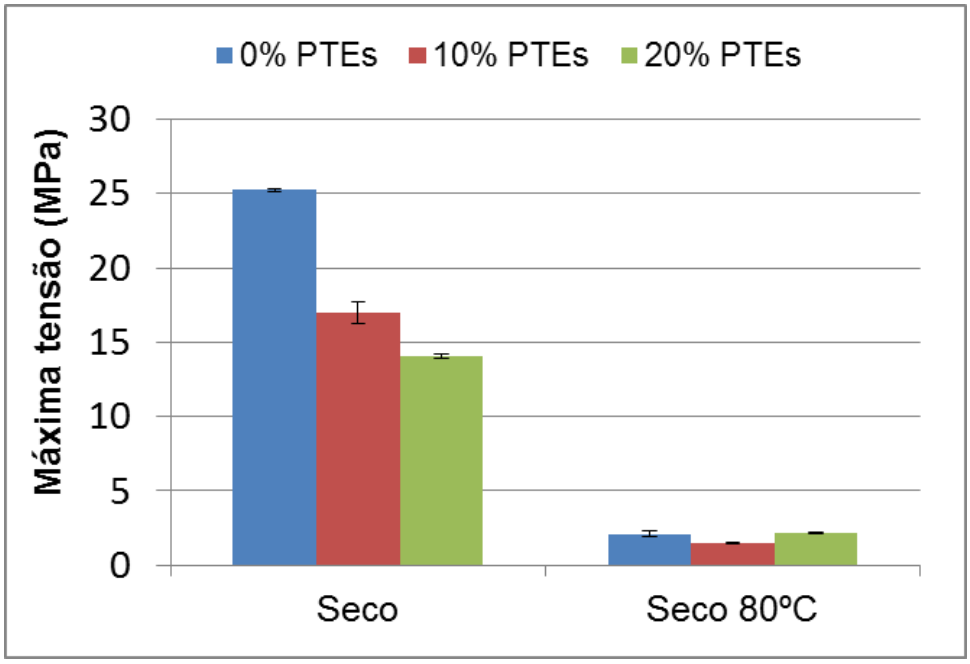


Figura 40: Máxima tensão em temperatura ambiente e a 80ºC com diferentes concentrações de partículas.

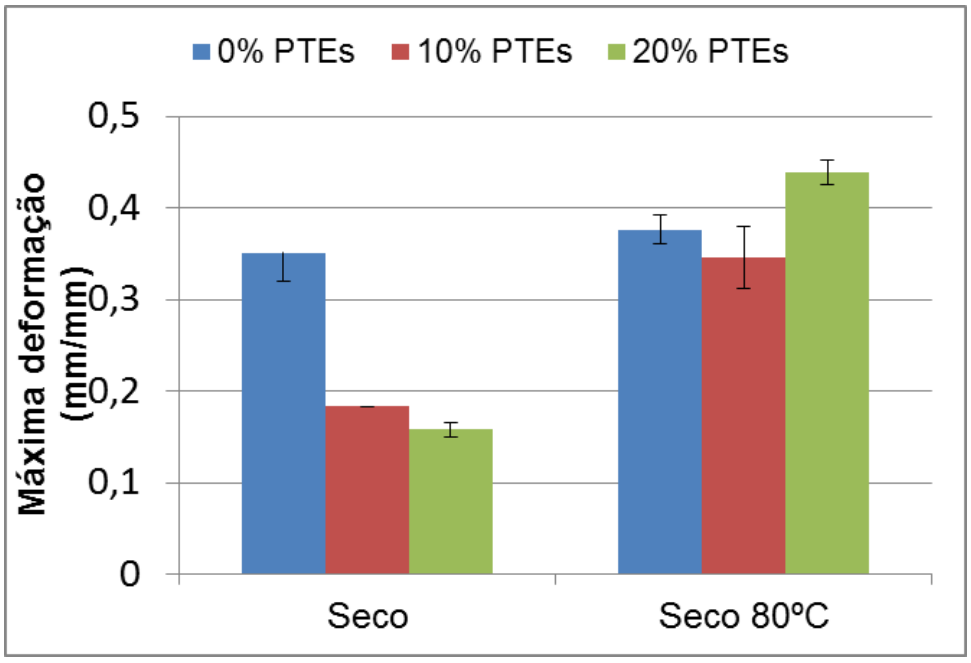


Figura 41: Máxima deformação em temperatura ambiente e a 80ºC com diferentes concentrações de partículas.

Podemos então concluir que o aumento da temperatura conduz a uma diminuição da resistência à tração e do módulo de Young e a um aumento da deformação. A temperatura do ensaio a 80ºC é perto da Tg do adesivo, resultando em uma degradação do material e consequentemente um aumento da mobilidade molecular.

4.3.2 Influência da Umidade

Os resultados do ensaio de tração para diferentes estágios de umidade (seco, absorção e desabsorção) são apresentados nas Figuras 42 e 43.

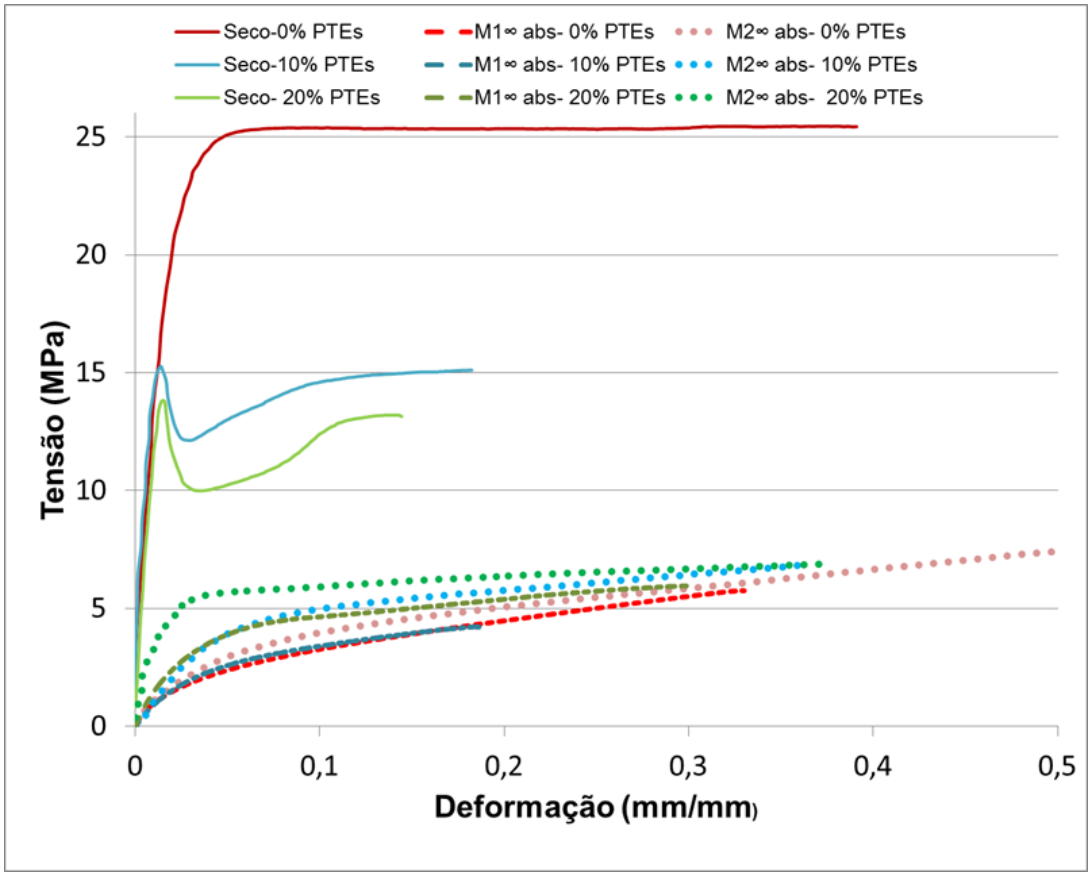


Figura 42: Gráfico tensão x deformação com absorção de água para diferentes quantidades de partículas (0%, 10% e 20%).

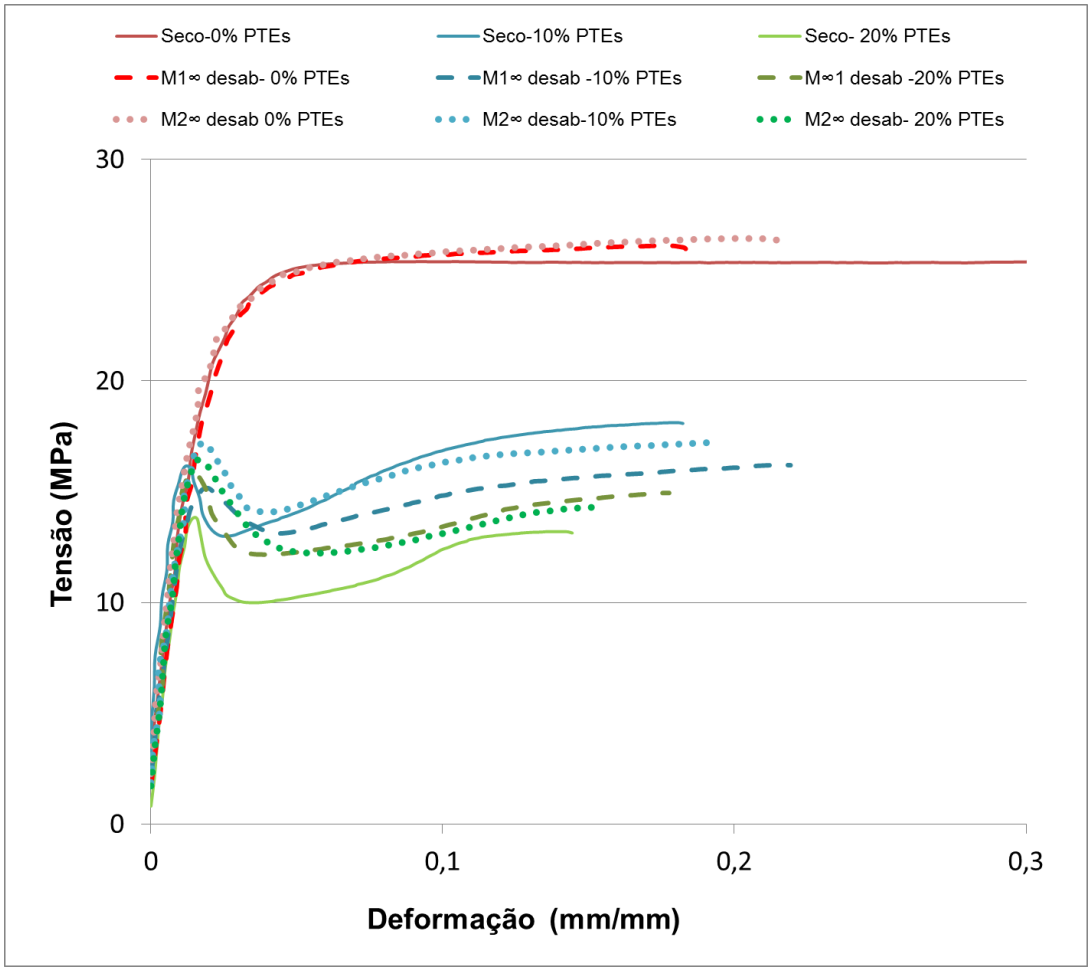


Figura 43: Gráfico tensão x deformação com desabsorção de água para diferentes quantidades de partículas (0%, 10% e 20%).

Os valores das médias do módulo de Young, resistência à tração e deformação estão apresentados nas Tabelas 7-11 para cada ambiente.

Tabela 7: Propriedades mecânicas em ambiente seco.

seco	Resistência à tração (MPa)	Deformação (mm)	Módulo de Young (MPa)
0%	25,2 ± 0,9	0,35 ± 0,3	986,3 ± 19,7
10%	16,9 ± 0,76	0,18	1009 ± 5,67
20%	14 ± 0,13	0,16 ± 0,008	1022 ± 22,9

Tabela 8: Propriedades mecânicas com $M_{1\infty}$ absorção.

M1∞ absorção	Resistência à tração (MPa)	Deformação (mm)	Módulo de Young (MPa)
0%	6,34 ± 0,42	0,36 ± 0,04	94,6 ± 12,3
10%	5,2 ± 0,67	0,27 ± 0,079	109 ± 35,5
20%	6 ± 0,18	0,31 ± 0,0073	141, ± 8,3

Tabela 9: Propriedades mecânicas com $M_{2\infty}$ absorção

M2∞ absorção	Resistência à tração (MPa)	Deformação (mm)	Módulo de Young (MPa)
0%	7,6 ± 0,2	0,56 ± 0,025	69,8 ± 2
10%	6,7 ± 0,64	0,45 ± 0,036	77,53 ± 9
20%	7,3 ± 0,16	0,44 ± 0,032	160,55 ± 14,74

Tabela 10: Propriedades mecânicas com $M_{1\infty}$desabsorção.

M1∞ desabsorção	Resistência à tração (MPa)	Deformação (mm)	Módulo de Young (MPa)
0%	27,13 ± 0,3	0,21 ± 0,016	949,87 ± 13,53
10%	15,8 ± 0,53	0,2 ± 0,022	962 ± 40,33
20%	15,31 ± 0,7	0,18 ± 0,004	1118 ± 84,7

Tabela 11: Propriedades mecânicas com $M_{2\infty}$ desabsorção.

M2∞ desabsorção	Resistência à tração (MPa)	Deformação (mm)	Módulo de Young (MPa)
0%	27,3 ± 0,4	0,23 ± 0,012	981,3 ± 62
10%	17,72 ± 0,09	0,22 ± 0,02	1073,4 ± 41,2
20%	16,7 ± 0,18	0,17 ± 0,008	1131 ± 33,4

Os efeitos da umidade nas propriedades mecânicas, máxima deformação, máxima tensão e módulo de Young, do epóxi estudado são averiguados nas Figuras 44-46, respectivamente.

Nota-se uma drástica mudança nas propriedades de ductilidade, resistência e módulo de Young nos corpos de prova seco e molhado. Esses resultados estão de acordo com diversos estudos [25-30] já citados, que mostram uma redução dessas propriedades quando se tem umidade.

Quando os polímeros são expostos à água, o líquido é absorvido pelos polímeros e as moléculas do soluto se rearranjam de forma intermolecular. Com isso, as macromoléculas são reorganizadas, promovendo a expansão ou dilatação. Como resultado da reorganização, os polímeros perdem resistência e tem um aumento da ductilidade do mesmo [53].

Nota-se que $M_{1\infty}$ absorve mais água que $M_{2\infty}$, pois no ponto $M_{2\infty}$ os corpos de provas estão perdendo massa de água devido a uma degradação do adesivo.

De acordo com Brown et al [55] e Yin et al [56], a adição de partículas no adesivo epóxi causa degradação nas propriedades mecânicas, os resultados estão consistentes com esses estudos. Os adesivos com 20 % e 10% de PTEs, tiveram uma perda de resistência (33% para 10% PTEs e 44% para 20% PTEs) e da deformação (48% para 10% PTEs e 55% para 20% PTEs) comparado a 0% de PTEs, portanto adesivo com mais partículas tem mais redução nas propriedades. Isso pode ser explicado pela drástica mudança na estrutura do adesivo, pelo volume ocupado pelas partículas e por elas transformarem o adesivo em denso como foi mostrado por Banea et al. [32,33-36].

Por outro lado, foi observado que com o processo de desabsorção as propriedades mecânicas do adesivo voltam aos resultados do processo seco e não nota-se diferença entre os testes $M_{1\infty}$ e $M_{2\infty}$, pois os dois corpos de provas já estão saturados. Estes resultados podem ser explicados pela junção de alguns fatores:

1. Aumento das forças intermoleculares.
2. Com a absorção de água, acontece uma distensão das cadeias moleculares.
3. Com a desabsorção, criam-se espaços vazios nas cadeias moleculares, antes ocupadas pelas moléculas de água. [10].

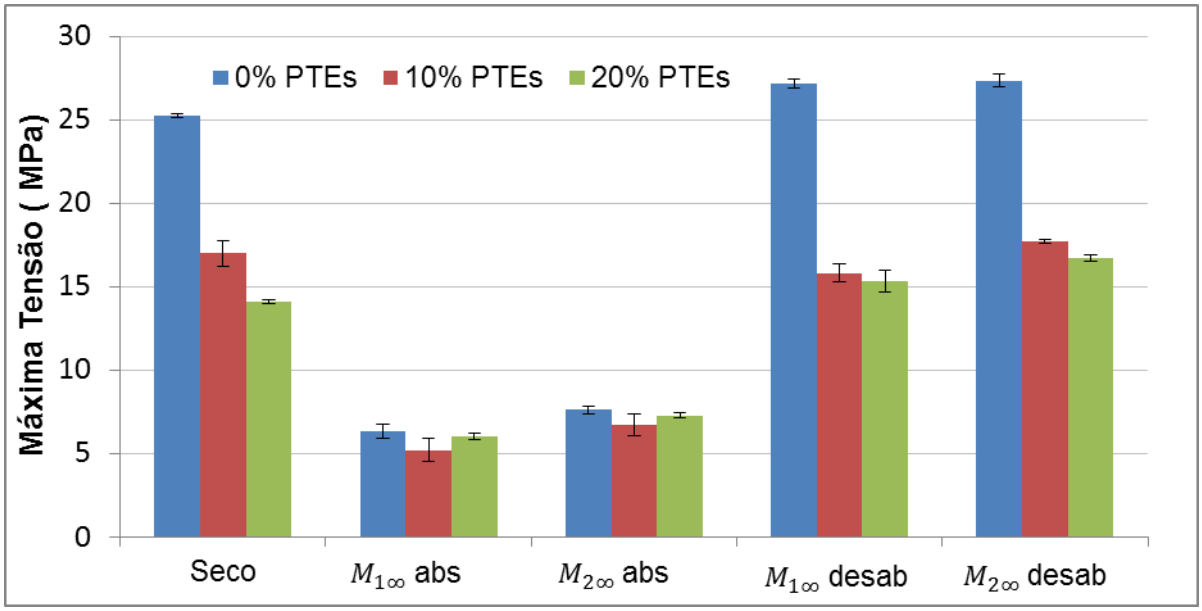


Figura 44: Máxima tensão em diferentes umidades e PTEs.

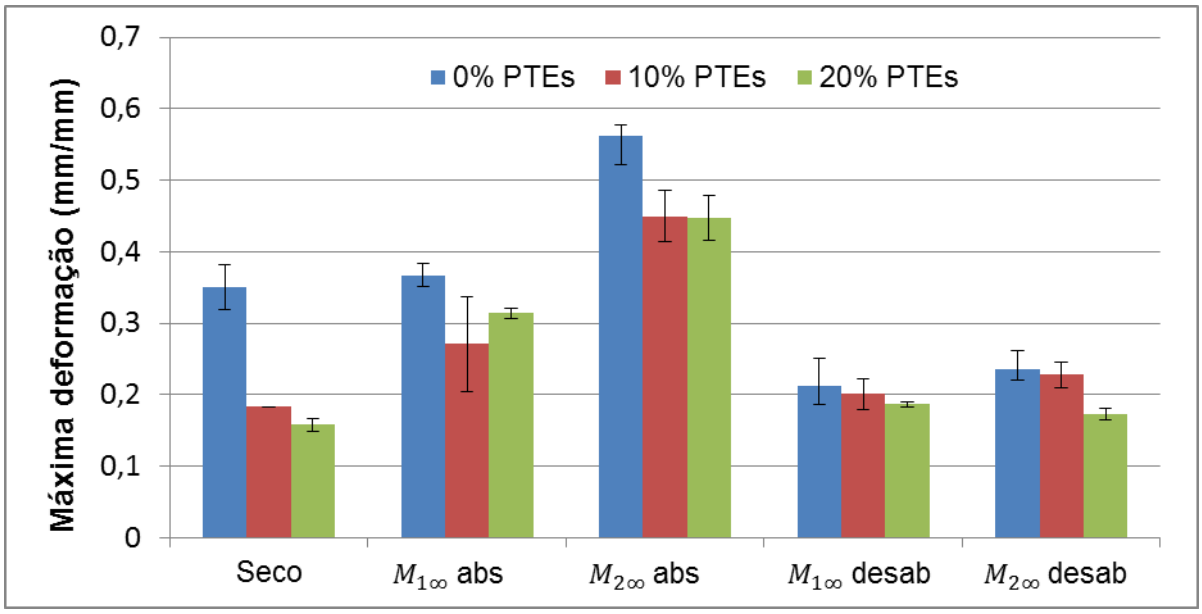


Figura 45: Máxima deformação em diferentes umidades e PTEs.

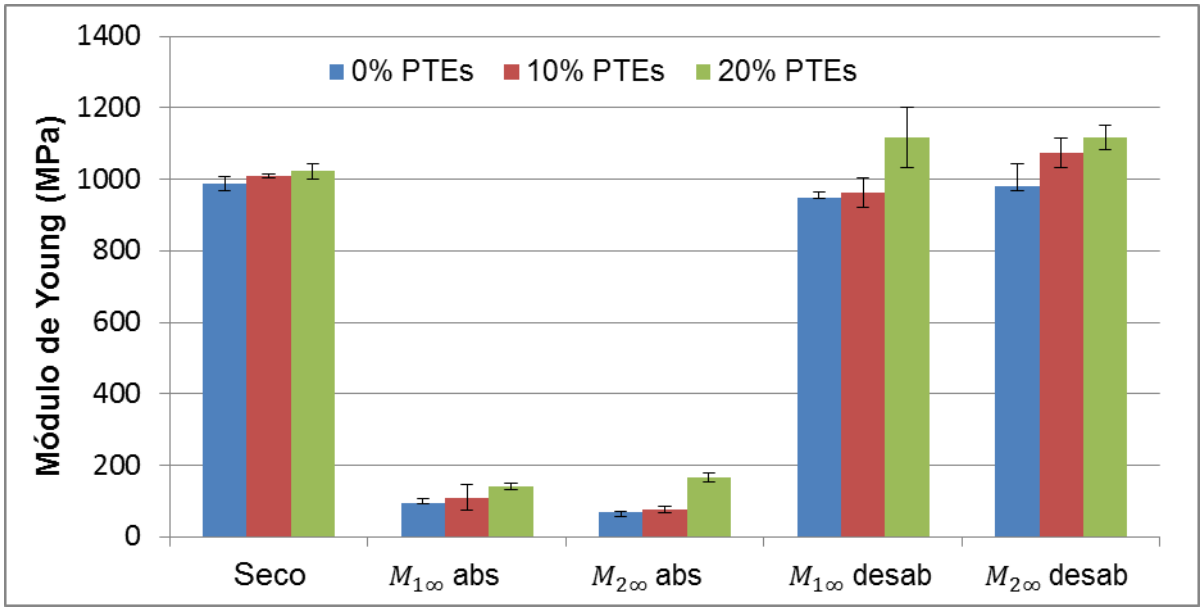


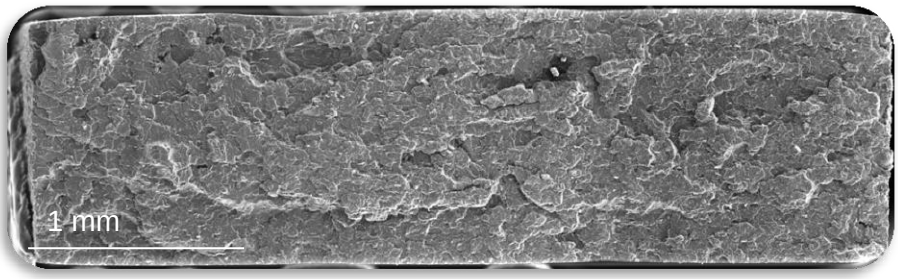
Figura 46: Módulo de Young em diferentes umidades e PTEs.

4.4 Análise Microscópica Eletrônica

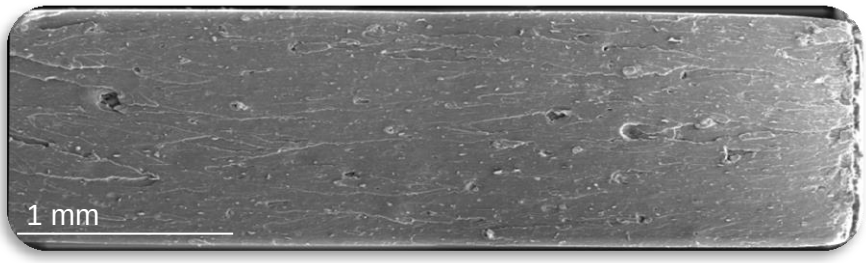
4.4.1 Temperatura

Nas Figuras 47-49 mostram-se as micrografias dos corpos de prova seco em temperatura ambiente e a 80ºC. Estas temperaturas foram escolhidas para a comparação microscópica por serem temperaturas que apresentam comportamentos à tração muito distintos entre si, pois 80ºC é quando as PTEs começam a se expandir.

Pode se observar que as imagens em temperatura ambiente (25ºC) apresentam uma estrutura morfológica diferente das imagens a 80ºC, devido à degradação do adesivo.

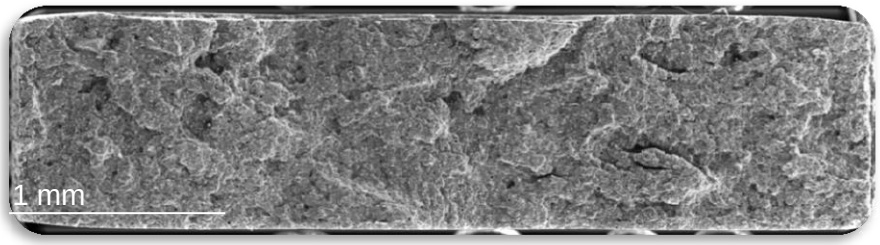


(a)

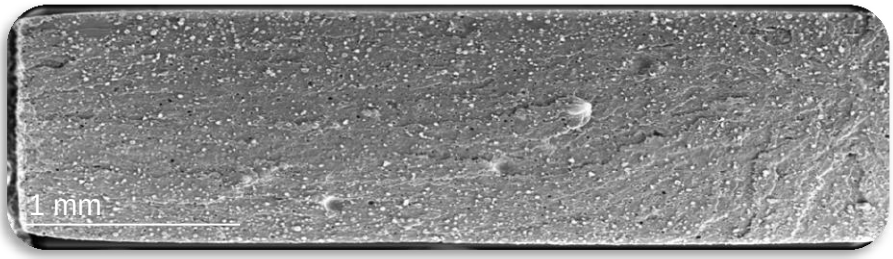


(b)

Figura 47: Micrografia MEV das superfícies de fratura de ensaios de tração com 0% de PTES (a) temperatura ambiente; (b) 80ºC.

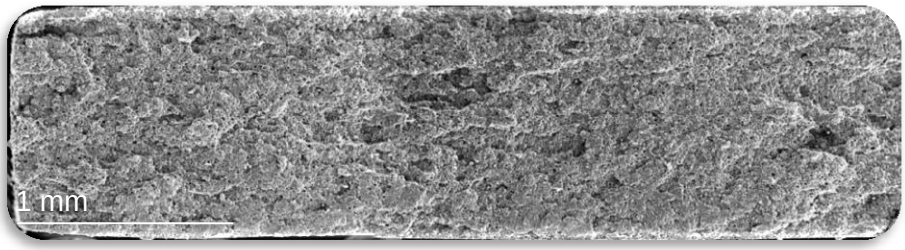


(a)

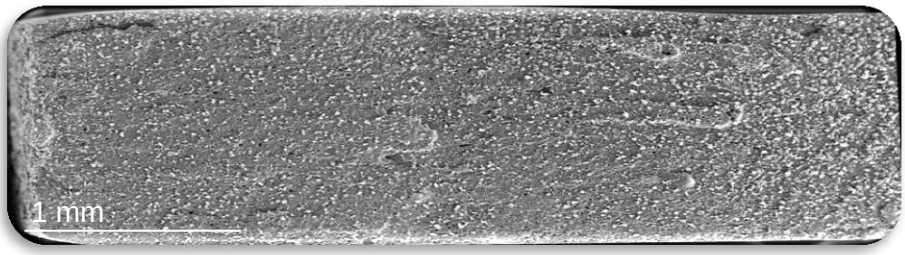


(b)

Figura 48: Micrografia MEV das superfícies de fratura de ensaios de tração com 0% de PTES (a) temperatura ambiente; (b) 80ºC.



(a)



(b)

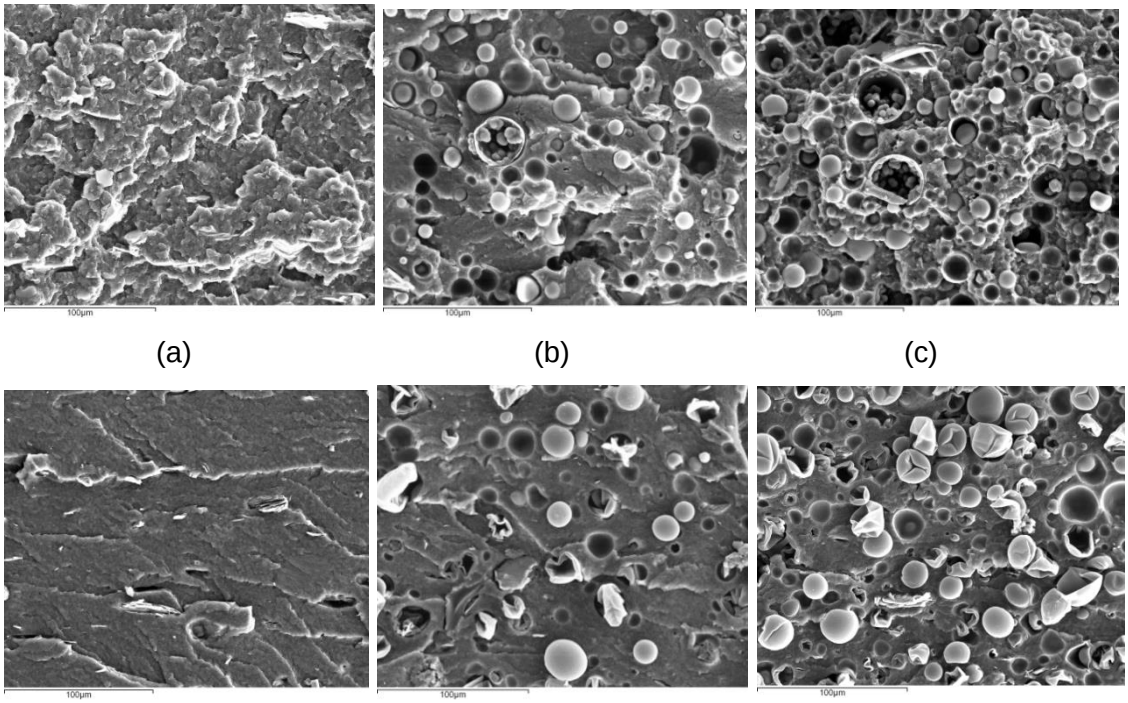
Figura 49: Micrografia MEV das superfícies de fratura de ensaios de tração com 0% de PTES (a) temperatura ambiente; (b) 80ºC.

Na Micrografia MEV das superfícies de fratura de ensaios de tração com uma ampliação mais elevada (100 µm) consegue-se ver nitidamente as diferenças das estruturas dos adesivos com e sem partículas (Figura 50). Na Figura 50 (b) e (c) são

apresentados os adesivos com 10% e 20% de PTEs em temperatura ambiente, em (e) e (f) as partículas começam a ser expandir devido a temperatura de 80ºC.

Comparando as microscopias em temperatura ambiente observamos que o adesivo com 0% de PTEs apresenta uma aparência de uma superficie de fratura dutil.

Figuras 50 (b) e (c) mostram uma uniforme dispersão das partículas não importando a concentração das PTEs. Foi observado também que os adesivos com partículas apresentam vazios que podem ser locais de concentração de tensões, isto estaria de acordo com os dados apresentados na Figura 39, aonde os adesivos com PTEs apresentam uma menor resistência à tração.



(a) (b) (c)

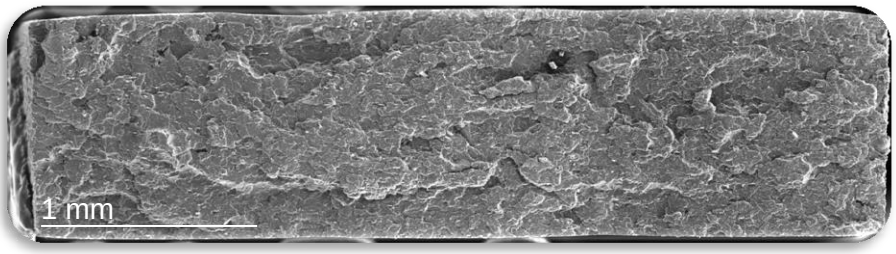
(d) (e) (f)

Figura 50: Micrografia MEV das superfícies de fratura de ensaios de tração com ampliação mais elevada (100 µm) (a) 0% PTEs ;(b) 10% PTES ;c) 20% PTES em temperatura ambiente; (d) 0% PTEs ;(e) 10% PTES; (f) 20% PTEs a 80ºC.

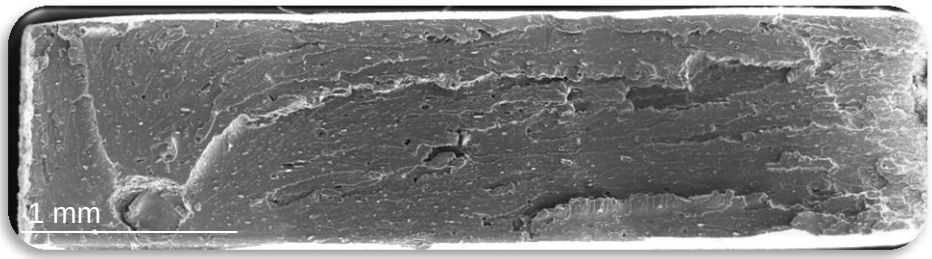
4.4.2 Efeito da Umidade

Podem ser vistas as imagens microscópicas nas Figuras 51-53 em diferentes estágios de umidade (seco, absorção e desabsorção).

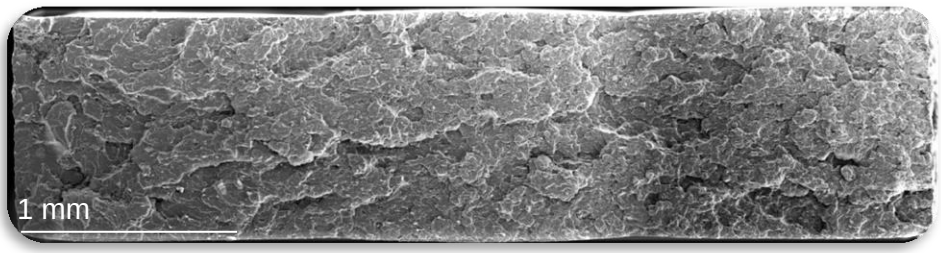
A micrografia demonstra que em ambiente úmido a fratura mecânica tende a ser mais dúctil devido à absorção de água. Na Figura 51(b) nota-se esse comportamento, que está de acordo com os gráficos de máxima tensão, deformação e módulo de Young.



(a)



(b)



(c)

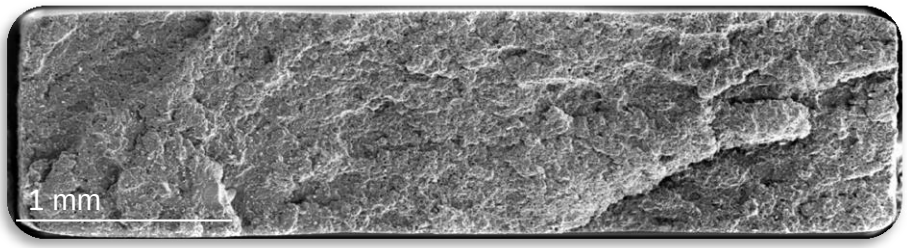
Figura 51: Micrografia MEV das superfícies de fratura de ensaios de tração com 0% de PTES (a) seco; (b) absorção de água; (c) desabsorção de água.



(a)

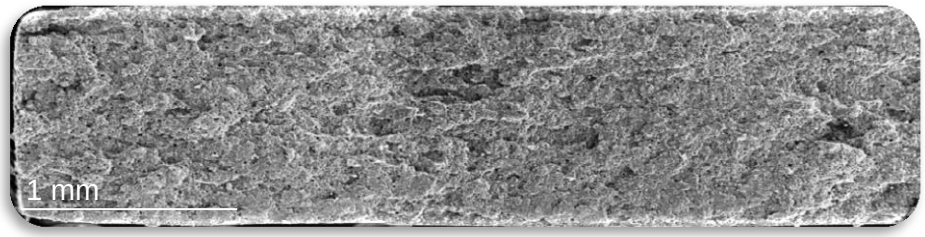


(b)

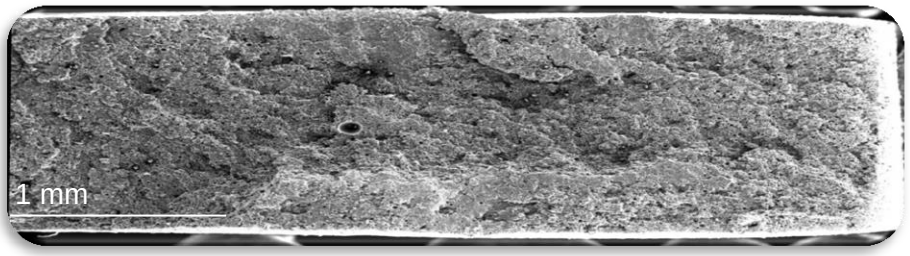


(c)

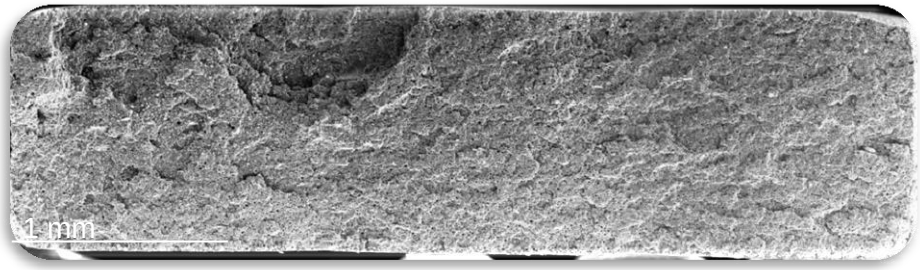
Figura 52: Micrografia MEV das superfícies de fratura de ensaios de tração com 10% de PTES (a) seco; (b) absorção de água; (c) desabsorção de água.



(a)



(b)

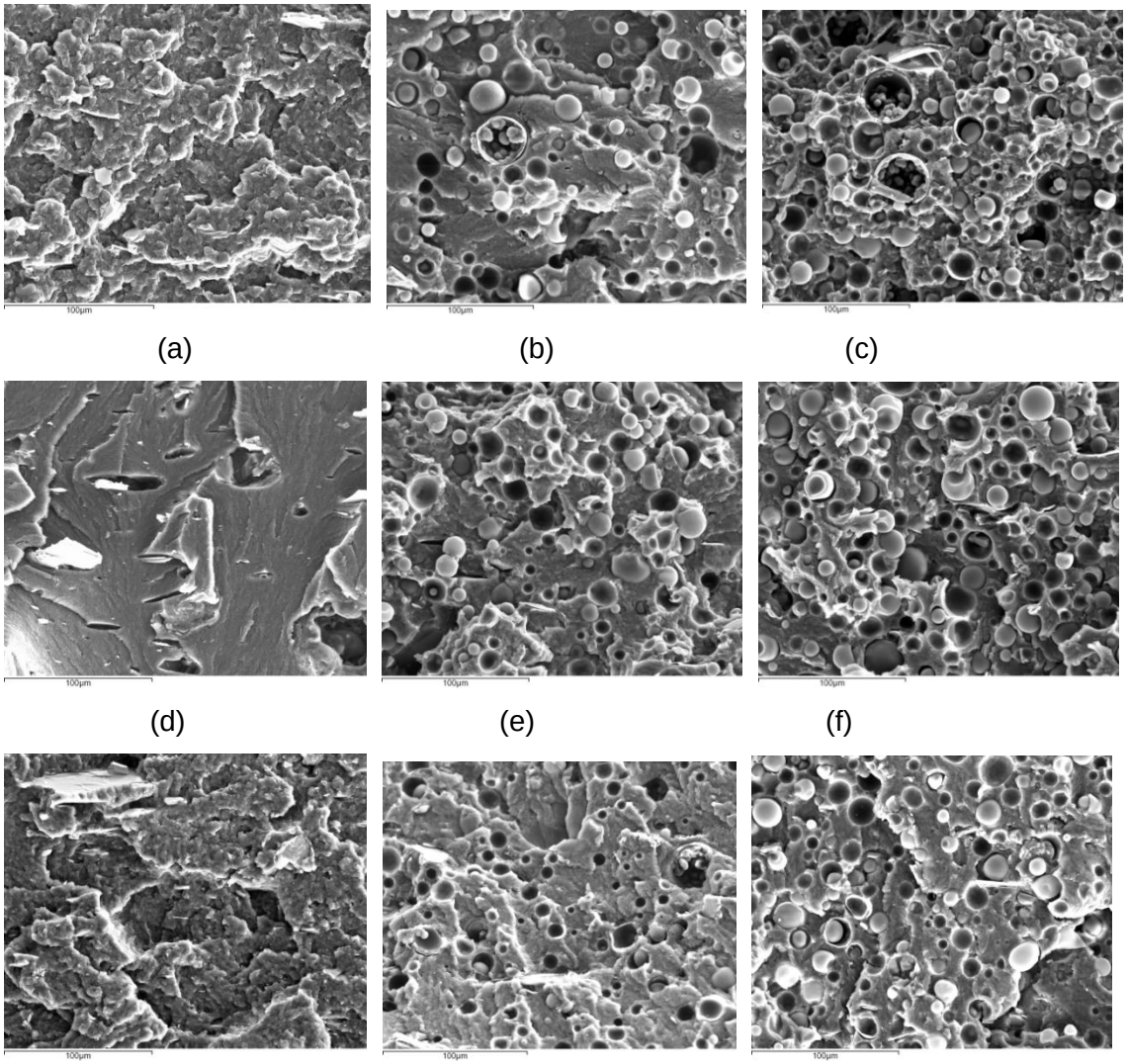


(c)

Figura 53: Micrografia MEV das superfícies de fratura de ensaios de tração com 20% de PTES (a) seco; (b) absorção de água; (c) desabsorção de água.

Foi observado que a imagem com amplicação mais elevada com as partículas sem efeito da água (Figura 54 (b) e (c)) comparada com a imagem com absorção de água (Figura 54 (e) e (f)) não revelam alterações significativas. Porém as análises com 0% de PTEs mostram uma microestrutura bem diferente, a Figura 54 (a) apresenta uma microestrutura com regiões estriadas e a Figura 54 (d) apresenta uma microestrutura com regiões lisas. Portanto, a absorção da água não influência na morfologia das amostras com partículas e sim nas amostras com 0% de PTEs, isto concluí que a absorção de água degrada o adesivo e não as partículas.

Observando as amostras com desabsorção de água (Figura 54 (g), (h) e (i)) nota-se que elas voltam a ter uma micrografia similar com as amostras secas, o que está de acordo com os dados apresentados nas Figuras 44-46.



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

(g) (h) (i)

Figura 54: Micrografia MEV das superfícies de fratura de ensaios de tração com ampliação mais elevada (100 µm) (a) 0% PTEs; (b) 10% PTEs; (c) 20% PTES em temperatura ambiente; (d) 0% PTEs;(e) 10% PTES ; (f) 20% PTEs absorção da água; (g) 10%; (i) 20% desabsorção de água.

5 Conclusão

Neste trabalho foram propostos ensaios experimentais (teste de difusão, tração, T_g e análise microscópica MEV) com o objetivo de avaliar a influência de temperatura e principalmente da absorção de água no adesivo Betamate 2098 modificado com partículas termicamente expansíveis).

Os ensaios efetuados com corpos de prova sem umidade a uma temperatura de 80ºC demonstram que a temperatura muda drasticamente as propriedades mecânicas dos adesivos, módulo de Young e resistência à tração diminuem enquanto a ductilidade aumenta.

Quando se trata da influência das partículas, a resistência à tração e a deformação diminuem com o aumento da quantidade destas. Isso pode ser explicado pela drástica mudança na estrutura do adesivo e pelo volume ocupado pelas partículas na cadeia polimérica.

Pelo teste da difusão foi comprovado que adesivo com 20% de PTEs absorvem mais água, eles absorvem em torno de 11,8% enquanto os com 10% e 0% absorvem 9,6% e 8,6%, respectivamente. Porém para a desabsorção, os três casos mostram resultados parecidos (uma média de -1,6% de massa desabsorvida).

Em ambiente com umidade, as propriedades mecânicas são degradadas, pelo fato do adesivo epóxi ser hidrofílico e atrair moléculas de água. Portanto, o grupo (-OH) pode formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água.

Pela análise MEV observa-se que a absorção de água degrada o adesivo e não as partículas, pois na micrografia com 0% de PTEs é nítido as diferenças das amostras do corpo de prova seco e molhado, enquanto as amostras com as partículas são similares.

5.1 Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros pode-se analisar:

- O efeito da umidade com uma temperatura a qual a partícula se expanda e analisar como o adesivo épóxi reagiria.
- O poliuretano também é um adesivo muito utilizado na indústria e seria interessante analisar as propriedades mecânicas com a absorção de água e comparar com o adesivo epóxi (Betamate 2098).
- Ensaio cíclico.

Referências

[1] Da Silva L.F.M., de Magalhães A.G., de Moura M.F.S.F., Juntas Adesivas Estruturais, Publindústria, Porto, 2007.

[2] Pinto A., Ligações Adesivas Entre Materiais Poliméricos com e sem Alteração Superficial dos Substratos, PhD thesis, Faculdade de Engenharida da Universidade do Porto, 2007.

[3] Mata R. A., Impact of adhesive joints for the automotive industry at low and high temperatures, MsC, IDMEC, University of Porto, 2014.

[4] Costa C., Costa A., Teixeira M., Pereira S, Mota C., Caracterização Mecânica de Adesivos Estruturais, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2004/2005.

[5] Petrie M. E., Handbook of Adhesives and Sealants, MCGraw-Hill, USA, 2000.

[6] http://www.dow.com/brasil/solucoes/transporteinfraestrutura/transporte/inovar_auto.hm, ultimo acesso: 17/01/17.

[7] http://www.uniseal.com/structural-adhesives, ultimo acesso : 17/01/17.

[8] http://www.cienciahoje.org.br/noticia/v/ler/id/1911/n/mais_seguranca_e_leveza_no_ar, último acesso: 17/01/17.

[9] http://www.globalspec.com/reference/35737/203279/color-plate, último acesso: 17/01/17.

[10] Fanton F., Sollero P., dos Santos J.M.C., de Almeida S.F.M., Análise de Estruturas Aeronáuticas Reforçadas por Doublers Colados, Mestrado dissertação, FEM, Campinas, 2012.

[11] Koh B.K, “A Novel Method to Rapid Measurement of the Glass Transition Temperature of Polymer, PhD, Departement of mechanical Engineering, University of Bristol,2000.

[12] http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/IP_UCI_I/0809F01.pdf, 2008, ultimo acesso: 17/01/17.

[13] dos Reis A.C.M., da Silva L.F.M, Carbas R.J.C. , Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural, Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2012.

[14] Neilsen L.E.; Landen R.F.; Mechanical Properties of polymers and composites, 2ª Ed; Marcel Dekker, Inc.; 1994

[15] Zhang Y, Adams R.D, da Silva L.F.M “A Rapid Method of Measuring the Glass Transition Temperature Using a Novel Dynamic Mechanical Analysis Method.” J. Adhes. 2013; 89:785–806.

[16] Hand H.M., Arah C.O., McNamara D.K., Mecklenburg M.F., Effects of Enviromental Exposure on Adhesively Bonded Joints, Int. J. Adhesion and Adhesives 11**,**1991,pp. 15-23.

[17] Liljedahl C.D.M., Crocombe A.D., Wahab M.A., and Ashcroft I.A., The Journal of Adhesion 82, 2006, pp. 1061–1089.

[18] Minford J. D., Handbook of Aluminum Bonding Technology and Data, Marcel Dekker, Inc.,1993, New York.

[19] Sugiman, Combined Environmental and Fatigue Degradation of Adhesively Bonded Metal Structures, PhD, Mechanical, Medical and Aerospace Engineering Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey, 2012.

[20] Zhang Y., Adams R.D., da Silva L.F.M., Absorption and glass transition Temperature of Adhesives Exposed to Water and Toluene, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 50, 2014, pp. 85-92.

[21] Wahab M A., Ashcroft I. A., Crocombe A.D., Shaw S.J., The Journal of Adhesion 77,2001, pp. 43–80.

[22] Brewis D.M., Comy J., Tredwell S.T., Int. J. Adhesion and Adhesives 7,1987, pp. 30–32.

[23] Loha W.K, Crocombe A.D, Abdel Wahab M.M, Ashcroft I.A, Modelling Anomalous Moisture Uptake, Swelling and Thermal Characteristics of a Rubber Toughened Epoxy Adhesive. Int J Adhes Adhes, 2005; 25:1–12.

[24] Mubashar A., Ashcroft I.A., Critchlow G.W., Crocombe A.D., Moisture Absorption–Desorption Effects in Adhesive Joints, Int J Adhes Adhes, 2009; 29:751–60.

[25] Datla N.V, Papini M, Ulicny J, Carlson B, Spelt J.K, The Effects of Test Temperature and Humidity on the Mixed-Mode Fatigue Behavior of a Toughened Adhesive Aluminum Joint., Eng Fract Mech, 2011; 78:1125–39.

[26] Loha W.K, Crocombe A.D, Abdel Wahab M.M, Ashcroft I.A, Modelling Anomalous Moisture Uptake, Swelling and Thermal Characteristics of a Rubber Toughened Epoxy Adhesive. Int J Adhes Adhes, 2005; 25:1–12.

Kinloch, A. J., 1979, “Interfacial Fracture Mechanical Aspects of Adhesive

[27] Bonded Joints—Review,” J. Adhes., 10 (3), pp. 193–219.

[28] Brewis D.M., Comyn J., Rav Kinloch A. J.,The Effect of Humidity on the Durability of Aluminium-Epoxide Joints, Int. J.Adhes., 1990, 10(4), pp. 247–253.

[29] Chang T., Lai Y.H., Shephard N.E., Sproat E.A., Dillard D.A., 1997, 2(4), pp. 315–319.

[30] Abenojar J., Martinez M.A., Velasco F., del Real J.C., Effect of Moisture and Temperature on the Mechanical Properties of an Epoxy Reinforced with Boron Carbide, Journal of Adhesion Science and Technology, 2012.

[31] Barbosa A.Q., da Silva L.F.M., Ochsner A. ,Hygrothermal Aging of an Adhesive Reinforced with Microparticles of Cork ,The Journal of Adhesion, 2015.

[32] Ahmad Z., Ansell M.P., Smedley D., Epoxy Adhesives Modified with Nano- and Microparticles for in Situ Timber Bonding: Effect of Environment on Mechanical Properties and Moisture Uptake, vol. 132, 2010.

[33] Banea M.D., da Silva L.F.M., Carbas R.J.C.,, Mechanical and thermal characterization of a structural polyurethane adhesive modified with thermally expandable particles" International Journal of Adhesion e Adhesives, 2014, pp.191-199,.

[34] MatsumotoYushi-SeiyakuCo.L. ⟨http://www.mtmtys.co.jp⟩; 2012.

[35] Banea M.D., da Silva L.F.M., Carbas R.J.C., Campilho R.D.S.G, Structural Adhesives Modified with Thermally Expandable Particles, The Journal of Adhesion, 2015, 91:823-840,.

[36] Banea M.D., da Silva L.F.M., Carbas R.J.C, Debonding on command of adhesive joints for the automotive industry,The Journal of Adhesion, 2015.

[37] Banea M.D., da Silva L.F.M., Carbas R.J.C, de Barros S., Debonding on command of multi-material adhesive joints, The Journal of Adhesion, 2016.

[38] Expancel home page, http://www.akzonobel.com/expancel/, ultimo acesso: 17/01/17.

[39] NF T 76 142, "Structural adhesives - preparation method of structural adhesive plates for characterization test pieces." Association Francaise de Normalisation, 1988.

[40] Canto C.M.S., "Strength and fracture energy of adhesives for the automotive industry," MsC, FEUP, Porto, 2013.

[41] ISO 294-3: Plastics - Injection Moulding of Test Specimens of Thermoplastic Materials - Part 3 :Plaques de Petites Dimensions: ISO, 2002

[42] Crank J. "The mathematics of diffusion". Oxford Clarendon Press; 1975.

[43] Zhang Y, Adams RD, da Silva LFM ,A Rapid Method of Measuring the Glass Transition Temperature Using a Novel Dynamic Mechanical Analysis Method., J. Adhes. 2013; 89:785–806.

[44] Telha R.M.T., da Silva L.F.M., Marques E.,Development of Dynamics Mechanical Analysis with a Vibrating Beam Method to Determine the Glass Transition Temperature (Tg) of Adhesives", Master these, University of Porto,2012.

[45] Zhong Y., Joshi S.C.,Environmental durability of glass fiber epoxy composites filled with core–shell polymer particles, Materials and Design,2016,pp 866-879.

[46] Xiao G.Z. and Shanahan M.E.R., Swelling of DGEBA/DDA Epoxy Resin During Hygrothermal Ageing, Polymer, 1998, vol. 39, pp. 3253-3260,.

[47] Mubashar. A., Ashcroft I.A., Critchlow G. W., Crocombe A.D., Modelling Cyclic Moisture Uptake in a Epoxy Adhesive, The Journal of Adhesion, Institute of Surface Science e Technology, UK, 2009.

[48] Fernández-Garcia M, Chiang M.Y.M. Effect of Hygrothermal Aging History on Sorption Process Swelling and Glass Transition Temperature in a Particle-Filled Epoxy-Based Adhesive. J. Appl. Polym. Sci. 2002; 84:1581–1591.

[49] Adamson M.,Thermal Expansion and Swelling of Cured Epoxy Resin Used in Graphite/Epoxy Composite Materials. J. Mater. Sci. 1980;15:1736–1745.

[50] Chiang M.Y.M, Fernandez-Garcia M., Relation of Swelling and Tg Depression to the Apparent Free Volume of a Particle-Filled, Epoxy-Based Adhesive. J. Appl. Polym. Sci. 2003; 87: 1436–1444.

[51] Wang M., Xu X, Jin J., Yang Y., Shen J., Ye M.,The hygrothermal aging process and mechanism of the novolac epoxy resin, Composites Part B , 2016.

[52] Banea M.D., da Silva L.F.M., Campilho R.D.S.G., Effect of temperature on tensile strength and mode I fracture toughness of a high temperature epoxy adhesive, Journal of Adhesion Science and Technology, 2012, 26(7), pp. 939-953.

[53] Banea, M.D. and L.F.M. da Silva, The effect of temperature on the mechanical properties of adhesives for the automotive industry. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, 2010, 224(2), p. 51-62.

[54] Callister W. D.,Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução .7ª Ed. Nova York, Ed. LTC, 2008

[55] Brown E.N., White S.R., Sottos N.R. J., Mater. Sci. 39,2004, pp.1703–1710.

[56] Yin T., Zhou L., Rong M.Z., Zhang M.Q., Smart Mater. Struct., 2008, 17,pp.1–8

Anexo A : Ficha Técnica do Adesivo

Dow Automotive

Technical Datasheet

BETAMATE™ 2098

Crash resistant 2-Component Structural Adhesive

Description / Application:

BETAMATE™ 2098 is a two component glass beads containing epoxy based adhesive especially developed for the body shop and the repair of vehicles. The adhesive is used in the car to increase the operation durability, the crash performance and the body stiffness.

Properties:

- Excellent adhesion to automotive steels, including coated steels (e.g. e-coated or organic coated steel) and pretreated aluminum
- Helps to increase or restore the stiffness and the crash stability of the entire car body
- High durability of the adhesive and the adhesive bond
- Due to its sealing capability the metal and weld points are protected against corrosion
- Compatible with other mechanical and thermal joining techniques

Application:

The product is cold pumpable and applicable as a bead (mixing ratio 2:1; static or dynamic). It can be applied with the following parameters:

application speed	200 - 500 mm/s
temperatures: follower plate follower plate - doser nozzle	**recommended:** cold cold cold

For an optimum tack of the adhesive, the parts to bond should be stored at 15°C or higher. In case of an application break longer than 1 hour the mixer should changed.

All Dow Automotive products are primarily developed in co-operation with the automobile manufacturers, according to their needs and their specifications; they are approved for the specific applications as defined by the customer.

The use of the product other than approved application have to be released in written form by the Technical Service of Dow Automotive.

Technical Data:

Basis	component A: epoxy resin / component B: polymeric amines
Colour	A: blue / B: white
Density (23°C)	1.12 g/ml
Mixing Ratio	A:B = 2:1
Viscosity/Yield Point (23°C, Bohlin, Casson)	component A: 120 Pas / 15Pa component B: 8 Pas / 500 Pa
Time to Handle	approx. 1 hour
Curing Condition	ambient temperature: after 2 days 90% of end toughness temperatures up to 180 °C feasible
Standard Curing	60°C / 2 hours, 2 or 7 days at room temperature (Drive away strength after approx. 10 hours)
Tensile Strength (DIN EN ISO 527-1)	22 MPa
Elongation at Break (DIN EN ISO 527-1)	approx. 20 %
E-Modulus (DIN EN ISO 527-1	1100 MPa
Lap Shear Strength (DIN EN 1465) (CRS 1403, 0.75 mm) (Adhesive layer thickness: 0.2 mm Bonded area: 25x10 mm) 7d RT 2h 60°C (AA6016, pretreated, 1.3 mm) (Adhesive layer thickness: 0.2 mm Bonded area: 25x10 mm) 7d RT 2h 60°C	 23 MPa 23 MPa 17 MPa 17 MPa
T-Peel Strength (DIN EN ISO 11339) (H340 LAD + Z Daimler 0.8 mm) (Adhesive layer thickness: 0.2 mm Bonded area: 25x100 mm	9 N/mm
Impact Peel Strength (ISO 11343) (CRS 1403, 1.0mm, 23°C, 2m/s) (Adhesive layer thickness: 0.2 mm 7d RT 2h 60°C	 30 N/mm 30 N/mm

Anexo B: Ficha Técnica das PTEs

Specification

Product Specification for Expancel microspheres

Issue 2014.12 (replaces 2014.03)

AkzoNobel

Expancel DU

Expancel	Particle Size µm(1) D(0.5)	Thermomechanical Analysis(2) Tstart, °C	Tmax, °C	Density kg/m³	Solvent Resistance(3)
551 DU 40	10–16	94–99	141–149	≤ 17	3
461 DU 20	6–9	100–106	137–145	≤ 30	4
461 DU 40	9–15	98–104	142–150	≤ 20	4
051 DU 40	9–15	108–113	142–151	≤ 25	4
031 DU 40	10–16	80–95	120–135	≤ 12	3
053 DU 40	10–16	96–103	138–146	≤ 20	3
093 DU 120	28–38	120–130	188–203	≤ 6.5	5
909 DU 80	18–24	120–130	175–190	≤ 10	5
920 DU 40	10–16	123–133	168–178	≤ 17	5
920 DU 80	18–24	123–133	180–195	≤ 14	5
920 DU 120	28–38	122–132	194–206	≤ 14	5
930 DU 120	28–38	122–132	191–204	≤ 6,5	5
950 DU 80	18–24	138–148	188–200	≤ 12	5
951 DU 120	28–38	133–143	190–205	≤ 9	5
980 DU 120	25–40	158–173	215–235	≤ 14	5

New product

920 DU 20	5–9	120–145	155–175	≤ 25	5

Expancel DU = Dry Unexpanded Expancel microspheres

Delivered in fibre drums, net weight 50 kg or in big-bags 500 kg

Use the product within three years after production date, if unopened.

Not all grades available in all locations. Check local sales office for availability.

(1) "Particle size of Expancel Microspheres"
(2) "Thermomechanical analysis of Expancel MS"
(3) "Chemical resistance of Expancel MS"

Expancel
The art of microspheres