

#### COMPARAÇÃO DE ADESIVOS EPOXIDÍCOS TENACIFICADOS

Igor Fontes Manoel Prudente

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metálurgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metálurgica e de Materiais.

Orientador(es): Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro Setembro de 2014

#### COMPARAÇÃO DE ADESIVOS EPOXIDÍCOS TENACIFICADOS

Igor Fontes Manoel Prudente

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof<sup>a</sup>. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof<sup>a</sup>. Bluma Guenther Soares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL SETEMBRO DE 2014 Prudente, Igor Fontes Manoel

Comparação de adesivos epoxidícos tenacificados/ Igor Fontes Manoel Prudente. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVI, 96 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Marysilvia Ferreira da Costa

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 73-78.

 Tenacificação de adesivos epóxis. I. Costa, Marysilvia Ferreira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

O que rejeita a instrução menospreza a própria alma, mas o que escuta a repreensão adquire entendimento.

### Agradecimentos

Primeiramente a Deus que me sustenta e me guarda, e sem Ele nada posso.

Aos meus amados pais Nilo e Ivone por estarem sempre ao meu lado. Minha eterna gratidão e amor. E a toda minha família. Meus irmãos que sempre me deram força.

A Renata e toda sua família, obrigado por todo amor, orações e apoio.

A minha orientadora professora Marysilvia Ferreira da Costa, pela oportunidade de desenvolver este trabalho. Obrigado pela orientação e paciência.

A todos os professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) pelos ensinamentos.

A todos os funcionários da secretária do PEMM pela presteza e dedicação

A todos do Laboratório de Polímeros do PEMM, especialmente a Luisa pela ajuda nos ensaios mecânicos.

A professora Bluma pela ajuda e permitir realizar alguns ensaios no seu laboratório.

A todos do Laboratório do Ima (Instituto de macromoléculas da UFRJ) em especial ao Vitor do laboratório de ensaios mecânicos.

A todos da empresa Polinova sem distinção, sem eles não teria conseguido chegar até aqui.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

#### COMPARAÇÃO DE ADESIVOS EPOXIDÍCOS TENACIFICADOS

#### Igor Fontes Manoel Prudente

#### Setembro/2014

Orientador: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho teve o objetivo de avaliar comparativamente o uso de dois adesivos epoxidícos modificados com agentes elastôméricos, um incorporado e misturado apenas fisicamente com a matriz epóxi e outro sintetizado, comparando-os com um adesivo epóxi puro. Análises mecânicas e térmicas foram realizadas para caracterizar os três adesivos. Por último foram efetuadas análises das superfícies de fratura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de avaliar os tipos de fraturas encontrados. Os resultados obtidos demonstraram que o adesivo epóxi tenacificado por reação química foi o que obteve os melhores resultados, demonstrando uma melhor compatibilidade com a matriz epóxi. Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

#### COMPARISON OF ADHESIVES EPOXY TOUGHNESS

Igor Fontes Manoel Prudente

September/2014

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This study aimed to comparatively evaluate the use of two epoxy adhesives modified with elastomeric agents, corporate and just physically mixed with the epoxy matrix and another synthesized by comparing them with a pure epoxy adhesive. Mechanical and thermal analyzes were performed to characterize the three adhesives. Finally analysis of the fracture surfaces by scanning electron microscopy (SEM) were performed in order to assess the types of fractures found. The results showed that the toughened epoxy adhesive by chemical reaction was the one that had the best results, demonstrating a better compatibility with the epoxy matrix.

# Sumário

Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	xvi
Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1 Motivação	2
1.2 Objetivo	3
1.3 Organização da dissertação	4
Capítulo 2	5
Revisão bibliográfica	5
2.1 Resinas Epóxi	5
2.1.1 Tipos de resinas epóxi	5
2.1.2 Agente de Cura	7
2.2 Teoria da adesão	9
2.2.1 Forças atrativas	9
2.2.2 Molhabilidade e Ângulo de contato	10
2.3 Mecanismos de Adesão	12
2.3.1 Teoria da camada de interface	12
2.3.2 Teoria da ligação química.	13
2.3.3 Interações de Adsorção	14
2.3.4 Forças eletrostáticas	14
2.3.5 Mecanismo de difusão	15
2.3.6 Interligação mecânica	15
2.3.6.1 Preparo de superfície	16
2.4 Tipos de adesivos	17
2.4.1 Adesivos estruturais	19

2.4.2 Adesivo estrutural a base de epóxi	19
2.4.3 Cargas e Aditivos	20
2.5 Processo de tenacificação	21
2.6 Tenacificação de resinas epóxi	22
2.6.1 Tenacificação de resina epoxídica com termoplásticos	23
2.6.2 Tenacificação de resina epoxídica com Elastômeros	24
2.7 Mecanismos de tenacificação de elastômeros	26
2.7.1 Mecanismo de deformação por microfibrilação ("crazing")	26
2.7.2 Escoamento por cisalhamento ("shear yielding")	28
2.7.3 Cavitação ("cavitation").	29
Capítulo 3	32
Materiais e Métodos	32
3.1 Materiais	32
3.2 Equipamentos	33
3.3 Métodos	34
3.3.1 Preparação dos adesivos	34
3.3.2 Sistema 1	35
3.3.3 Sistema 2	35
3.3.4 Sistema 3	36
3.3.5 Preparação dos Corpos-de-prova	38
3.3.6 Ensaios mecânicos que serão aplicados nos adesivos epoxídicos	39
3.3.6.1 Dureza Shore D	39
3.3.6.2 Ensaio de tração	40
3.3.6.3 Ensaio de impacto	42
3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
3.3.8 Análise térmica dinâmico mecânica (DMA)	44

3.3.9 Caracterização das juntas adesivas	45
3.3.9.1 Preparação da superfície do substrato	45
3.3.9.2 Ensaio de cisalhamento em juntas coladas	46
Capítulo 4	49
Resultados e Discussões	49
4.1 Caracterização dos adesivos	49
4.1.1 Dureza	49
4.1.2 Ensaio de tração	50
4.1.2.1 Análise morfológica nos corpos de prova de tração	54
4.1.3 Ensaio de Impacto	56
4.1.3.1 Análise morfológica nos corpos de prova de impacto	60
4.1.4 Análise das propriedades termodinâmico-mecânicas	62
4.2 Caracterização das juntas adesivas	65
4.2.1 Rugosidade do substrato	65
4.2.2 Ensaio de cisalhamento	66
4.3 Análise estatística das propriedades mecânicas	69
Capítulo 5	70
Conclusões e Trabalhos futuros	70
5.1 Conclusões	70
5.2 Trabalhos Futuros	72
6. Referências Bibliográficas	73
Apêndice A	79

# Lista de Figuras

Figura 1. Anel epóxido	2
Figura 2. Molhabilidade do adesivo epóxi em diferentes superfícies	11
Figura 3. Estrutura do silano y-glycidoxypropyltrimethoxy	13
Figura 4. Mecanismo de adesão por atrações eletrostáticas	14
Figura 5. Ancoramento mecânico entre dois substratos	15
Figura 6. Representação de uma microfibrilação	27
Figura 7. Estágios do mecanismo de deformação por microfibrilação	28
Figura 8. Estágios do mecanismo de escoamento por cisalhamento	28
Figura 9- Processo de dissipação de tensão. 1- Matriz curada; 2- Agente tenacificante; 3- Espaço vazio ("void")	29
Figura 10 - Deformação por cavitação da superfície de fratura do polietileno de alta densidade (HDPE)	30
Figura 11 - Superfície de fratura criogênica do polietileno de alta densidade (HDPE) tenacificado com cavitação fibrilar	30
Figura 12. Estrutura química do Polibutadieno liquido hidroxilado	36
Figura 13. Estrutura química do 1,4-Butanodiol diglicidil éter	37
Figura 14. a) Durômetro Kori Seike tipo D /. b) Utilização do durômetro.	39
Figura 15. a) Molde de silicone / b) Exemplo de molde de silicone preenchido com um adesivo	40
Figura 16. Dimensões do corpo de prova para o ensaio de Dureza shore D	40
Figura 17. Dimensões do corpo-de-prova tipo I para ensaio de tração	41
Figura 18. Molde utilizado para a fabricação dos corpos-de-prova para ensaio de tração	41
Figura 19. Exemplo dos corpos-de-prova confeccionados para o ensaio de tração.	41

Figura 20. Dimensões do corpo de prova de impacto conforme ASTM D 256-10	42
Figura 21. a) Máquina de entalhe Ceast / b) Localização do entalhe.	42
Figura 22. a) Máquina de impacto / b) corpo de prova posicionado para o ensaio	43
Figura 23. Foto do rugosímetro digital	45
Figura 24. Parâmetro de rugosidade Rt	46
Figura 25. Juntas de Cisalhamento	47
Figura 26. Desenho esquemático da junta de cisalhamento sobre o gabarito ou batente	47
Figura 27. Foto da junta de cisalhamento colada com um adesivo sobre o gabarito	48
Figura 28. a) garra utilizada para o ensaio de tração / b) garra utilizada para o ensaio de cisalhamento.	48
Figura 29. Valores comparativos do ensaio de dureza dos adesivos.	50
Figura 30. Comportamento frágil (curva A), dúctil (curva B) e	50
elastomérico (curva C)	
Figura 31. Curva dos valores de Tensão x Deformação de tração	51
Figura 32. Tensão máxima (σ) da média dos ensaios de tração dos trê adesivos	53
Figura 33. Deformação (ε) da média dos ensaios de tração dos três adesivos	53
Figura 34. Exemplo de corpos de prova após o ensaio de tração	53
Figura 35. Superfície de fratura após ensaio de tração das amostras. a) BA 30x. b) TEC 30x. c) EPI 30x.	54
Figura 36. Superfície de fratura após ensaio de tração das amostras. a) BA 700x. b) TEC 700x. c) EPI 700x.	55
Figura 37. Diagrama esquemático típico de impacto de (força x tempo) e (energia x tempo)	56

xii

Figura 38. Curvas (Força x Tempo) para os três sistemas de adesivos	57
Figura 39. Curvas (Energia x Tempo) para os três sistemas de adesivos	58
Figura 40. Histograma de resistência ao impacto dos três adesivos.	59
Figura 41. Superfície de fratura após ensaio impacto das amostras. a) BA 30x. b) TEC 30x. c) EPI 30x.	61
Figura 42. Superfície de fratura após ensaio de impacto das amostras. a) BA 700x. b) TEC 700x. c) EPI 700x.	61
Figura 43. Curva dinâmico-mecânica do módulo de armazenamento.	62
Figura 44. Curva dinâmico-mecânica da Tan Delta.	63
Figura 45. Rugosímetro utilizado e exemplo de valores obtidos	65
Figura 46. Curva da média de (Carga x deslocamento) dos ensaios de cisalhamento dos três adesivos.	66
Figura 47. Carga máxima (kN) da média dos ensaios de cisalhamento dos três adesivos.	68
Figura 48. Deslocamento (mm) da média dos ensaios de cisalhamento dos três adesivos.	68
Figura 49. Gráfico de resíduo do ensaio de dureza Shore D	80
Figura 50. Boxplot das amostras do ensaio de dureza Shore D	80
Figura 51. Gráfico de valores individuais das amostras do ensaio de dureza Shore D	80
Figura 52. Gráfico de intervalo das amostras do ensaio de dureza Shore D	80
Figura 53. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual do ensaio de dureza Shore D	81
Figura 54. Gráfico de resíduo da tensão máxima do ensaio de tração.	83
Figura 55. Boxplot das amostras da tensão máxima do ensaio tração.	83
Figura 56. Gráfico de valores individuais da tensão máxima das amostras do ensaio tração	83

xiii

Figura 57. Gráfico de intervalo da tensão máxima das amostras do ensaio de tração.	83
Figura 58. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual da tensão máxima do ensaio de tração.	84
Figura 59. Gráfico de resíduo da deformação do ensaio de tração.	86
Figura 60. Boxplot das amostras da deformação do ensaio tração.	86
Figura 61. Gráfico de valores individuais da deformação das amostras do ensaio tração	86
Figura 62. Gráfico de intervalo da deformação das amostras do ensaio de tração.	86
Figura 63. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual da deformação do ensaio de tração.	87
Figura 64. Gráfico de resíduo da energia de impacto das amostras.	89
Figura 65. Boxplot da energia de impacto das amostras.	89
Figura 66. Gráfico de valores individuais da energia de impacto das amostras.	89
Figura 67. Gráfico de intervalo da energia de impacto das amostras.	89
Figura 68. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual da energia de impacto das amostras.	90
Figura 69. Gráfico de resíduo da carga (kN) de cisalhamento das amostras.	92
Figura 70. Boxplot da carga (kN) de cisalhamento das amostras.	92
Figura 71. Gráfico de valores individuais da carga (kN) de cisalhamento das amostras.	92
Figura 72. Gráfico de intervalo da carga (kN) de cisalhamento das	92
Figura 73. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual da carga (kN) de cisalhamento das amostras.	93
Figura 74. Gráfico de resíduo do deslocamento (mm) de cisalhamento das amostras.	95
Figura 75. Boxplot do deslocamento (mm) de cisalhamento das amostras.	95

xiv

Figura 76. Gráfico de valores individuais do deslocamento (mm) de cisalhamento das amostras.	95
Figura 77. Gráfico de intervalo do deslocamento (mm) de cisalhamento das amostras.	95
Figura 78. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual do deslocamento (mm) de cisalhamento das amostras.	96

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Tipos de resinas epóxi e suas estruturas	6
Tabela 2. Vantagens e desvantagens de endurecedores utilizados na indústria	7
Tabela 3. Aplicações de endurecedores utilizados na indústria	8
Tabela. 4. Energia de ligação dos diferentes tipos de ligação	10
Tabela 5. Tipos de adesivos, vantagens e desvantagens	18
Tabela 6. Sistema 1 - BA	35
Tabela 7. Sistema 2 - EPI	36
Tabela 8. Sistema 3 - TEC	37
Tabela 9. Valores da média de dureza e desvio padrão dos três adesivos.	49
Tabela 10. Resultados do ensaio de tração das amostras	52
Tabela 11. Resultados do ensaio de impacto das amostras	59
Tabela 12. Resultados do DMA das amostras	62
Tabela 13. Média dos valores dos parâmetros de rugosidade	65
Tabela 14. Resultados do teste de cisalhamento das amostras	67

### Capítulo 1

### Introdução

Durante milhares de anos os adesivos vêm sendo utilizados pelo homem. Em escavações realizadas em Tebas foram encontrados materiais que datam de cerca de 3300 anos a.C, como um pote de cola e um pincel [1]. Os papiros também eram colados com adesivos que uniam as várias camadas de raízes amassadas e assim os egípcios podiam escrever, desenhar e armazenar os papiros enrolados para usar no futuro [2]. Adesivos a base de caseína eram aplicados na primeira guerra mundial para construir estruturas de madeira para aviões, todavia, devido ao ataque de fungos e a baixa resistência à umidade estes adesivos não foram mais utilizados. Assim, a limitação na aplicação dos adesivos naturais foi o que impulsionou a partir de 1930 a expansão no desenvolvimento e aplicação dos adesivos a base de resinas sintéticas e outros materiais [3]. E a partir da segunda guerra mundial ocorreu um grande avanço dos adesivos com o objetivo de suprir as necessidades geradas pela escassez e baixo desempenho dos materiais naturais tradicionais [4].

Atualmente, os adesivos sintéticos são formulados com vários tipos de polímeros termoplásticos, termorrígidos e/ou elastômeros, além de aditivos e outras substâncias que os tornam mais versáteis, mais resistentes para aplicações específicas, com maior durabilidade, podendo unir vários materiais, mesmo dissimilares, que antes eram difíceis ou praticamente impossíveis de serem colados, como por exemplo, alguns metais [3, 29]

#### 1.1 Motivação

Uma das classes mais importante de polímeros termorrígidos utilizados como adesivos, matrizes para compósitos reforçados e revestimentos são as resinas epoxídicas. Esses polímeros são caracterizados pela presença de anéis de três elementos constituídos de um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. Esses anéis são conhecidos como oxirano, epóxido, etano epóxi ou epóxi e sua estrutura é mostrada na Figura.1 [5].



Figura. 1. Anel epóxido. [6].

A resina epóxi mais comum é originada pela reação de Epicloridrina e Bisfenol A, na presença de um catalisador básico (NaOH). Esta resina é conhecida como Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA) [7]. O produto desta polimerização é uma macromolécula de baixo peso molecular (em torno de 380) que quando curada origina um polímero termorrígido.

Estas resinas têm como características uma excelente adesão, boa resistência química, baixa contração após a cura e elevada dureza. Porém os materiais a base dos sistemas epóxi possuem baixa resistência ao impacto e por isso, dependendo da aplicação, é necessário a adição de agentes tenacificantes que irão aumentar a resistência à propagação de trincas, atrasando a fratura, devido à uma maior capacidade de absorção de energia [8].

#### 1.2 Objetivo

O objetivo desse trabalho é comparar com um adesivo epóxi puro o efeito de 2 agentes tenacificantes, um comercial misturado fisicamente a matriz epóxi e outro misturado física e quimicamente a matriz epoxidíca pela empresa Polinova com base na tese de doutorado do autor BARCIA [3]. Dessa forma o objetivo específico é:

- avaliar a partir da caracterização das propriedades mecânicas, térmica e morfológicas a eficiência dos agentes tenacificantes no adesivo;
- e caracterizar as juntas adesivas.

#### 1.3 Organização da dissertação

A introdução, motivação e objetivos, apresentam os assuntos que serão discutidos nesta dissertação. No capítulo 2 são apresentadas as idéias e conceitos fundamentais para o desenvolvimento do trabalho e os resultados de trabalhos com linhas de pesquisa relacionadas com a dissertação.

No capítulo 3, são apresentados os materiais, equipamentos e a metodologia utilizada para o desenvolvimento dos ensaios realizados nesta dissertação.

Os resultados dos ensaios são expostos e analisados no capítulo 4, que além de dados discutidos, contém tabelas e gráficos referentes aos ensaios realizados.

As conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentados no capítulo 5.

# Capítulo 2 Revisão bibliográfica

Neste capítulo foi apresentado o embasamento teórico necessário para poder analisar os resultados obtidos.

#### 2.1 Resinas Epóxi

A resina epóxi é considerada como o material de engenharia contemporâneo mais versátil, podendo ser aplicada em várias situações tais como nos setores aeroespacial, automobilístico, construção civil, eletrônicos, tintas e revestimentos de alto desempenho, naval e outros [3].

#### 2.1.1 Tipos de resinas epóxi

Existem vários tipos de resinas epóxi que são comercializados atualmente, como por exemplo;

A resina epóxi à base de Bisfenol A, que são as mais utilizadas devido a sua versatilidade e menor custo. A resina epóxi à base de Bisfenol F, onde esta troca do Bisfenol A pelo Bisfenol F proporciona a resina uma maior rede de ligações cruzadas e melhor desempenho químico e térmico. A resina Novolac possui vários grupos epóxido presentes na sua estrutura, possibilitando atingir uma elevada densidade de ligações cruzadas, resultando em uma excelente resistência a temperatura, resistência química e a solventes. A resina epóxi bromada possui como característica principal ser auto-extíguivel. Além disso há ainda as resinas epóxi flexíveis que possuem baixa reatividade e normalmente são utilizadas como flexibilizantes em outras resinas para melhorar a resistência ao impacto. Na tabela 1 são apresentadas as estruturas químicas das resinas epóxi citadas. [7].

Tipo de resina	Estrutura química
epóxi	
Bisfenol A	$H_{2}^{O} \xrightarrow{H}_{H} = \left\{ \begin{array}{c} CH_{3} \\ -C \\ -$
Bisfenol F	$H_{2}C \xrightarrow{\circ}_{H} C \xrightarrow{H}_{H} C \xrightarrow{\circ}_{H} C \xrightarrow{H}_{H} C \xrightarrow{\circ}_{H} C \xrightarrow{H}_{H} C \xrightarrow{\circ}_{H} C $
Novolac	$\bigcirc -CH_2 - CH_2 - CH_2$
Bromada	$H_{2}C \xrightarrow{\circ} C \xrightarrow{H} C \xrightarrow{\circ} C $
Epóxi flexível	$H_{2}C \xrightarrow{O} H_{2}C \xrightarrow{H} H_{2}C \xrightarrow{H} H_{2}C \xrightarrow{H} H_{2}C \xrightarrow{R} H_{2} H_{2}C \xrightarrow{R} H_{2} H_{2$

Tabela 1. Tipos de resinas epóxi e suas estruturas [7].

Dependendo do valor do grau de polimerização "n", as resinas epóxi podem ser líquidas, sólidas e semi-sólidas. Conforme o valor de "n" aumenta, a resina fica com a viscosidade mais alta [7]. O valor de grau de polimerização é determinado pela razão dos reagentes. Se "n" ficar entre 0 e 1 a resina epóxi é líquida e se "n" for maior que 2 a resina é sólida [9].

#### 2.1.2 Agente de Cura

O agente de cura ou endurecedor é o material que levará a resina epóxi ao estado curado através da polimerização [3]. As excelentes propriedades dos sistemas epóxi são obtidas pela transformação destas resinas em redes tridimensionais infusíveis e insolúveis pela formação das ligações cruzadas no processo de cura [10].

Existem vários tipos de endurecedores utilizados na polimerização das resinas epoxídicas, como por exemplo: as aminas aromáticas, alifáticas e cicloalifáticas, as poliamidas, anidridos, polimercaptanas e etc. A escolha do tipo de agente de cura será influenciada pelas especificações desejadas ao produto final, tais como propriedades químicas, térmicas, condições de cura, etc. [10].

Na Tabela 2 e Tabela 3 a seguir, são apresentados alguns agentes de cura utilizados na indústria e suas principais vantagens, desvantagens e aplicações [10].

Tipo de endurecedor	Vantagens	Desvantagens
Aminas aromáticas	Boa resistência térmica	Tóxicas e necessitam de
	baixa absorção de umidade	longos ciclos de cura a altas
		temperaturas
Polimercaptanas	Cura rápida	Resistência química e
		térmica moderada
Anidridos	Possui excelente resistência	Necessidade de cura a
	térmica, baixa viscosidade,	quente e pós-cura, pois
	fácil mistura com a resina e	dificilmente reagem a
	alto brilho sem a formação	temperatura ambiente. Alto
	de "blush".	custo.
Aminas alifáticas	Baixa viscosidade, incolor e	Alta absorção de umidade e
	cura a temperatura	moderadamente tóxica.
	ambiente.	
Aminas	Baixa viscosidade,	Alto custo, baixa reatividade
cicloalifáticas	excelente estabilidade de	e média resistência térmica
	cor, boa resistência química	

Tabela 2. Vantagens e desvantagens de endurecedores utilizados na indústria [10].

Tipo de endurecedor	Aplicações
Aminas aromáticas	Adesivos, revestimentos, compósitos,
	encapsulamento elétrico, etc.
Polimercaptanas	Massas e adesivos de secagem rápida.
Anidridos	Muito utilizado na área de
	encapsulamento elétrico e para
	ambientes onde é necessário alta
	resistência térmica.
Aminas alifáticas	Adesivos, aplicações na engenharia
	civil, e pequenos vazamentos.
Aminas cicloalifáticas	Adesivos, revestimentos de alto
	desempenho e resistência química e
	pisos industriais.

Tabela 3. Aplicações de endurecedores utilizados na indústria [10].

#### 2.2 Teoria da adesão

De acordo com a definição da norma ASTM D 907, Adesivo é a "substância capaz de reter materiais juntos pela superfície de contato". E adesão é o fenômeno que possibilita ao adesivo transferir uma carga do substrato para a junta adesivada. Geralmente os materiais que são unidos com adesivos são chamados de substratos ou aderentes. [11]. Junta adesivada é o conjunto de elementos unidos pelo adesivo.

Os adesivos em geral possuem diversas funções, tais como: fixação mecânica, vedação, isolamento, resistência à corrosão, resistência à fadiga, possibilidade de contornos suavizados que melhoram a estética e, dependendo da aplicação, podem melhorar também a estabilidade dos materiais [12].

#### 2.2.1 Forças atrativas

A compreensão do que ocorre com um adesivo em uma junta depende do conhecimento das forças atrativas que mantém as moléculas e os átomos do adesivo unidos entre si. Essas forças presentes no interior do adesivo são as mesmas envolvidas na interação do adesivo e do substrato [13]. Essas forças são classificadas em dois tipos, em função do valor da energia de ligação, como forças primárias (intramoleculares) que são divididas em ligações covalentes, iônicas e metálicas, e como forças secundárias (intermoleculares) também chamadas de forças de van der Walls que são divididas em três tipos, dipolo induzido, dipolo permanente e ligações hidrogênio [14].

Como pode ser observado na Tabela 4. As ligações primárias (intramoleculares) possuem energia de ligação maior que as ligações secundárias (intermoleculares), sendo, portanto, ligações mais resistentes à separação.

	Tipos de ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
Ligações primárias	Iônica	600-1100
	Covalente	60-700
	Metálica	110-350
Ligações secundárias	van der Walls	4-20
	Hidrogênio	Até 40

Tabela. 4. Energia de ligação dos diferentes tipos de ligação [11].

ISARAELACHVILI [15] relatou que a eficiência das forças intermoleculares depende da distância entre os componentes, por isso quando a distância é inferior a 10 Angstrons elas são eficazes e à medida que a distância aumenta será prejudicada a eficácia dessas forças. Assim torna-se notório que para qualquer efeito de adesão é preciso que exista um contato íntimo.

#### 2.2.2 Molhabilidade e ângulo de contato

Antes da preparação de uma junta adesiva podem ser avaliadas as forças de coesão das moléculas do adesivo e também a tensão superficial dos materiais que compõem esta junta. A tensão superficial ocorre devido a um desbalanceamento das distâncias intermoleculares na área superficial, ou seja, as moléculas residentes no interior do material que estão interligadas atraem as moléculas da superfície ocasionando assim esta tensão. [3].

Quando um líquido é adicionado em uma superfície sólida, dois fenômenos podem ocorrer: o líquido pode se contrair, formando uma gota esférica ou se espalhar pela superfície com uma boa molhabilidade. O grau de interação entre o líquido e a superfície sólida pode ser indicado pelo ângulo de contato que é formado por essas duas substâncias sendo que a magnitude do ângulo depende do tipo de superfície sólida e do tipo de líquido [16]. Assim, o conceito de molhabilidade é utilizado para se estimar a capacidade do adesivo se espalhar na superfície do substrato.

Se a energia superficial do substrato for alta e a tensão superficial do líquido, neste caso o adesivo for baixa, a molhabilidade será favorecida. Por exemplo, nos substratos metálicos que tem como característica uma alta energia superficial os polímeros de baixa energia de superfície possuem uma excelente molhabilidade. Por exemplo, no esquema mostrado na Figura 2, o adesivo epóxi possui a tensão superficial menor que a do substrato de alumínio possuindo uma boa molhabilidade nesta superfície metálica, porém nas outras três superfícies, que são poliméricas, o adesivo epóxi possui a tensão superficial mais alta, o que resulta em maior ângulo de contato e, consequentemente pouca molhabilidade [13].



Figura 2. Molhabilidade do adesivo epóxi em diferentes superfícies [13].

O estudo da interface, da molhabilidade e do tipo de fratura fornecem informações relevantes sobre a propriedade adesiva [17]. A qualidade da junta adesiva não é resultado apenas do adesivo aplicado, mas também das forças coesivas e adesivas, da interação dos componentes e do meio ambiente na qual a junta está submetida. [18].

#### 2.3 Mecanismos de Adesão

Várias propostas para a explicação dos mecanismos de adesão são estudados há anos originando algumas teorias [12].

Normalmente, quatro teorias de mecanismos de interação entre o adesivo e o substrato têm sido mais estudadas; a interligação mecânica, interações de adsorção, forças eletrostáticas e o mecanismo de difusão [3,19]. Todavia, outros pesquisadores acrescentam mais dois tipos de mecanismos de adesão, conhecidos como a teoria da camada de interface e teoria da ligação química [20,21].

#### 2.3.1 Teoria da camada de interface

Esta teoria sugere que uma camada fraca e fina de baixa resistência na região da interface adesivo/substrato pode originar uma falha devido a presença de impurezas concentradas próximo a superfície da colagem, como por exemplo, óleos e graxas, desmoldantes, poeiras e migracão de plastificantes. Esta camada fraca é formada pelo adesivo, substrato, ambiente ou a combinação desses três itens [22].

Segundo BIKERMAN [22] também pode ocorrer a formação de uma camada fraca na interface adesivo/substrato durante o período de cura do adesivo, como por exemplo, o titânio presente em alguns substratos metálicos que pode reagir com alguns tipos de agentes de cura. O autor ainda cita que pode surgir uma camada fraca na interface durante a exposição do adesivo às suas condições de trabalho.

#### 2.3.2 Teoria da ligação química

SHULTZ *et al.* [23] relataram que uma ligação química é formada entre um grupamento químico na superfície adesiva e um grupamento químico compatível no substrato. E a força das ligações químicas depende do número e do tipo de ligações.

A utilização de moléculas de promotor de aderência, geralmente denominados agentes de acoplamento, para melhorar a resistência da interface entre o adesivo e o substrato é uma das alternativas para a criação das ligações [24]. Esses agentes de acoplamento reagem quimicamente com ambas as superfícies (adesivo e substrato) criando uma ponte química na interface, com uma fase inorgânica de um lado (substrato) e uma fase orgânica do outro lado (polímero).

Os tipos mais comuns de promotores de adesão são baseados em moléculas de silano. A Figura 3 mostra a estrutura de um silano. A capacidade de acoplamento dos silanos é atribuída à sua estrutura química híbrida única.



Figura 3.Estrutura do silano y-glycidoxypropyltrimethoxy [24].

#### 2.3.3 Interações de Adsorção

Nesta teoria a adesão resulta do contato intermolecular íntimo entre dois materiais e o mecanismo de adesão característico é através das forças de superfície que se desenvolvem entre os átomos [25]. Essas forças é que originam a interface entre o adesivo e o substrato e as mais atuantes são as forças de van der Waals. Para que ocorra este contato íntimo é preciso que exista uma boa molhabilidade, se o adesivo não conseguir fluir e molhar bem a superfície do substrato preenchendo os poros e irregularidades poderá gerar o acúmulo de mínusculas bolhas de ar na interface originando regiões de concentração de tensão [26].

#### 2.3.4 Forças eletrostáticas

A atração eletrostática é provocada pela diferença entre as cargas dos constituintes na interface. No mecanismo de adesão eletrostática, existem regiões eletronegativas e eletropositivas em ambos os componentes da junta adesiva como mostra a Figura 4. [3].



Figura 4. Mecanismo de adesão por atrações eletrostáticas. [3].

As forças eletrostáticas atuam como uma resistência à separação na interface adesivo/substrato. A resistência da ligação dependerá da densidade de cargas [3].

#### 2.3.5 Mecanismo de difusão

O mecanismo de adesão por difusão é bastante raro, ocorrendo apenas em poucos materiais. Ele está relacionado à capacidade de um material penetrar ou difundir em outro, ocorrendo assim à difusão de parte das moléculas [3]. Este mecanismo é mais observado na adesão de materiais poliméricos, devido à necessidade de possuir boa compatibilidade quanto à polaridade, parâmetros de solubilidade semelhantes e tamanhos de cadeias apropriados para o movimento de difusão. [11,17].

Essa adesão dependerá do número de moléculas, da resistência da ligação molecular e também do entrelaçamento molecular [16].

#### 2.3.6 Interligação mecânica

Na interligação mecânica ocorre a penetração do adesivo nas irregularidades superficiais dos substratos. Assim, com a cura do adesivo que penetrou nos poros, fendas e irregularidades do substrato, é promovido o ancoramento mecânico entre os substratos [27], como mostrado no esquema da Figura 5.



Figura. 5. Ancoramento mecânico entre dois substratos [28].

Essa rugosidade superficial que garante a adesão mecânica pode ser produzida pelo tratamento da superfície do substrato que pode ser realizado por diversas técnicas como será discutido a seguir.

SAMPAIO *et al* [27] observaram que o aumento dos parâmetros de rugosidade no substrato leva a um aumento na aderência pelo ancoramento mecânico dos adesivos de alta viscosidade. Para os adesivos com aspecto tipo resina líquida de baixa viscosidade, a aderência máxima é atingida com menores níveis de rugosidade em comparação com adesivos de alta viscosidade. Assim, os autores concluíram que os mecanismos de adesão possuem maior influencia na resistência mecânica do que o ancoramento mecânico. Para garantir essa interligação mecânica deve ser realizado o pré-tratamento da superfície.

#### 2.3.6.1 Preparo de superfície

Com o preparo da superfície é originado uma melhora da molhabilidade e uma maior superfície de contato do adesivo pode ser gerada, pois o material teoricamente pode alcançar todas as irregularidades, picos e vales da superfície rugosa [27].

A seleção do adesivo estrutural e a preparação da superfície são variáveis importantes para a preparação das juntas adesivas. Muitos artigos sobre adesivos epoxídicos são citados na literatura, relatando as propriedades mecânicas e relacionando também com um bom tratamento da superfície do substrato.

A escolha do tratamento correto de superfície que deverá ser aplicado dependerá de alguns fatores, tais como o tipo de adesivo que será aplicado, a natureza do substrato e suas condições, os recursos disponíveis, custos de processos, além dos esforços que deverão ser suportados pela junta e as condições de exposição e tempo de uso pretendido pela mesma. Assim, não existe um único método de tratamento de superfície que se aplique aos diferentes tipos de substratos [14].

Substratos metálicos, por exemplo, podem ser tratados termicamente, anodizados, protegidos com camadas finas de polímeros e outras aplicações como os tratamentos mecânicos citados anteriormente [30].

Uma maneira mais simples de tratar a superfície é pela ação de solventes e métodos de abrasão que removerão os contaminantes que prejudicam o desempenho do adesivo no substrato [31].

Existem tratamentos de superfícies que são mais eficientes, melhorando a atuação do adesivo no substrato. Por exemplo, os tratamentos químicos atuam na superfície, transformando-a química e fisicamente. E o tratamento mecânico por jateamento abrasivo remove resíduos, promove o aumento da superfície de contato e a produção de picos e vales que são pontos de ancoragem mecânica [32].

Nas superfícies metálicas, é muito importante uma etapa inicial de limpeza com algum tipo de desengraxante, pois estas estão constantemente contaminadas com vários

tipos de sujeiras, como óleos e graxas. Os desengraxantes mais utilizados são o tricloroetileno ou o percloroetileno [33]. Após a limpeza com solvente, utilizam-se soluções alcalinas ou detergentes para a remoção de poeiras e resíduos inorgânicos [13].

Deve-se tomar cuidado com a escolha correta do tratamento de superfície para um adesivo específico. Por exemplo, a utilização de métodos abrasivos para gerar rugosidade nas superfícies metálicas serve para retirar a camada de óxido superficial e expor o metal a algum tipo de tratamento ou para a colagem direta do adesivo. Porém, a formação de rugosidade no tratamento mecânico pode ocasionar a penetração de água ou solvente, proporcionando juntas adesivas menos resistentes do que as juntas tratadas quimicamente [34].

#### 2.4 Tipos de adesivos

Normalmente para se formular um adesivo é utilizada uma mistura de vários materiais, a fim de obter as propriedades especificadas para o produto final. Por exemplo, pode-se utilizar promotores de adesão para melhorar a interface entre as superfícies a serem coladas. Utilizam-se vários tipos de cargas minerais para baratear o material, alguns tipos de fibras como reforço e também cargas mais específicas, como uma sílica pirogênica para melhorar a tixotropia do adesivo [12,29].

Os adesivos termofixos, que são objeto de estudo deste trabalho, podem ser curados ou endurecidos com alguns tipos de catalisadores e agentes de cura, sendo os mais comuns peróxidos, compostos sulfonados, ácidos, bases, etc. Uma quantidade de agente de cura e catalisador abaixo ou acima do recomendado pode provocar um resultado indesejado no adesivo e por isso a escolha e a quantidade utilizada deve ser baseada nos estudos e conhecimentos das reações de polimerização que ocorrem durante o processo de cura do adesivo [3,35].

BRINSON [12] relatou que os adesivos são organizados em cinco grupos clássicos; Adesivos estruturais, sensíveis à pressão, à base d'água, cola quente (hot melt) e cura por ultravioleta (UV) / feixe de elétrons (FE).

A Tabela 5 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos adesivos citados por BRINSON [12].

Tipos de	Vantagens	Desvantagens
Adesivos		
Adesivos estruturais	<ul> <li>Grande força de adesão</li> <li>Boa resistência a solventes, à fluência e a altas temperaturas.</li> <li>Alta capacidade de resistência aos esforços mecânicos</li> </ul>	<ul> <li>Dificuldade de remoção para eventuais reparos</li> <li>Necessidade de calor para a cura de alguns adesivos</li> <li>Necessidade de atenção na proporção de mistura em sistemas bicomponentes.</li> </ul>
sensíveis a pressão	<ul> <li>Fácil aplicação</li> <li>não possui necessidade de ativação</li> </ul>	<ul> <li>Resistência a alta temperatura limitada</li> <li>baixa capacidade para preencher espaços vazios</li> </ul>
à base d'água	<ul> <li>Custo baixo</li> <li>não inflamável</li> <li>fácil de aplicar</li> </ul>	<ul> <li>Resistência a temperatura limitada</li> <li>baixa resistência sob carregamento</li> <li>cura lenta</li> </ul>
cola quente ( hot melt)	<ul> <li>excelente capacidade para preencher espaços</li> <li>adesivação rápida</li> </ul>	<ul> <li>resistência a fluência baixa</li> <li>resistência limitada a altas temperaturas</li> </ul>
Cura por ultravioleta (UV) / feixe de elétrons (FE)	<ul> <li>alta produtividade</li> <li>apenas um componente líquido, sem cura ou solventes</li> <li>colagens por UV/FE visivelmente limpas</li> </ul>	<ul> <li>Alto custo da matéria-prima e equipamentos</li> <li>Várias curas em UV possuem baixa estabilidade climática por continuar absorvendo raios UV.</li> </ul>

Tabela 5. Tipos de adesivos, vantagens e desvantagens. [12]

#### 2.4.1 Adesivos estruturais

Nesta pesquisa foram utilizados apenas os adesivos termorrígidos estruturais com base epóxi.

Adesivo estrutural é um material que pode apresentar um nível específico de resistência, quando for submetido a algum tipo de esforço mecânico por um tempo determinado. [21].

Os adesivos estruturais são aplicados em locais onde é necessário alta confiabilidade devido aos tipos de esforços e solicitações mecânicas que a junta adesiva terá de suportar. Estes materiais podem ser submetidos, por exemplo, a tensões de cisalhamento bem próximas a tensão de ruptura do adesivo por longos períodos sem a junta falhar efetivamente. [29].

Cada vez tem se tornado mais comum a utilização de adesivos para a união de materiais nas várias áreas da engenharia [29]. O seu desenvolvimento foi estimulado pelas necessidades de baixo peso e de alto poder de união na indústria aeroespacial [36].

Vários materiais poliméricos são utilizados atualmente como adesivos estruturais, sendo os mais importantes que podemos citar os epoxídicos, os uretânicos e os metacrilatos [29].

#### 2.4.2 Adesivo estrutural a base de epóxi

Os adesivos a base de resina epóxi são comercializados em vários formatos dependendo da sua viscosidade, podendo ter baixa viscosidade, alta viscosidade como pastas com cargas e também podem ser bem fluidos como líquidos. Estes adesivos são muito versáteis, podendo ser formulados para diferentes tipos de aplicações tais como para uso comum, necessidade de cura rápida ou até mesmo para aplicações de alto desempenho [29].

A crescente aceitação de materiais poliméricos na indústria em geral vem tornando cada vez mais importante a utilização dos adesivos, em particular os adesivos epoxídicos. Os adesivos à base de epóxi são capazes de se ligar a uma variedade de superfícies metálicas tratadas e não tratadas [37] e são amplamente utilizados como adesivos estruturais para a união de diversos substratos.

A presença de grupos funcionais que promovem maior polaridade da molécula e possibilita a interação com diversos materiais é a principal vantagem dos adesivos epoxidícos em comparação com os outros adesivos poliméricos [38].

#### 2.4.3 Cargas e Aditivos

As cargas e os aditivos, juntamente com a matriz epoxidíca e os agentes de cura constituem a maior porcentagem utilizada na formulação dos adesivos. A utilização de cargas inorgânicas como sílica, carbonato de cálcio e outras cargas, permitem a redução do custo dos adesivos e que a matriz do adesivo epóxi se torne menos quebradiço, podendo contribuir nas outras propriedades físicas, como o aumento da viscosidade por exemplo [29].

Diferentes tipos de cargas podem ser adicionadas para melhorar algumas propriedades, como a adição de cargas metálicas (prata, cobre e alumínio) para melhorar a condutividade térmica, elétrica e o sistema de resistências mecânicas. Outras cargas são apenas adicionadas para pigmentar as resinas epóxi, como o dióxido de titânio (branco). E alguns aditivos como os diluentes que podem ser adicionados as resinas para diminuir a sua viscosidade. E podem também servir como flexibilizantes [29].

Assim existem uma variedade de aditivos e cargas que podem ser introduzidos a matriz epóxi para melhorar determinadas propriedades e especificar o tipo de aplicação destes adesivos.
# 2.5 Processo de tenacificação

Tenacidade é a medida da quantidade de energia que o material consegue absorver antes de fraturar [39,40].

Aumentar a tenacidade de novos polímeros não é apenas o grande problema para a produção desses materiais, deve ser ressaltado também a importância em aumentar a resistência à propagação da fratura, que, além disso, deve ser alcançada sem aumentar o custo consideravelmente e sem prejudicar outras propriedades poliméricas [41].

O processo de tenacificação de uma matriz termorrígida ocorre com a adição de uma segunda fase composta de um polímero com maior capacidade de dissipar tensões. Estes agentes tenacificantes são, na maioria das vezes, elastômeros líquidos de baixa massa molar, que podem apenas atuar na matriz curada como uma segunda fase flexível ou podem possuir grupamentos funcionais capazes de reagir quimicamente com a resina, e também alguns elastômeros no estado sólido . Além disso, também podem ser utilizados polímeros termoplásticos, como os polimetacrilatos, poli(metacrilato de butila), polisulfona, polisiloxano [3].

No instante em que uma tensão seja de carregamento súbito ou quase estático é aplicada sob o material, o tenacificante incorporado na matriz termofixa age controlando a formação e a propagação de várias micro rachaduras que, dependendo do tipo de material, poderá resultar na total rachadura da matriz. Então, após a aplicação do esforço mecânico, pode-se realizar a análise da superfície de fratura, que pode revelar se ocorreu uma fratura do tipo frágil ou dúctil [3].

Para que o processo de tenacificação seja bastante efetivo deve ocorrer uma forte adesão entre as fases do polímero tenacificado e o tenacificante deve estar bem disperso na matriz, como por exemplo agentes tenacificantes a base de elastômeros em pequenas partículas para melhor dispersão. Assim, pode ser obtido um material com boas propriedades [42].

É importante observar que diferente do processo de tenacificação, a flexibilização que também pode aumentar a capacidade de absorção de tensões, envolve processos físicos e químicos de diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg) do material curado. [3]

### 2.6 Tenacificação de resinas epóxi

As resinas epoxídicas possuem uma baixa resistência ao impacto devido a sua característica vítrea, originada por ser um termorrígido amorfo e altamente reticulado, ocasionando uma baixa resistência ao crescimento de trincas. O aumento da tenacidade das resinas epoxídicas pode ser obtido pela incorporação de agentes tenacificantes que proporcionam um aumento da energia de fratura e maior capacidade de deformação desse polímero [43].

O mecanismo da fratura em resinas epoxídicas curadas pode ser do tipo frágil ou dúctil, também conhecido como clivagem, no qual um dos fatores que mais influênciam estes tipos de fratura é a temperatura de transição vítrea (Tg) do material. A fratura frágil muito característica em polímeros termorrígidos como as resinas epóxi não modificadas, onde a trinca cresce de forma instável, ou em certos casos de forma estável, sem ou com pouca deformação plástica na ponta da trinca, porém ambas com velocidade de propagação da trinca mais elevada do que na fratura dúctil. A diferença entre fratura frágil instável e estável reside no fato de na primeira a trinca avançar de forma intermitente, exibindo valores diferentes para iniciação e parada da trinca. No segundo tipo, a fratura, apesar de frágil, se propaga de forma estável. A fratura do tipo dúctil é caracterizada por um crescimento da trinca de forma estável, com grandes deformações plásticas na ponta de trinca. Em resinas epoxídicas que exibem um comportamento de fratura dúctil, a propagação da trinca é acompanhada por grandes trabalhos de deformação, que consomem energia e diminuem a velocidade de propagação [3].

Podem atuar como tenacificantes, materiais com baixo peso molecular ou moléculas com cadeias longas, podendo ser elastômeros ou termoplásticos, que provocam alterações na rede tridimensional de ligações cruzadas da resina epóxi [44].

Nesta dissertação será dada ênfase ao método de adição de modificadores elastoméricos, devido ao fato de ser um dos métodos mais empregados e também porque foi o procedimento utilizado para a tenacificação dos sistemas epoxidícos comparados neste trabalho.

### 2.6.1 Tenacificação de resina epoxídica com termoplásticos

Devido a características físicas e químicas o processo de tenacificação com os termoplásticos é diferente quando comparado com os elastômeros. Além de possuir uma maior compatibilidade com a resina epóxi não curada, a presença de grupos funcionas muito polares nos polímeros termoplásticos são capazes de aumentar a adesão com a matriz epóxi, como por exemplo os policarbonatos, polióxido de fenileno e o polimetacrilato de metila. E também os modificadores termoplásticos possuem maior rigidez e a característica de não diminuir tanto a resistência à tração e o módulo de Young em comparação com os modificadores elastoméricos. [3,45].

BECU-LONGUET *et al* [46] estudaram a influência de polímeros termoplásticos como o polimetacrilato de metila como agentes de tenacificação na resina epóxi. Os pesquisadores dispersaram o agente tenacificante na forma de partículas do tipo núcleo-casca ("core-shell") com diferentes tamanhos. Ao final, eles observaram que o tamanho das partículas formadoras do núcleo influenciavam beneficamente as propriedades de fratura do sistema epoxídico tenacificado .

De uma forma diferente CHAKRANBARTY *et al* [47] estudaram outro meio de tenacificar a resina epóxi com polímeros termoplásticos de polimetacrilato de metila, sintetizando o agente tenacificante em um meio constituído de resina. Durante este processo ocorre a reticulação simultaneamente à formação do polímero modificador. Esta síntese é conhecida como reticulação por interpenetração sequencial de polímeros (IPNs). Quando comparado o sistema não modificado, os pesquisadores observaram uma flexibilização da matriz curada .

GOMES *et al* [48] observou que o polimetacrilato de metila (PMMA) é solúvel na resina epoxídica, mas não no endurecedor a base de amina, e que a relação estequiométrica resina/endurecedor afeta a Tg da fase PMMA.

O processo de tenacificação da resina epóxi com polímeros termoplásticos envolvem a formação de duas fases:

- Fase1- matriz curada, constituída predominantemente por cadeias de resina epoxídica e endurecedor;
- Fase 2 agente tenacificante, na forma de domínios dispersos.

A obtenção da fase dispersa pode ser pela mistura da resina epóxi com o modificador termoplástico antes de se adicionar o agente de cura, ou sintetizada, como no caso dos IPNs por meio de separação de fase induzida por reação química. Em ambos os processos, o tamanho das partículas da fase dispersa será determinado pela compatibilidade entre o tenacificante termoplástico e a resina epóxi e pelas condições de cura do sistema epoxídico. [49].

### 2.6.2 Tenacificação de resina epoxídica com Elastômeros

Diferente do processo de tenacificação com termoplásticos, a modificação da resina epóxi com elastômeros pode ocasionar a flexibilização ou a tenacificação da matriz curada. A diferença entre os dois processos é que a flexibilização introduz segmentos flexíveis na rede de ligações cruzadas provocando uma diminuição da Tg da matriz e na tenacificação ocorre uma segunda fase dispersa na matriz que atua no controle da tensão. Todavia, ambos os processos têm o objetivo de aumentar a resistência ao impacto e a fratura. [3]

Os flexibilizantes são constituídos de moléculas com segmentos de cadeias com grande liberdade de rotação. Estes agentes de flexibilização podem estar na forma de adutos ou diluentes. Os diluentes, como por exemplo ácidos graxos, são moléculas pequenas com boa flexibilidade, que ficam dispersas na matriz atuando como um amortecedor de impacto. E os adutos são moléculas de baixo peso molecular contendo grupos funcionais, como os grupos carboxílicos que são capazes de reagir com os grupos epoxídicos.[50].

O objetivo inicial da modificação da resina epóxi com borrachas (tenacificação ou flexibilização) foi o desenvolvimento de adesivos. Para tentar melhorar as características de baixa resistência ao impacto dos sistemas epóxi, a utilização de elastômeros na forma líquida tem sido um dos métodos mais aplicados. O grande problema é que as diferenças estruturais entre a resina epóxi e os modificadores elastoméricos acabam contribuindo para uma baixa adesão interfacial e uma separação grosseira de fases. Uma das soluções foi a aplicação de elastômeros de baixa massa molar que contém grupos reativos, assim pode ocorrer uma menor tensão interfacial e melhor adesão entre as fases [42]. Um dos elastômeros mais utilizados no estudo de modificação de resinas epóxi é o copolímero de butadieno-acrilonitrila (CBTN), pois ele possui estabilidade das fases matriz e domínios, e boa compatibilidade com a resina, apresentando boa adesão interfacial promovida pela reação dos grupos carboxila e epoxidícos [42].

Outro elastômero interessante são os modificadores a base de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) que dependendo da sua aplicação pode ser funcionalizado por grupos aminas (NH2), grupos carboxílicos (COOH), cloretos, grupos epoxídicos e grupos isocianatos (NCO) [51-54]. O Polibutadieno liquido hidroxilado tem sido muito utilizado como modificador de impacto de resina epóxi, pois além das suas características elastoméricas, este modificador também possui grupos hidroxila terminais que são capazes de reagir quimicamente com a resina epóxi [3].

BARCIA *et al* [55] modificaram as hidroxilas do PBLH com grupos NCO com a finalidade de se criar um aduto de PBLH/epóxi com melhores propriedades mecânicas e maior compatibilidade. Neste trabalho foi realizado o estudo da morfologia do material curado com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), sendo observado não ser possível determinar a presença da fase polibutadieno, o que sugere apenas uma fase (matriz) com partículas de PBLH modificado totalmente dispersas no meio. E segundo o autor faz com que o material também seja transparente.

GOURI *et al* [56] sintetizaram com grupos epoxidícos algumas ligações duplas do PBLH com perácido, a fim de se obter o PBLH epoxidado. Em seguida, os pesquisadores adicionaram na resina epoxídica o PBLH epoxidado, melhorando assim a compatibilidade entre o PBLH e a resina. Os resultados das propriedades mecânicas foram comparados com resinas epoxídicas modificadas com CBTN, revelando que a natureza química dos diferentes agentes tenacificantes influênciam na mobilidade da matriz curada e nas propriedades mecânicas.

As propriedades de fratura da resina epóxi modificada com elastômeros líquidos de butadieno (PBLH) e com CBTN foram analisadas pelos pesquisadores Dusek e colaboradores, que variaram de 10 a 20% em peso a concentração dos agentes tenacificantes. Eles observaram que por causa do baixo teor de segregação de fases nestes materiais e da presença dos grupos acrilonitrila do CBTN o sistema epóxi/CBTN foi o que apresentou melhor compatibilidade antes do processo de cura, o que não foi observado no sistema epóxi/ elastômeros líquidos de butadieno [45].

RAMOS et al [57] também compararam em diferentes proporções a eficiência do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e do copolímero de acrilonitrila-butadieno com terminação carboxila (CTBN) como agentes tenacificantes da resina epoxídica. O pesquisadores verificaram que a adição de CTBN gerou um aumento da resistência de impacto e este efeito aumenta à medida que se adiciona mais concentração de CTBN no sistema, até um valor estudado de 20 phr. No PBLH os autores utilizaram um agente de acoplamento, o diisocianato de tolueno (TDI), pois este elastômero é apolar, e possui pouca afinidade com a resina epóxi. Foi observado um sensível aumento da resistência ao impacto ao se adicionar somente 3 phr de PBLH, porém concentrações maiores deste modificador acarretaram uma diminuição gradual da resistência. Os autores concluíram que as diferenças entre as atuações dos tenacificantes a base de elastômeros estão relacionadas às diferenças de morfologia, pois as misturas com CTBN para concentrações de 15 phr apresentaram tamanho de partícula em torno de 1 - 4  $\mu$ m. E na tenacificação da resina epóxi com PBLH para uma concentração de 10 phr o tamanho das partículas da fase dispersa ficou entre 10-50 µm. Assim, o aumento da concentração de fase borrachosa provocou um aumento no tamanho das partículas e como conseqüência a diminuição na resistência ao impacto.

# 2.7 - Mecanismos de tenacificação de elastômeros

Os principais mecanismos de deformação que proporcionam a tenacificação de polímeros contendo elastômeros são [58]:

- 1. microfibrilacao ("crazing")
- 2. escoamento por cisalhamento ("shear yielding")
- 3. e cavitacao ("cavitation").

# 2.7.1 Mecanismo de deformação por microfibrilação ("crazing")

BUCKNALL [59] relatou que ao se aplicar uma tensão a um polímero vítreo, este material responde formando micro-vazios que se desenvolvem em um plano perpendicular a direção da tensão. Ao invés desses vazios se propagarem e formarem uma trinca, como acontece com os materiais metálicos, esses espaços são estabilizados por fibrilas compostas de material polimérico orientado. Essas fibrilas atravessam os vazios e não permitem a propagação de uma trinca catastrófica. Esses micro-vazios são conhecidos como microfibrilações ou crazes, e são iniciados em regiões com alta concentração de tensão, como por exemplo, regiões próximas a partículas dispersas ou próximas a defeitos estruturais.

A ocorrência da microfibrilação ("craze") gera grandes variações volumétricas, conforme demonstrado na Figura 6.



Figura 6. Representação de uma microfibrilação [60].

Em termos de mecânica de fratura, na microfibrilação o defeito da trinca é reduzido de alguns milímetros para mícrons originando no material uma maior absorção de energia deformacional antes de fraturar, e como conseqüência uma maior tenacidade [60].

O processo de deformação e fratura por microfibrilação pode ser dividido em três etapas: 1º Estágio- (Iniciação e propagação das fibrilas), 2º estágio - (Terminação) e 3º estágio -(Propagação da trinca). Nesta etapa primeira etapa (Iniciação e propagação das fibrilas), cada partícula de borracha consegue concentrar a tensão ao seu redor em uma área que depende do diâmetro da partícula. A iniciação das fibrilas ocorre nessas regiões de concentração de tensão e sua propagação na direção perpendicular a tensão aplicada. Assim, o mecanismo inicial de deformação é a formação de fibrilas. No segundo estágio (Terminação), poderá ocorrer a sobreposição desses campos de alta tensão dependendo da distância entre as partículas. Isto pode originar a formação de várias bandas de fibrilas. E na etapa final (Propagação da trinca), a propagação das

trincas formadas dentro das fibrilas é impedida pelas partículas de elastômero que desta forma consegue retardar a fratura completa do polímero [58]. A Figura 7 apresenta os estágios do mecanismo de deformação por microfibrilação. [61].



Figura 7. Estágios do mecanismo de deformação por microfibrilação para polímeros tenacificados, onde  $\sigma$ o é a tensão aplicada e  $\sigma$ k é a concentração de tensão [61].

# 2.7.2- Escoamento por cisalhamento ("shear yielding")

MICHLER [61] relatou que o escoamento por cisalhamento em polímeros tenacificados com elastômeros ocorre baseado em três estágios; Estágio 1 (formação das bandas de cisalhamento), estágio 2 (formação dos vazios) e estágio 3 (deformação por cisalhamento induzido). Figura 13



Figura 8. Estágios do mecanismo de escoamento por cisalhamento para polímeros tenacificados, onde  $\sigma$ o é a tensao aplicada e  $\sigma$ k é a concentração de tensão [61].

A Figura 8 ilustra os estágios do mecanismo de escoamento por cisalhamento. No primeiro estágio (formação das bandas de cisalhamento), a tensão externa aplicada σο se concentra entre as partículas na forma de tensão elástica σk. E nas regiões onde a tensão de cisalhamento é máxima, as partículas localizadas a 45° em relação a tensão aplicada são originadas bandas de cisalhamento. No segundo estágio (formação dos vazios) ocorre o surgimento de microvazios dentro das partículas devido o aumento da concentração de tensão, resultando em uma maior concentração de tensão local entre os domínios. E no terceiro estágio (deformação por cisalhamento induzido) devido a alta tensão local são iniciados processos de cisalhamento nas regiões da matriz que ligam as partículas elastoméricas umas as outras, esta deformação plástica é simultânea em todas as áreas da matriz. Nesta última etapa é que ocorre maior absorção de energia [58,62].

Em muitos casos o material pode se deformar pela combinação simultânea dos mecanismos de microfibrilação e escoamento por cisalhamento. As bandas de cisalhamento atuam como barreiras impedindo a propagação das microfibrilações e a formação das trincas catastróficas, ocasionando a redução na velocidade de propagação das microfissuras. Geralmente, com a ação desses dois mecanismos simultaneamente e com o efeito resultante sinérgico, pode-se obter um produto com elevada tenacidade [58].

# 2.7.3 - Cavitação ("cavitation").

Dependendo da natureza do polímero, a cavitação das partículas de modificadores elastoméricos é originada pela deformação por cisalhamento da matriz [63-65] ou por fibrilamento [59].

O processo de dissipação de tensão pela adição de uma segunda fase elastomérica na matriz curada é demonstrado na Figura 9, onde pode ser observado que as tensões originadas na matriz são dissipadas por meio de escoamentos ao redor da própria, ou parcialmente absorvidas pelas partículas de elastômeros, ocorrendo assim a cavitação destas partículas, resultando nos espaços vazios ou " voids " [3].



Figura 9- Processo de dissipação de tensão. 1- Matriz curada; 2- Agente tenacificante; 3- Espaço vazio ("void") [3].

A Figura 10 mostra através de microscopia da superfície de fratura de um material após carregamento, a deformação por cavitação. [62,66]



Figura 10 - Deformação por cavitação da superfície de fratura do polietileno de alta densidade (HDPE) tenacificado com dois tipos de elastômeros metalocênicos à base de etileno/1- octeno (EOC). [62,66].

O autor analisou a superfície de fratura do polietileno de alta densidade e observou o processo de deformação plástica através da formação de cavitação fibrilar (Figura 11), representando um material tenaz. [62,66].



Figura 11 - Superfície de fratura criogênica do polietileno de alta densidade (HDPE) tenacificado com cavitação fibrilar [62,66].

LI *et al* [67] pesquisaram a importância da cavitação das partículas na deformação da resina epoxidíca tenacificada com elastômeros. Foi observado que as partículas de modificadores de borracha cavitadas possuem uma forte interação com o escoamento da resina na ponta da trinca e nas partículas que não sofreram cavitação não apresentaram essa interação. Os pesquisadores observaram que o mecanismo de escoamento cisalhante ocorreu somente quando também existiu a cavitação.

OCHI *et al* [68] estudaram três copolímeros reativos com cadeias alquil laterais flexíveis como modificadores para melhorar a tenacidade de uma resina epóxi cicloalifática (3, 4-epoxycyclohexane) methyl 3, 4-epoxycyclohexyl-carboxylate. Os três copolímeros utilizados nesta pesquisa possuem diferentes comprimentos de cadeia alquilo (C4H9, C6H13, e C10H21). Como resultado observaram que o sistema com a adição do copolímero com maior comprimento de cadeia alquídica (C10H21) formou uma estrutura de separação de fases, acarretando um aumento de 50% na tenacidade a fratura. Assim, concluíram que o crescimento da trinca foi inibido pela deformação plástica da matriz epóxi seguida por cavitação e, portanto, a tenacidade foi melhorada.

# Capítulo 3

# Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais, equipamentos e métodos utilizados nesta dissertação. Na seção 3.1 e 3.2 foram descritos respectivamente os materiais e equipamentos utilizados e na seção 3.3 foram descritas as metodologias aplicadas para esta pesquisa.

# **3.1 Materiais**

Foram utilizados os seguintes compostos, além dos produtos químicos usualmente empregados em laboratório:

- Resina epoxídica do tipo éter diglicidílico do bisfenol-A (DGEBA) procedência: Dow Química S.A.; grau de pureza comercial; nome comercial: DER 331; contendo 180 g/eq de grupos epoxídicos.
- Endurecedor a base de aminas aromáticas e cicloalifáticas procedência: Air Products.; grau de pureza comercial; nome comercial: Ancamine 2167; contendo 53 eq/g de hidrogênios ionizáveis e 30 phr.
- Tenacificante de uso comercial a base de 1,4-Butanodiol diglicidil éter procedência: CRODA; nome comercial: B-Tough c2r-LQ-(GD); contendo 320 g/eq e 211 phr.
- Polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) procedência: Evonik; nome comercial: Polivest EP HT; contendo 44-51mg KOH/g conforme especificações do fabricante.
- Tolueno diisocianato (TDI) procedência: Brenntag.; nome comercial: Cosmonate T-80; usado como recebido.
- Carbonato de cálcio; carga de enchimento procedência: Minérios Ouro Branco; grau de pureza comercial; nome comercial: OB 3150.

- Sílica Pirogênica; agente reológico procedência: Cabot; grau de pureza comercial; nome comercial: Cab-o-sil
- Liga de Aço carbono procedência: Cavallo Aços; grau de pureza comercial
- Granalha de aço procedência: Jatomaq; nome comercial G-25
- Álcool isopropílico- procedência: Casa Wolf; grau de pureza: comercial
- Cera desmoldante procedência: Polinox; nome comercial: Tec Glaze-N

# **3.2 Equipamentos**

- Máquina de universal Instron; modelo: 5582
- Rugosímetro digital Mitutoyo; modelo: SJ-210
- Maquina de impacto Ceast ; modelo Resil Impactor
- Máquina de entalhe para corpo de prova de impacto Ceast; modelo NOTCHVIS.
- Durômetro Kori Seiki; Type D
- Maquina de jateamento da Jatomaq; modelo GJS 700
- Balança Mettler Toledo; modelo: PS7
- Analisador térmico DMA Q800 V7. 5 Build 127
- Furadeira de bancada Ferrari; modelo FGC-16;
- Suporte de madeira com forro emborrachado para jateamento dos substratos desenvolvido pelo laboratório de Mecânica do IPRJ (Instituto Politécnico da Universidade Estadual do Rio de Janeiro).
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6460LV
- Molde de aço para confecção dos corpos de prova de tração
- Molde de silicone para confecção dos corpos de prova de Dureza, impacto e DMA
- Estufa de esterilização e secagem Nova Ética; modelo 400/nd

# 3.3 Métodos

O desenvolvimento da metodologia do trabalho foi dividido em duas etapas.

A primeira etapa foi a de preparação dos três adesivos epoxidícos. O primeiro adesivo preparado foi a base da resina epóxi de bisfenol A pura (BA) e outros dois adesivos tenacificados; um com a adição de um agente tenacificante de uso comercial por mistura física com a matriz epóxi (TEC) e o outro adesivo com um agente tenacificante adicionado em quantidades estequiométricas calculadas com base na tese de doutorado do autor BARCIA [3].

Na segunda etapa realizou-se a preparação dos corpos de prova para os ensaios realizados nessa dissertação.

#### 3.3.1 Preparação dos adesivos

Foram formulados três sistemas de adesivos epóxi com a mesma resina epoxídica do tipo éter diglicidílico do bisfenol-A (DGEBA), de nome comercial de DER 331. O agente de cura também foi o mesmo para as três formulações, este endurecedor é uma poliamina cicloalifática com o nome comercial Ancamine 2167. E também foi adicionado a mesma quantidade de aditivo reológico (Sílica Pirogênica ) e carga de enchimento (Carbonato de cálcio) nas três formulações para aumentar a viscosidade e garantir uma boa tixotropia, facilitando a aplicação e manuseio do adesivo.

A proporção de agente de cura utilizado para a quantidade de resina, foi seguida de acordo com a ficha técnica cedida pela empresa fabricante do endurecedor. Assim, foi utilizada uma concentração de 30 phr de Ancamine 2167 (30 gramas por cada 100 gramas de resina).

A seguir são apresentados os três sistemas de adesivos formulados;

### 3.3.2 Sistema 1

O Sistema 1 foi preparado a fim de comparar as propriedades do adesivo epóxi puro com os adesivos epoxídicos tenacificados. Foi utilizado o código BA para nomear este sistema por se tratar da resina bisfenol A pura. Na tabela a seguir são demonstrados as quantidades dos materiais pesados na balança em sua respectiva sequência de adição.

Dados	Resina	Agente	Aditivo	Carga de	Agente de
	epóxi	tenacificante	reológico	enchimento	cura
Nome	DER 331	Não utilizado	Cab-o-sil	OB 3150	Ancamine
	ou BA				2167
Razão	100 g	0	10 g	30 g	30 g
em peso					

Tabela 6. Sistema 1 - BA

É importante lembrar que por se tratar de um sistema bicomponente, o agente de cura só foi misturado ao final para o processo de reticulação do adesivo e preparo das amostras.

# 3.3.3 Sistema 2

Foi utilizado como base para a síntese desta modificação da resina epóxi modificada com o PBLH, a tese de doutorado do autor BARCIA [3]. A partir disso, o nome do sistema sintetizado (EPI) foi o mesmo nome adotado e sugerido pelo autor. Porém, com algumas modificações realizadas pelo próprio autor na empresa Polinova, este sistema EPI por se tratar de um adesivo desenvolvido para área industrial não pode ter a sua síntese de modificação e conseqüentemente as quantidades de adição reveladas.

A Figura 12 apresenta a estrutura química do Polibutadieno liquido hidroxilado que possui grupos hidroxila terminais capazes de reagir quimicamente com a resina epóxi.



Figura 12. Estrutura química do Polibutadieno liquido hidroxilado [3].

A Tabela 7 apresenta as quantidades de cada produto adicionadas para a formulação deste adesivo, menos da síntese de modificação mencionada anteriormente.

Dados	Resina epóxi +	Aditivo	Carga de	Agente de cura
	Agente tenacificante	reológico	enchimento	
Nome	EPI	Cab-o-sil	OB 3150	Ancamine 2167
Razão	100 g	10 g	30 g	30 g
em peso				

Tabela 7. Sistema 2 - EPI

Após a síntese da resina epóxi com o agente tenacificante foram adicionados o aditivo reológico e a carga de enchimento misturadas a baixa rotação com o auxílio de uma furadeira de bancada.

### **3.3.4 Sistema 3**

No Sistema 3, foi utilizado o agente tenacificante de uso comercial da empresa CRODA conhecido como B-Tough c2r-LQ-(GD). A modificação do monômero epoxídico foi realizada pela pré-mistura física da resina com o agente tenacificante em baixa rotação com o auxílio de uma furadeira de bancada. Adotou-se o nome TEC para este sistema. A modificação da resina epoxídica a partir da mistura física com o tenacificante comercial não envolveu reação entre os componentes à temperatura ambiente, gerando somente uma mistura física bifásica destes dois materiais.

A Figura 13 apresenta a estrutura química do 1,4-Butanodiol diglicidil éter que foi o tenacificante de uso comercial utilizado neste sistema.



Figura 13. Estrutura química do 1,4-Butanodiol diglicidil éter.

A quantidade de tenacificante comercial adicionado e misturado com a resina epóxi foi de acordo com especificações da ficha técnica do fabricante. 211 phr de B-Tough c2r-LQ-(GD), ou seja, 211 gramas de tenacificante comercial para cada100 gramas de bisfenol A.

Tabela 8. Sistema 3 - TEC

Dados	Resina epóxi +	Aditivo	Carga de	Agente de cura
	Agente tenacificante	reológico	enchimento	
Nome	TEC	Cab-o-sil	OB 3150	Ancamine 2167
Razão	100 g	10 g	30 g	30 g
em peso				

Após a mistura física da resina epóxi com o agente tenacificante, foram utilizados 100 gramas dessa mistura física e adicionados o aditivo reológico e a carga de enchimento conforme apresentados na Tabela 8. Que também foram misturados com o auxilio da furadeira de bancada.

O agente de cura somente foi adicionado nos três sistema no momento de confecção dos corpos de prova.

## 3.3.5 Preparação dos Corpos-de-prova

Antes da preparação dos corpos de prova foi necessário identificar o tempo de manuseio prático dos adesivos, a fim de saber o tempo que se tem antes do material começar a curar para poder aplicar os adesivos nos respectivos moldes para confecção dos corpos de prova. Segundo especificações do fabricante (Air products) do agente de cura, este endurecedor tem um tempo de manuseio de 182 minutos a 25°C com uma resina epóxi padrão de bisfenol A com 180 g/eq de grupos epoxídicos.

Para verificar o tempo de manuseio dos adesivos foi adicionado o agente de cura e misturado com cada sistema (BA, EPI, TEC) um de cada vez nas proporções relatadas nas tabelas das formulações.

Não foram observadas nos três sistemas a  $\pm 25^{\circ}$ C mudanças significativas de tempo de manuseio. Todos os sistemas ficaram com o tempo para aplicação em aproximadamente 180 minutos. Assim, foi possível confeccionar os corpos de prova com este tempo para prepará-los.

É importante relatar que após a confecção de todos os corpos de prova dos três sistemas (BA, EPI, TEC) e do processo de cura à temperatura ambiente para todos os ensaios. Foi realizada também uma etapa de pós-cura conforme orientação da ficha técnica do fabricante do agente de cura. As etapas adotadas ocorreram da seguinte forma; 2 horas a 80 ° C, e em seguida 3 horas a 150 ° C. Para esta rampa de temperatura foi utilizada a estufa de aquecimento Nova Ética modelo 400/nd localizada na empresa Polinova.

# 3.3.6 Ensaios mecânicos que serão aplicados nos adesivos epoxídicos

Os ensaios mecânicos apresentados nesta dissertação avaliaram o comportamento dos materiais em aplicações quase que instantâneas de tensão, por exemplo; carregamento súbito (teste de resistência ao impacto), e em aplicações lentas de tensão, como no caso dos carregamentos dinâmicos (teste tração e cisalhamento).

## 3.3.6.1 Dureza Shore D

A determinação da resistênca à penetração ou ao risco foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240, no equipamento Kori Seiki *Type "D"*. A Figura 14. a) demonstra o tipo de equipamento utilizado e a Figura 14. b) como o equipamento é utilizado para o ensaio de dureza. O indentador é pressionado sobre a amostra e o indicador analógico mostra a profundidade de penetração.



Figura 14. a) Durômetro Kori Seike tipo D



b) Utilização do durômetro.

Os corpos de prova foram preparados em moldes de silicone, Figura 15. a) e b) e com uma espessura mínima de 3 mm para a perfuração da agulha. Foram realizadas cinco medições em apenas um corpo de prova para cada sistema de adesivos estudados. (BA, EPI, TEC) e calculada a média e o desvio padrão.



Figura 15. a) Molde de silicone



b) Exemplo de molde de silicone preenchido com um adesivo

As dimensões dos corpos de prova que foram confeccionados para o ensaio de dureza estão demonstradas na Figura 16.



Figura 16 - Dimensões do corpo de prova para o ensaio de Dureza shore D : a) largura 12,0 mm; b) comprimento 60,0 mm; c) espessura 3,0 mm

# 3.3.6.2 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal Instron modelo 5582, foram adotadas as seguintes condições experimentais: temperatura ambiente, célula de carga de 10 kN, velocidade de deslocamento do travessão de 1,0 mm/min. Os valores foram obtidos por uma média de 5 corpos de prova. Os resultados foram adquiridos na forma de tensão (MPa) e deformação (%).

Os corpos-de-prova (5 para cada sistema) foram preparados conforme a norma ASTM D638, em moldes de aço. Na Figura 17 são apresentadas as dimensões indicadas pela Norma e a Figura 18 apresenta uma fotografia do molde de aço utilizado para a confecção dos corpos de prova.







Figura 18. Molde utilizado para a fabricação dos corpos-de-prova para ensaio de tração de acordo com a Norma ASTM D 638.

Antes de verter os adesivos no molde de aço, foi utilizada um pequena quantidade de cera desmoldante em todo o molde para facilitar a retirada dos corpos de prova. Os adesivos foram misturados conforme suas respectivas proporções e vertidos no molde até o total preenchimento do mesmo. Ao final do processo de preparação e cura. Os adesivos foram retirados do molde, os corpos de prova ficaram confeccionados como mostra a Figura 19.



Figura 19. Exemplo dos corpos-de-prova confeccionados para o ensaio de tração de acordo com a Norma ASTM D 638.

### 3.3.6.3 Ensaio de impacto

As amostras dos três sistemas de adesivo foram preparadas com as seguintes dimensões para o ensaio de impacto Izod método A como pode ser observado na Figura 20.



Figura 20. Dimensões do corpo de prova de impacto conforme ASTM D 256-10.; a) largura 12,70 mm; b) comprimento 63,50 mm e c) espessura 3,00 mm; d) profundidade do entalhe 2,54 mm

Os corpos de prova foram entalhados em uma máquina Ceast modelo NOTCHVIS no Instituto de Macromóleculas (IMA) da UFRJ no laboratório de ensaios mecânicos e o entalhe foi confeccionado conforme a norma. Figura 21. a) e b).



Figura 21. a) Máquina de entalhe Ceast

b) Localização do entalhe.

Os ensaios de impacto Izod foram realizados no equipamento da Ceast, modelo RESIL Impactor conforme demonstrado nas Figuras 22 a) e b) também localizado no Instituto de Macromoléculas (IMA) UFRJ, seguindo procedimentos também de acordo com a norma ASTM D256-10 método A. A energia do pendûlo foi de 2J com a altura em um angulo de  $60^{\circ}$ . Foram realizados 5 ensaios para cada sistema de adesivo, onde a resistência ao impacto da amostra foi a média dos valores obtidos na forma de kJ/m<sup>2</sup>.



Figura 22. a) Máquina de impacto



b) Corpo de prova posicionado para o ensaio.

# 3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Apesar da microscopia eletrônica de varredura não ser um ensaio mecânico, na metodologia desta dissertação este tópico foi colocado nesta ordem para facilitar a seqüência de análise dos experimentos, já que ela foi utilizada para analisar o comportamento das fases das amostras dos adesivos estudados e as superfícies de fratura dos corpos de prova de tração e impacto.

Foi utilizado para essas análises o microscópio eletrônica de varredura JEOL JSM-6460LV localizado no Laboratório de Microscopia do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM).

Para a realização dessa análise nos de corpos de prova já testados de tração e impacto foram adotados os seguintes procedimentos: as amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro, aceleração de 20kv e realizado em alto vácuo.

# 3.3.8 Análise térmica dinâmico mecânica (DMA)

O ensaio de análise térmica dinâmico mecânica (DMA) foi realizado na máquina DMA Q800 V7.5 Build 127 no Instituto de Macromoléculas da UFRJ em amostras curadas dos três sistemas de adesivos epoxídicos. Foram determinadas a temperatura de transição vítrea (tg), a tan delta e o módulo de armazenamento. As análises foram conduzidas no modo de flexão três pontos, sob a taxa de aquecimento de 3°C/min e freqüência de 1Hz.

As dimensões dos corpos de prova para este ensaio foram as mesmas das amostras confeccionas para o ensaio de Dureza Shore D e Impacto Izod.

## 3.3.9 Determinação do poder de aderência

Antes da colagem do adesivo nos substratos de aço carbono, a superfície do substrato foi preparada por limpeza utilizando desengordurante (álcool isopropílico) e tratada mecanicamente por jato abrasivo com granalha de aço, em seguida foi avaliado o perfil de rugosidade com o auxilio de um rugosímetro digital Mitutoyo SJ-210.

### 3.3.9.1 Preparação da superfície do substrato

Para gerar rugosidade na superfície do substrato foi utilizado uma máquina de jateamento Jatomaq GJS 700 que se encontra na empresa Polinova.

Os substratos foram jateados com granalha de aço com granulometria G-25 para atingir o padrão de rugosidade, (*Rt* mínima de 88µm), recomendado pela Norma N-9 Petrobras. O jateamento seguiu o padrão Sa 2  $\frac{1}{2}$ , que significa a limpeza por jateamento ao metal quase branco. Assim, o jato deve remover toda a carepa de laminação e outras impurezas, de modo que possam aparecer apenas leves manchas na superfície. Finalmente, a superfície deve ser limpa com aspirador, ar comprimido seco ou com escova. Após o jato abrasivo as superfícies levaram ar comprimido com um pistola auxiliar de ar que fica dentro da própria máquina de jato.

O padrão de rugosidade foi avaliado com o auxílio do rugosímetro digital da marca Mitutoyo e modelo SJ-210 conforme pode ser visto na Figura 23, as amostras foram mapeadas com a agulha do aparelho.



Figura 23. Foto do rugosimetro digital..

A rugosidade é um valor médio entre as alturas dos vales e picos, para cada perfil ou corrida. Se a análise do substrato for feita com várias corridas (perfis), dizemos que a análise passa de medida de rugosidade (1 perfil) para medida de superfície (vários perfis). As medidas de superfície são mais utilizadas e mais reais, porque são uma média de diversas medidas de rugosidade. [3]. Os parâmetros de rugosidade que normalmente são obtidos em aparelhos de medição de superfície são;

- Parâmetro (Ra) é a rugosidade média, valor médio da rugosidade entre picos e vales, a partir de uma linha base.
- Parâmetro (Rq) rugosidade quadrática média, serve para acentuar o efeito dos valores do perfil que se afastam da média.
- Parâmetro (Rz) corresponde a um valor médio entre a altura dos 5 maiores picos e os 5 vales mais profundos.
- Parâmetro (Rt) corresponde a soma entre o pico mais alto e o vale mais profundo como mostra a Figura 24. Este parâmetro é o mais utilizado para avaliar os perfis de rugosidade na indústria. Por exemplo, a norma Petrobrás N-9 de tratamento de superfícies de aço com jato abrasivo e hidrojateamento, relata que o perfil de rugosidade mínimo deve ficar compreendido em 88 µm.



Figura 24. Parâmetro de rugosidade Rt [69].

Depois do tratamento e preparação de superfície, as peças de aço carbono foram coladas com os três sistemas de adesivos epoxídicos, preparando os corpos de prova para as juntas de cisalhamento single lap shear de acordo com a norma ASTM D1002.

# **3.3.9.2 Ensaio de cisalhamento em juntas coladas**

As propriedades de aderência ao cisalhamento foram avaliadas em juntas de aço carbono pelo ensaio de resistência mecânica usando juntas coladas de cisalhamento simples segundo a norma ASTM D 1002. Os três sistemas de adesivos que foram ensaiados utilizaram cinco corpos de prova cada. Os ensaios foram conduzidos numa máquina universal de ensaios Instron model 5582 com célula de carga de 10 kN. Os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente.

A Figura 25 apresenta as dimensões das juntas de cisalhamento conforme a norma ASTM D 1002.



Figura 25. Juntas de Cisalhamento [70].

As juntas de cisalhamento foram preparadas sem molde específico, sendo coladas uma de cada vez. O procedimento consistiu em espalhar uma camada fina de adesivo com uma espátula em ambos os substratos e em seguida colocá-los um sobre o outro, apertar e retirar o excesso de adesivo. As Figuras 26 e 27 apresentam respectivamente um desenho esquemático e uma foto de uma junta colada sobre uma placa com a mesma espessura (1,60 mm) servindo como gabarito. Com este gabarito pode-se padronizar a espessura do adesivo aplicado em todas as juntas. Foram preparadas cerca de 7 juntas para cada tipo de adesivo e realizada uma média com 5 corpos de prova para cada um dos três sistemas analisados.



Figura 26. Desenho esquemático da junta de cisalhamento sobre o gabarito ou batente.





Foi utilizado para o ensaio de cisalhamento uma garra diferente das garras usuais muito utilizadas nos ensaios de tração. As Figuras 28 a) e b) mostram respectivamente os dois tipos de garras utilizadas neste trabalho para o ensaio de tração e cisalhamento.





Figura 28. a) garra utilizada para o ensaiob) garra utilizada para o ensaiodede tração.cisalhamento.

Neste tipo de garra para cisalhamento, conforme observado na Figura 28 b) as setas indicam o ajuste da diferença das distâncias que existe entre as juntas coladas e que pode ocasionar o momento fletor muito usual para este tipo de ensaio.

# Capítulo 4

# **Resultados e Discussões**

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões a fim de comparar os três sistemas de adesivos epoxidícos e verificar se ocorreu uma mudança significativa entre as três diferentes formulações. Foram realizados ensaios para caracterizar os adesivos e para caracterização das juntas adesivas

# 4.1 Caracterização dos adesivos

# 4.1.1 Dureza

A Tabela 9 apresenta os resultados da média para os valores de dureza Shore D, bem como os respectivos desvios padrão. Os adesivos tenacificados (TEC e EPI) apresentaram valores de dureza ligeiramente inferiores ao adesivo puro (BA). Além disso, o adesivo EPI apresenta valor ligeiramente inferior ao do adesivo TEC.

Adesivo	Média	Desvio
		Padrão
BA	87,60	1,82
TEC	85,00	1,00
EPI	82,00	1,00

Tabela 9. Valores da média de dureza e desvio padrão dos três sistemas.

Segundo literatura [71] as misturas poliméricas apresentam valores de dureza mais baixos em relação ao polímero puro. E esse comportamento pode ser explicado pela incorporação do elastômero na matriz polimérica. Os valores da média de dureza comparados no histograma representado na Figura 29 demonstram esta característica.



Figura 29. Valores comparativos do ensaio de dureza dos adesivos.

# 4.1.2 Ensaios de tração

A partir do ensaio de tração é obtido o diagrama tensão-deformação. Conforme apresentado na Figura 30, os polímeros normalmente podem apresentar um dos três comportamentos característicos.



Figura 30. Comportamento frágil (curva A), dúctil (curva B) e elastomérico (curva C) [72].

A curva A da Figura 30 representa um polímero com características de material frágil que apresenta um comportamento puramente elástico até ocorrer à fratura. Segundo CALLISTER a curva B representa um material plástico ou dúctil onde este

polímero é composto por uma região inicial viscoelástica, seguida por um escoamento e depois por uma região de grande deformação plástica. E a curva C apresenta o comportamento característico dos elastômeros onde ocorre uma grande deformação elástica em baixas tensões [72].

Na curva tensão x deformação (Figura 31) dos ensaios de tração realizados neste trabalho, o adesivo EPI apresentou um comportamento diferenciado das demais amostras, obtendo um valor de tensão máxima um pouco maior ( $\sigma = 42,86$  MPa), quando comparado com a resina pura BA ( $\sigma = 39,43$  MPa), o que também foi observado por BARCIA em sua pesquisa [3]. Diferente do sistema TEC em que foi observada a menor tensão ( $\sigma = 33,61$  MPa).

O mais usual segundo as literaturas é que com a adição de agentes tenacificantes na matriz epoxídica, a tensão máxima diminua e a deformação aumente [73,74]. Todavia, esse resultado de aumento na tensão do sistema tenacificado (EPI) pode ser um indicativo de uma melhor compatibilização entre os componentes da síntese de modificação da resina, ocasionando um aumento na adesão interfacial. Assim, a presença de um tenacificante modificado quimicamente no sistema EPI incrementou essa tensão máxima no ensaio de tração, o que pode indicar a presença de uma melhor interface matriz-elastômero quando comparado com o sistema onde somente ocorreu uma mistura física (TEC) [42].



Figura 31. Curva dos valores de Tensão x Deformação de tração

É importante observar que o adesivo (BA) de resina epóxi pura apresenta maior valor de tensão máxima para os mesmos valores de deformação dos adesivos com tenacificantes (TEC e EPI). Porém, o adesivo puro foi o primeiro a se romper e no sistema TEC a deformação foi bastante próxima comparando ao sistema BA. Todavia, o adesivo EPI também teve um aumento na deformação ( $\epsilon = 1,382\%$ ). Ou seja, este adesivo modificado quimicamente consegue resistir mais a tração por mais tempo comparado aos outros sistemas estudados. Pode-se observar também que o valor do módulo dos adesivos tenacificados diminuiu em relação ao adesivo puro.

Os resultados dos ensaios de tração são mostrados na Tabela 10, que lista os valores médios de tensão máxima ( $\sigma$ ) e deformação máxima ( $\epsilon$ ).

rubblu ro Resultados do ensulo de tração das amostras					
Amostras	Tensão máxima - Deformação		Módulo de		
	σ (MPa)	máxima - ε (%)	Young (GPa)		
BA	$39,43^{\mathbf{a}} \pm 2,79^{\mathbf{b}}$	$1,09^{a} \pm 0,14^{b}$	$3,68^{a} \pm 0,25^{b}$		
TEC	33,61 ± 7,94	$1,09 \pm 0,28$	3,24 ± 0,18		
EPI	42,86 ± 1,59	$1,38 \pm 0,14$	3,25 ± 0,21		

Tabela 10- Resultados do ensaio de tração das amostras

a- Média de 5 corpos de prova; b- Desvio padrão

Como pode ser visto nos histogramas das Figuras 32 e 33, foram observadas mudanças nos valores de tensão máxima e deformação respectivamente para as amostras de resina epoxídica pura (BA) e as amostras contendo o tenacificante sintetizado na empresa (EPI) e o tenacificante comercial (TEC).



Figura 32. Tensão máxima ( $\sigma$ ) da média dos ensaios de tração dos três adesivos



Figura 33. Deformação (ɛ) da média dos ensaios de tração dos três adesivos

De uma maneira geral polímeros termorrígidos apresentam fratura frágil e nos ensaios de tração realizados não foram observadas características típicas de ductilidade e nenhum alongamento de deformação ou empescoçamento dos corpos de prova foi observado como pode ser verificado na Figura 34.



Figura 34. Exemplo de corpos de prova após o ensaio de tração.

## 4.1.2.1 Análise morfológica nos corpos de prova de tração

Na análise microscópica de varredura dos corpos de prova dos ensaios de tração foram observadas maiores diferenças nas superfícies de fratura dos sistemas TEC e EPI representados na Figura 35. b) e c) respectivamente. Neste modo de fratura por tração estes dois sistemas apresentaram mudanças na orientação da deformação e uma rugosidade maior que no sistema BA. Essas rugosidades segundo BARCIA [3] podem ser resultados da mudança de direção da trinca à medida que encontra uma segunda fase na matriz oriunda do processo de tenacificação, caracterizando a topografia de fratura de resinas epoxídicas tenacificadas.



Figura 35. Superfície de fratura após ensaio de tração das amostras. a) BA 30x. b) TEC 30x. c) EPI 30x.

Outro problema encontrado foi a preparação desses corpos de prova, pois a maioria dos corpos de prova de tração visualizados no MEV apresentaram defeitos como a presença de bolhas como pode ser observado nas Figuras 36 a), b) e c). com aumento de 700x. Esses defeitos podem gerar pontos de concentração de tensões iniciando o processo de falha e conseqüentemente prejudicando as propriedades mecânicas dos materiais.

Defeitos (presença de bolhas)



Figura 36. Superfície de fratura após ensaio de tração das amostras. a) BA 700x. b) TEC 700x. c) EPI 700x.

Como as cargas minerais foram adicionadas em altas concentrações para melhorar a viscosidade e a tixotropia dos adesivos, não foi possível observar pela análise de microscopia eletrônica de varredura se a dispersão dessas partículas de cargas na matriz polimérica foi satisfatória. Esta alta concentração das partículas de cargas adicionadas nos sistemas pode ter gerado uma dificuldade na adesão e na interface entre a matriz e os agentes tenacificantes. Principalmente com o agente tenacificante comercial (TEC) que foi apenas misturado fisicamente em baixa rotação e logo em seguida as cargas foram adicionadas também em baixa rotação. O sistema com agente tenacificante inserido quimicamente na matriz (EPI) pode ter vantagem nesse aspecto, pois este sistema já adquiriu uma interação química e física com a matriz antes mesmo de se adicionar outros componentes na formulação. Todavia, essas partículas grandes de cargas podem não ter contribuído e dificultado o processo de tenacificação pelo acionamento dos mecanismos de deformação, caracterizando assim os sistemas tenacificados (TEC e EPI) como fragéis.

### 4.1.3 Ensaios de Impacto

Segundo CORREA *et al* [75] os materiais em geral podem apresentar dois modos de fratura no teste de impacto: dúctil ou frágil. Esta classificação baseia-se na capacidade do material apresentar ou não deformação plástica durante a fratura. Normalmente duas etapas são apresentadas em qualquer processo de fratura: Iniciação e propagação da trinca. E o modo de fratura é fortemente influenciado pelo mecanismo de propagação da trinca. Assim, conforme observações dos autores, os materiais dúcteis podem exibir níveis consideráveis de deformação plástica nas vizinhanças da trinca representada por uma elevada absorção de energia durante sua propagação. De outra forma, nos materiais frágeis ou vítreos pode ocorrer pouca ou nenhuma deformação plástica durante a fratura.

Os pesquisadores CORREA *et al* [75] relatam que em materiais tipicamente frágeis, não há qualquer deformação plástica antes e após a propagação da trinca, sendo que o pico máximo da curva (Força x Tempo) representa o início da propagação instável da trinca com a força caindo a zero bruscamente. Já em materiais dúcteis os autores observaram que o pico máximo da curva (Força x Tempo) é precedido por desvios da linearidade antes do processo de iniciação e propagação estável da trinca a velocidades reduzidas após a iniciação. Desta forma, na fratura dúctil a força não cai a zero bruscamente uma vez que a deformação plástica nas vizinhanças da propagação da trinca consome energia continuamente até a fratura completa do corpo de prova. A Figura 37 apresenta o diagrama esquemático com os valores característicos desses parâmetros nos vários estágios da fratura.



Figura 37. Diagrama esquemático típico de impacto de (força x tempo) e (energia x tempo) [75].
Desta forma, a partir dos dados relatados na literatura anterior pode-se observar que os materiais ensaiados para os três sistemas de adesivos (BA, TEC e EPI) apresentaram características tipicamente de material frágil. Na Figura 38 as curvas de (Força x tempo)... foi observado que Fmáx é reduzido a zero bruscamente, representando o início da propagação instável da trinca nos três adesivos. Não ocorrendo também nenhuma deformação plástica após a queda brusca da força pela propagação instável da trinca. Apesar disso. o sistema EPI foi o que apresentou maior valor de Fmáx e de deformação.



Figura 38. Curvas (Força x Tempo) para os três sistemas de adesivos

Os valores das curvas (Energia x Tempo) da Figura 39. também identificou a característica de material frágil predominante nos adesivos ensaiados, pois também pode ser observado a energia parcial de impacto para início da propagação instável da trinca, esta energia segundo CORREA *et al* [75] corresponde à área sob a curva (Força x Tempo) de (F=0) até a carga máxima (Fmáx). Os valores de resistência ao impacto foram diferentes para os três sistemas de adesivos.



Figura 39. Curvas (Energia x Tempo) para os três sistemas de adesivos

A Tabela 11 apresenta os valores das médias de resistência ao impacto (KJ/m<sup>2</sup>), deformação no pico máximo de força (mm) e pico máximo de Força (N). Os materiais ensaiados do adesivo onde ocorreu somente a mistura física da resina epóxi/tenacificante comercial (TEC) também apresentaram menores valores de deformação (0,996 mm) quando comparados com os valores (1,16 mm) do adesivo sintetizado epóxi/PBLH (EPI). Desta forma, comparados com a resina epóxi pura (0,672 mm), pode-se observar que o sistema EPI teve um aumento de aproximadamente 73% de deformação. E um aumento de 16,5% comparando com o sistema (TEC). Estes dados só confirmam a baixa resistência ao impacto do sistema epóxi puro (BA) e que a modificação do adesivo termorrígido por modificação química e física (EPI) e também somente por modificação física (TEC), proporcionou um ligeiro aumento da energia de impacto absorvida pelo material quando comparado com a resina epoxídica pura (BA).

Amostras	Resistência ao	Deformação no	Pico máximo de
	impacto (KJ/m <sup>2</sup> ).	pico máximo de	Força (N)
		força (mm).	
BA	$1,532^{\mathbf{a}} \pm 0,109^{\mathbf{b}}$	$0,672^{a} \pm 0,032^{b}$	$142,02^{\mathbf{a}} \pm 14,01^{\mathbf{b}}$
TEC	$2,238 \pm 0,460$	0,996 ± 0,241	$149,74 \pm 19,12$
EPI	$2,886 \pm 0,658$	$1,16 \pm 0,267$	167,33 ± 17,62

Tabela 11- Resultados do ensaio de impacto das amostras

a- Média de 5 corpos de prova; b- Desvio padrão

O histograma (Figura 40) apresenta um comparativo dos valores de resistência ao impacto e mais uma vez pode ser observado que o adesivo puro e o adesivo TEC obtiveram valores ligeiramente menores de resistência ao impacto em comparação com o adesivo EPI. Apesar de ser observado que os três sistemas apresentaram fraturas fragéis, pois não ocorreu deformação plástica durante a fratura. Todos os resultados de impacto para os três sistemas de adesivos epoxídicos apresentados ficaram de acordo com a literatura pesquisada, onde os maiores valores de resistência foram obtidos pelos sistemas sintetizados matriz/tenacificante, enquanto a menor resistência ao carregamento de impacto foram apresentadas sempre pelos sistemas puros ou apenas modificados fisicamente [3, 42].



Figura 40. Histograma de resistência ao impacto do três adesivos.

HUANG [76] relatou que para compreender o comportamento de resistência ao impacto devem ser levadas em consideração as características morfológicas do material, onde a propriedade de resistência ao impacto é principalmente influenciada por dois aspectos morfológicos : O tamanho médio das partículas, onde o autor afirma que a resistência ao impacto aumenta com a redução no tamanho médio das partículas, e a concentração da fase dispersa, onde também pode se entender como o número de partículas dispersas. Estes dois aspectos em conjunto conseguem estabelecer um valor mínimo crítico de distância interpartículas que, também em conjunto com uma boa adesão interfacial das partículas elastoméricas com a matriz, acabam contribuindo para o processo de tenacificação do polímero através dos mecanismos por deformação de cavitação das partículas de borracha, escoamento por cisalhamento e microfibrilação ou "craze" [63,76].

#### 4.1.3.1 Análise morfológica nos corpos de prova de impacto

CORREA *et al* [75] relataram que a fratura dúctil apresenta-se através de regiões cisalhadas enquanto na fratura frágil são observadas superfícies lisas ou espelhadas decorrentes de possíveis clivagens. E além das informações sobre o modo de fratura a superfície de fratura também fornece informações importantes sobre os caminhos de menor energia para propagação da trinca indicando possíveis falhas, concentração de tensões, morfologia, defeitos ou contaminações no material fraturado.

Nas Figuras 41 a), b) e c) de impacto com aumento de 30x apesar do padrão de fratura observado não ter sido totalmente liso ou espelhado conforme relatado por CORREA *et al* [75] para fraturas fragéis típicas, essas figuras também não apresentaram regiões cisalhadas características do modo de fratura dúctil. A única diferença é que a Figura c) representando a análise microscópica do sistema EPI apresentou uma leve mudança na orientação da fratura o que pode caracterizar um pequeno inicio de propagação da trinca ainda que instável por se tratar de um material frágil.



Figura 41. Superfície de fratura após ensaio de impacto das amostras. a) BA 30x. b) TEC 30x. c) EPI 30x.

E as Figuras 42. a), b) e c) retratam as micrografias de MEV obtidas do ensaio de impacto para os três sistemas de adesivos, com aumento de 700x. Foi observado mais uma vez presença de bolhas que podem ter gerado concentrações de tensões e diminuído a resistência dos adesivos.



Figura 42. Superfície de fratura após ensaio de impacto das amostras. a) BA 700x. b) TEC 700x. c) EPI 700x.

#### 4.1.4 Análise das propriedades termodinâmico-Mecânica

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos nos ensaios de DMA.

Amostras	Tg (°C)	tan δ	Módulo (MPa)	Módulo (MPa)
			à 40°C	à 200°C
BA	119,54	0,78	3947,98	65,52
TEC	114,48	0,77	3347,38	51,14
EPI	124,89	0,63	3961,67	89,74

Tabela 12 - Resultados de DMA das amostras

Na Figura 43, o gráfico demonstra que apesar do módulo dos sistemas EPI e BA serem próximos à 40°C, conforme a temperatura aumenta e os valores do módulo à 200 °C diminuem, mesmo assim o módulo do sistema EPI se manteve superior ao sistema BA, fato esse que segundo a literatura estudada [3] pode ser associado a novas reações de reticulação de cadeias da matriz e do copolímero epóxi/PBLH, favorecidas pelo aumento de mobilidade molecular nesta alta temperatura. Assim, o sistema EPI demora mais tempo a passar do estado borrachoso para o estado viscoso em comparação com o sistema BA.



Figura 43. Curva dinâmico-mecânica do módulo de armazenamento.

E de acordo com o gráfico, o sistema TEC é o adesivo que adquire a relaxação molecular sobre a ação térmica mais rapidamente. Este fato segundo literatura investigada é mais usual de acontecer, pois pesquisadores relatam que a adição de agentes tenacificantes na resina termorrígida tende a diminuir a densidade de ligações cruzadas do sistema reduzindo assim o módulo de armazenamento [74,77,78]. A explicação para isso não ter ocorrido com o sistema EPI segundo a literatura [3] é que o agente tenacificante (PBLH) utilizado na síntese desse sistema, além das suas características elastoméricas, este modificador também possui grupos hidroxila terminais que são capazes de reagir quimicamente com a resina epóxi [3].

Os valores das temperaturas de transições vítreas (Tgs) apresentados na Tabela 13 e no gráfico a seguir (Figura 44) demonstram que a Tg do adesivo modificado com tenacificante sintetizado (EPI) também foi mais alto do que os valores dos adesivos da amostra de resina epoxídica pura (BA) e do tenacificante comercial (TEC). Isso pode indicar segundo a pesquisa relatada por BARCIA [3] uma diminuição de mobilidade molecular e menor volume livre, possivelmente devido a um maior grau de reticulação promovido por uma rede de ligações cruzadas mais densas que foi originado por uma melhor interface matriz epóxi/elastômero modificado do sistema (EPI), resultando em uma maior temperatura necessária para a relaxação das moléculas desse sistema sintetizado. Com isso o sistema EPI também pode ser caracterizado como o adesivo com melhor resistência térmica em comparação aos outros dois sistemas.



Figura 44. Curva dinâmico-mecânica da Tan Delta.

É importante observar que os valores de Tg encontrados neste trabalho para os três sistemas de adesivos estudados possuem uma média mais alta em relação a literatura pesquisada para sistemas epóxis [3]. Este fato provavelmente se deve a escolha do agente de cura utilizado e as etapas de pós-cura que os adesivos foram submetidos antes da realização de todos os ensaios mecânicos e inclusive para o ensaio termodinâmico-mecânico. Pois com este ciclo de aumento de temperatura antes mesmo dos ensaios realizados, pode ter gerado um maior grau de interligação nos adesivos e como consequência um aumento nos valores da Tg.

Também foi observado que o uso do agente elastomérico diminui a mobilidade da rede e conseqüentemente a tan  $\delta$ , sugerindo uma rede de ligações cruzadas mais densa conforme comentado anteriormente também na literatura pesquisada [3].

Este baixo valor de tan  $\delta$  (tan  $\delta = 0,63$ ) observado no sistema EPI com fases elastoméricas sintetizadas com a matriz epóxi pode estar relacionado à presença dos domínios de agentes borrachosos estarem diminuindo a fração volumétrica de resina epoxídica, diminuindo com isso a contribuição deste material nesta transição.

### 4.2 Caracterização das juntas adesivas

### 4.2.1 Rugosidade do substrato

Após realizada a etapa de tratamento mecânico por jateamento abrasivo para remover resíduos, promovendo o aumento da superfície de contato e a produção de picos e vales que são pontos de ancoragem mecânica nos substratos, foram realizadas quatro corridas na superfície da placa de aço carbono para avaliação da rugosidade.



Figura 45. Rugosímetro utilizado e exemplo de valores obtidos

A Figura 45. apresenta um exemplo dos valores de uma corrida na superfície da placa de aço carbono para avaliação da rugosidade relatados no rugosímetro.

Os valores dos parâmetros de rugosidade obtidos são demonstrados na Tabela 13. A média dos valores encontrados de Rt (113,82µm) demonstraram que o perfil de rugosidade está acima do valor mínimo solicitado pela norma N-9 da Petrobras.

Parâmetros de	Valores obtidos
rugosidade	(µm)
Ra	$15,075^{\mathbf{a}} \pm 1,45^{\mathbf{b}}$
Rq	$20,328 \pm 0,50$
Rz	91,633 ± 0,88
Rt	113,06 ± 2,63

Tabela 13. Média dos valores dos parâmetros de rugosidade

Com isso os adesivos puderam ser colados diretamente nas placas de aço carbono para a confecção dos corpos de prova para o ensaio de cisalhamento.

A espessura dos adesivos medidos na área colada das juntas foi de 0,7 mm. Este valor pode ser padronizado para todas as amostras devido a utilização de um gabarito que facilitou a colagem das peças.

#### 4.2.2 Ensaio de cisalhamento

A maioria dos "designs" de peças coladas requer uma alta resistência ao cisalhamento, o que faz com que este ensaio mecânico seja o mais aplicado industrialmente para avaliar este tipo de tensão em uma junta [3].

Pode-se observar na Figura 46 que exibe a curva de carga x deslocamento, que ocorreu um ligeiro aumento no valor da resistência a aderência do adesivo EPI comparado com os sistemas TEC e BA.



Figura 46. Curva da média de (Carga x deslocamento) dos ensaios de cisalhamento dos três adesivos.

GARCIA [70] relatou em seus experimentos de aderência com juntas metálicas coladas com adesivos epoxídicos modificados, que esse aumento no valor de resistência mecânica pela incorporação de um tenacificante em comparação com um adesivo epóxi puro, pode demonstrar que ele tem maior capacidade de dissipar as tensões geradas durante o processo de fratura, resultando em um maior aumento da resistência dessas juntas coladas. Desta forma, o sistema EPI pode ter apresentado maior capacidade para dissipar essas tensões geradas no ensaio de cisalhamento e como conseqüência ter conseguido melhorar a resistência ao esforço cisalhante em comparação com os outros sistemas de adesivos (BA e TEC).

Na Tabela 14 a seguir são apresentados os valores da média e do desvio padrão da carga máxima e do deslocamento das juntas de aço carbono coladas com os adesivos estudados.

Amostras	Carga máxima	Deslocamento
	(kN)	(mm)
BA	$5,272^{\mathbf{a}} \pm 0,54^{\mathbf{b}}$	$1,008 \pm 0,158$
TEC	4,835 ± 0,67	0,81 ± 0,093
EPI 10	$5,890 \pm 0,48$	$1,262 \pm 0,144$

Tabela 14 - Resultados do teste de cisalhamento das amostras

a- Média de 5 corpos de prova; b- Desvio padrão

Pode-se verificar pelos histogramas de comparação representado pelas Figuras 47 e 48 que os valores de carga máxima e deslocamento das juntas do sistema TEC foram menores que o da resina epóxi pura BA. Esta queda na resistência ao cisalhamento pode ser devido à fraca interação entre o tenacificante comercial e a matriz epoxídica, assim o efeito de tenacificação neste sistema pode ter sido ineficiente, ocorrendo pouca contribuição por parte do modificador comercial no mecanismo de adesão das juntas TEC. [3].



Figura 47. Carga máxima (kN) da média dos ensaios de cisalhamento dos três adesivos.



Figura 48. Deslocamento (mm) da média dos ensaios de cisalhamento dos três adesivos.

#### 4.3 Análise estatística das propriedades mecânicas

Foram realizados o teste de análise de variância com um fator (Anova) e o Teste LSD (Least Square Difference) de Fisher, com 5% de significância realizado com o auxílio do programa Minitab 15. Os dados estatísticos e gráficos da Anova e dos teste de Fisher são apresentados no Apêndice A. Os resultados da análise estatística mostraram que existe uma diferença significativa entre os três sistemas de adesivos, para quase todas as propriedades mecânicas analisadas, exceto para a deformação dos adesivos no ensaio de tração que não apresentaram diferenças significativas de acordo com a análise de variância e o teste de Fisher.

# Capítulo 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste capítulo são apresentados as conclusões e algumas considerações sobre sugestões de trabalhos futuros que podem ser investigados.

#### 5.1 Conclusões

A partir dos resultados encontrados foram elaboradas as seguintes conclusões:

- Todos os ensaios mecânicos realizados demonstraram a maior eficiência do adesivo com agente tenacificante sintetizado com a matriz epóxi (EPI) em comparação com o adesivo epóxi misturado fisicamente com tenacificante comercial (TEC) e somente com o adesivo epóxi puro (BA);
- Apesar dos melhores valores dos ensaios para o sistema EPI, todos os resultados apresentaram o comportamento de natureza frágil para os três sistemas de adesivos formulados;
- A preparação da superfície das juntas de aço carbono para o ensaio de aderência foi satisfatório, gerando uma rugosidade acima da mínima pré-estabelecida na norma;
- A análise das propriedades termodinâmico-mecânicas demonstrou que o adesivo (EPI) possui maior módulo de armazenamento em comparação com o sistema (BA e TEC). E também o adesivo EPI apresentou o maior valor de temperatura de transição vítrea, caracterizando como o adesivo com melhor resistência térmica em comparação com os outros sistemas estudados;
- Devido a adição de cargas de enchimento e agente reológico para aumentar a tixotropia e melhorar a viscosidade dos adesivos, não foi possível identificar nenhuma compatibilidade dos agente tenacificantes com a matriz epóxi pela

análise de microscopia eletrônica de varredura, apenas foi possível realizar algumas suposições sobre a adesão interfacial matriz/elastômero e o modo de fratura a partir de literaturas investigadas;

 Diferente de algumas literaturas neste trabalho os materiais além da adição dos tenacificantes levaram também a adição carga de enchimento e agente reológico. Todavia, com a adição dessas cargas minerais algumas propriedades podem ter sido prejudicadas, como a resistência dos materiais e a baixa elongação na deformação.

## **5.2 Trabalhos Futuros**

A seguir, são citadas algumas sugestões para pesquisas futuras;

- Análise dos modos de falhas nas superfícies dos substratos rompidos após os ensaios de cisalhamento;
- Variação nas formulações e diminuição nas concentrações de cargas minerais nos adesivos;
- Determinar os valores de resistência à fratura (K<sub>1c</sub>) e a energia de fratura (G<sub>1c</sub>) para as amostras preparadas nesta dissertação, visando conhecer melhor a mecânica da fratura do sistema com resina epoxídica pura (BA) e dos sistemas modificados ( (TEC e EPI).
- Otimizar o processo de confecção dos corpos de prova para diminuir defeitos como possíveis bolhas.

#### 6. Referências bibliográficas

- 1. LAURIE, A. P., 1910, Materials of the Painters Craft, London, Poulis,.
- 2. GETTENS, R. J., AND STOUT, G. L., 1942, *Painting Materials*, New York, Van Nostrand Reinhold,
- BARCIA,F.L., 2003, Modificação de resina epoxídica com polibutadieno líquido hidroxilado .Tese\* de D.Sc., IMA/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 4. POCIUS, ALPHONSUS V., 1997, Adhesion and Adhesives Technology An Introduction, Hanser Gardner Publications, Cincinnati,
- 5. MARK, H. F.; BIKALES, M. N.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G., 1986, Encyclopedia of polymer science and engineering, Emulsion polymerization to fibers, manufacture, v. 6, John wiley & sons, New York.
- Disponível em: < <u>http://www.google.com.br/imagens/aneisepoxi.htm</u> > Acesso em: Novembro de 2013.
- Disponível em: <a href="http://www.silaex.com.br/epoxi.htm">http://www.silaex.com.br/epoxi.htm</a> > Acesso em: Janeiro de 2014.
- GONZÁLEZ, G.F., et al., 2008, "Modificação de polímeros termorrígidos" Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 1, p. 20-29.
- 9. BAUER, R. S., 1989, "Application of epoxy resins in advanced composites", *34th international sample symposium*, v. 2, p. 1900.
- ALMEIDA, C. N., 2005, Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi dgeba/etilenodiamina modificado com nanoplataformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres. Dissertação\* de M.Sc., Faculdade de engenhaia de Ilha Solteira Departamento de física e química, Ilha Solteira, SP ,Brasil.
- 11. KINLOCH, A.J., 1987, "Adhesion and Adhesives": *Science and Technology*, Chapman and Hall, ISBN 041227440 X, London
- 12. BRINSON, H.F.(Ed.)., 1990, "Engineered Materials Handbook ": *Adhesives and Sealants*. New York: ASM International, volume 3
- 13. PETRIE, H.F., 2000, Organic Coating Technology, 2.ed. New York, N.Y., McGraw-Hill.
- 14. PAYNE, H.F., 1964, Organic Coating Technology, 2. ed. New York, John Willey & Sons
- 15. ISARAELACHVILI, J. N., 1989, "Intermolecular and surface forces" Academic Press, Londres.

- 16. ROHEM, N. R. F., 2010, Desenvolvimento de sistema de reparo para dutos e tubulações industriais utilizando materiais compósitos de matriz polimérica, Dissertação\* de M.Sc., Universidade do Estado do Rio de Janeiro Instituto Politécnico, Nova Friburgo, RJ, Brasil.
- 17. SAMPAIO E. M., 1998, *Um Modelo de Dano para Juntas Coladas*, Tese\* de D.Sc.,COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- 18. PERRUT, V. A., 2009, Análise de reparo de tubos com defeito transpassante por meio de materiais compósitos, Dissertação\* de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 19. FOURCHE G., 1995, An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part I: Fundamentals. Polym Eng Sci.
- 20. YANG SHUO, GU LAN, RONALD F., 2001, Nondestructive detection of weak joints in adhesively bonded composite structures. Gibson Compos Struct.
- 21. QUINI, J.G., 2011, Adesivos estruturais uretânicos aplicados a combinações de compósitos, plásticos e metais, Tese\* de D.Sc. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil.
- 22. BIKERMAN JJ., 1961 The Science of Adhesive Joints. New York: Academic Press.
- 23. SHULTZ J, NARDIN M., 2002, *Theories and mechanisms of adhesion*. In: Mittal KL, Pizzi A, editors. Adhesion Promotion Techniques: Technological Applica- tions. New York: Marcel Dekker, Inc.; pp. 19.
- 24. HORNER MR, BOERIO FJ, CLEARIFIELD HM. IN: MITTAL KL., 1992, editor. Silanes and Other Coupling Agents. Utrecht: VSP; pp. 241–62.
- 25. SCHENEBERGER, G.L. et al., 1970, Chemical aspects of adhesive bonding, Part II: Physical properties, Adhesives Age.
- 26. CRITCHLOW, G. W., BREWIS, D. M., 1995, Influence of surface macroroughness on the durability of epoxide-aluminium joints, Int. J. Adhesion and adhesives, vol. 15, no 3, pp. 173-176.
- 27. SAMPAIO, E. M. et. al., 2006, "Aderência de juntas metálicas de cisalhamento coladas com adesivos epoxídicos de baixa e alta viscosidade". In: anais do congresso brasileiro de engenharia e ciências dos materiais, vol. 17., Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- 28. SILVA, S.A., 2008, Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas. Tese\* de M.Sc. Universidade Federal do Rio grande do Sul, RS, Brasil.
- 29. MENDES, N., 2005, Contribuição ao desenvolvimento de projeto de carrocerias automotivas utilizando adesivo estrutural para junção de chapas metálicas, Dissertação\* de M.Sc, USP/POLI-DEM, SP, Brasil
- 30. COGNARD, P., 2006, *Handbook of adhesives and sealants*, 1. ed, v. 2 Versailles, France, Elsevier.

- 31. BAKER, A.A.; CHESTER. R.J., 1992, Minimum surface treatments for adhesively bonded repairs, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, v. 12, pp. 73-78.
- 32. SHIELDS, J., 1976, Adhesives Hanbook, 2.ed., Butterworth & Co, London, U.K.
- 33. MATS, C., 1988, "Optimization of the durability of structural titanium adhesive joints", *Int.J.Adhesion and Adhesives*, v.8, n.1, p. 17-24.
- SHEPPARD, A.; KELLY, D.; TONG, L., 1998, "A damage zone model for the failure analysis of adhesively bonded joints", *Int.J. Adhesion and Adhesives*, v.18, p. 385-400.
- 35. S. A. ZAHIR., 1982, *Advances in Organic Coating Science and Technology*, vol. IV, Technomic, p83.
- 36. BERRY, N. G; D'ALMEIDA, J. R. M., 2000, "Defeitos em juntas carbonoepoxi", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, nº 3, pp. 138-148
- 37. MOHAN, R., 1990, "Analyzing adhesively bonded joints for automotive applications". *Plast. Eng.*, pp. 47–51.
- 38. MITCHELL, R. D, 1996, "Overview of Industrial Adhesives in the Americas", *Adhesives Age*, pp.26-27.
- 39. GLENN, L. W., et al, 1998, "Toughness of long glass fiber reinforced thermoplastics". Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 17, n.10, pp.901-910
- 40. SMITH, W. F., 1998, *Principios de Ciencia e Engenharia dos Materiais*. 3 ed. Lisboa: McGRAWHILL
- 41. BORDIN, F. C., 1997, Compatibilização interfacial reativa e não reativa na tenacificação de blendas poliméricas de poliestireno/borrachas estireno (etileno-butadieno) estireno, Dissertação\* M.Sc, Departamento de Engenharia de materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.
- 42. GONÇALEZ, V., 2006, Modificação de resina epoxídica com Poliéter e Poliéster e sua utilização em compósitos com fibra de carbono. Dissertação\* de M.Sc IMA/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 43. MAY, C. A., 1988, *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*. 2nd ed. Marcel Dekker: New York, NY.
- 44. KAR, S.; BANTHIA, A.K., 2005, "Synthesis and evaluation of liquid aminetermined polybutadiene rubber and its role in epoxy toughening". *Journal of Applied Polymer Science*. v. 96, pp. 2446-2453.
- 45. C. K. RIEW E J. K. GILLHAN., 1984, "Rubber-modified thermoset resins" *American Chemical Society*, Whashington, DC, USA.
- 46. L. BECU-LONGUET, A. BONNET, C. PICHOT, *et al.*, 1999, "Epoxy networks toughened by core-shell particles: influence of the particles structure and size on the rheological and mechanical properties" *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 72, pp.849-858.

- 47. D. CHAKRABARTY, B. DAS, S. ROY., 1998, "Epoxy resin-poly(ethyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: morphology, mechanical, and thermal properties" *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 67, pp.1051-1059.
- 48. C. M. GOMES *et al.*, 1993, "Blends of poly(methyl methacrylate) with epoxy resin and an aliphatic amine hardener" *Polymer*, vol. 34, n° 10, pp. 2111-2117.
- 49. GARCIA, F. G., 2001, *Resinas epoxídicas modificadas com polímeros termoplásticos*, Tese\* de D.Sc. IMA/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 50. L. V. MCADAMS E J. A. GANNON., 1986, "Encyclopedia of polymer science and engineering – Epoxy resins" *John Wiley & Sons*, vol. 6
- 51. S. S. PANICKER E K. N. NINAN., 1996, "Effect of reactivity of different types of hydroxyl groups of HTPB on mechanical properties of the cured product" J. Appl. Polym. Sci., vol 23, pp.1313-1320.
- 52. R. SANDEN E N. WINGBORG., 1989, "Bonding a HTPB liner to modern rocket case materials" J. Appl. Polym. Sci., vol. 37, pp.167-171.
- 53. W. D. VILAR, S. M. C. MENEZES E P. R. SEIDL., 1997, "Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene" *Polymer Bulletin*, vol. 38, pp.311-318
- 54. A. S. NASAR, S. SUBRAMANI E G. RADHAKRISHNAN., 1999, "Synthesis and properties of aromatic secondary amine-blocked isocyanates" *J. Polym. Sci. Polym. Chemi.*, vol. 37, pp.1815-1821.
- BARCIA.F. L, ABRAHÃO. M. A., SOARES. B. G., 2002, "Modification of epoxy resin by isocyanate-terminated polybutadiene" *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, pp.838-849.
- 56. GOURI. C, REGHUNADHAN. C. P, RAMASWAMY. R., 1999, "Effect of elastomer modification on the adhesive characteristics of maleimide-functional phenolic resins" J. appl. Polym. Sci., vol. 74, pp.2321-2332.
- 57. RAMOS, V. D.; DA COSTA, H.M.; SOARES, V.L.P.; NASCIMENTO, R.S.V., 2005,," Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer". *Polymer Testing*, v. 24, pp. 387-394.
- 58. GIRALDI, A.L.F.M., 2008, *Compósitos híbridos de poli (tereftalato de etileno)* (*PET*)/ *Fibra de vidro (FV*)/ *Modificador de impacto (E-MA-GMA)*, Tese\* de D.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- 59. BUCKNALL, C. B., 1977, "Toughened plastics" *Applied Science Publishers LTD*, Londres.

- 60. BORDIN, F. C., 1997, Compatibilização interfacial reativa e não reativa na tenacificação de blendas poliméricas de poliestireno/borrachas estireno (etileno-butadieno) estireno. Dissertação\* de M.Sc. Departamento de Engenharia de materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.
- 61. MICHLER, G. H., STARKE, J. U., 1996, "Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering", *Washington: Advances in Chemistry Series, American Chemical Society*, pp. 384
- 62. CARVALHO, G. B., 2009, Influência da compatibilização interfacial seletiva nas propriedades mecânicas de compósitos híbridos ternários de PET/FIBRA DE VIDRO/Elastômeros olefínicos reativos, Dissertação\* de M.Sc. Departamento de Engenharia de materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.
- 63. BUCKNALL, C. B., HEATHER, P.S.; LAZZERI., 1989, "A. Rubber toughening of plastics: Part 12 Deformation mechanisms in toughened nylon" 6,6. *Journal of Materials Science*, v. 16, pp. 2255-2261
- 64. PEARSON, R.A.; YEE, A. F. J., 1991, "Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies". *Journal Materials Science*, v. 26, pp. 3828-3844.
- 65. HUANG, Y.; KINLOCH, A.J., 1992, "The role of plastic void growth in the fracture of rubber toughened epoxy polymers". *Journal Materials Science Letter*, v. 11, p. 484-487.
- 66. GUIMARÃES, M.J.O.C.; ROCHA, M.C.G.; COUTINHO., 2002, "F.M.B. Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Elastômero Metalocênico: 1. Propriedades Mecânicas e Características Morfológicas". *Polímeros*, v. 12, pp. 76-84.
- 67. LI, D., YEE, A. F., CHEN, I.-W., *et al.*, 1994, "Fracture behaviour of unmodified and rubber-modified epoxies under hydrostatic pressure", *Journal of Materials Science*, v. 29, pp. 2205–2215.
- 68. OCHI. M, ICHIKAWA, N. HARADA, HARA. M, UCHIDA. H., 2011, "Toughening of Cycloaliphatic Epoxy Resin Improved by Reactive Copolymers with Flexible Alkyl Side Chains", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, pp.4572–4578.
- 69. Disponível em: < <u>://www.mspc.eng.br/tecdiv/rugosid110.shtml</u>> Acesso em: Setembro de 2014.
- 70. GARCIA, F.G, PIRES LOPES, M. A. RODRIGUES JR, F. C. SAMPAIO, E. M., 2006, "Estudo da aderência de juntas metálicas coladas com adesivos epoxídicos modificados "17° CBECIMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

- 71. COUTINHO, F. M. B., COSTA, M. P. M., GUIMARÃES, M.J. O. C., SOARES, B.G., 2007, "Estudo Comparativo de Diferentes Tipos de Polibutadieno na Tenacificação de Poliestireno" Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 4, p. 318-324.
- 72. CALLISTER JÚNIOR, W. D., 2008, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*; 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- 73. TRIPATHI, G., SRIVASTAVA, D., 2007, "Effect of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin", *Materials Science & Engineering A*, v. 443, pp. 262– 269.
- 74. SOBRINHO, L.L., 2009, Desenvolvimento de Tubos Compósitos visando Aplicação como Risers, Tese\* de D.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- 75. CORREA, C. A., YAMAKAWA, R.S., HAGE JR, E., 1999, "Determinação de Temperatura de Transição Dúctil-frágil de Plásticos Através de Testes de Impacto Instrumentado", *Polímeros: Ciência e Tecnologia* Jan/Mar 99
- 76. HUANG, J.J., KESKKULA,H., PAUL, D.R., 2006, "Elastomer particle morphology internary blends of maleated and non-maleated ethylene-based elastomer with polyamides", *Role of elastomer phase miscibility Polymer*, pp. 624-638.
- 77. THOMAS, R., ABRAHAM, J., THOMAS, S. P., 2004, *et al.*, "Influence of carboxylterminated (butadiene-co-acrylonitrile) loading on the mechanical and thermal properties of cures epoxy blends", *Journal of Polymer Science:* Part B: Polymer Physics, v. 42, pp. 2531–2544.
- 78. TRIPATHI, G., SRIVASTAVA, D., 2008, "Studies on the physico-mechanical and thermal characteristics of blends of DGEBA epoxy, 3,4 epoxy cyclohexylmethyl, 3', 4'-epoxycylohexane carboxylate and carboxyl terminated butadiene co-acrylonitrile (CTBN)", *Materials Science and Engineering A*, v. 496, pp. 483–493.

# **Apêndice** A

# **Análises Estatísticas**

Todas as análises estatísticas das propriedades mecânicas foram realizadas pela análise de variância de um fator e pelo método LSD de Fisher com 95% de confiança. Se o Valor-P destacado (em vermelho) for abaixo de 0,05 indicam que há diferença significativa entre os resultados.

#### A.1 Análise das Propriedades Mecânicas dos adesivos estudados

#### A.1.1 ANOVA Ensaio de Dureza Shore D para 1 fator

Método

Hipótese nula Todas as médias são iguais Hipótese alternativa No mínimo uma média é diferente Nível de significância  $\alpha = 0.05$ 

Assumiu-se igualdade de variâncias para a análise

Informações dos Fatores

Fator Níveis Valores Fator 3 BA; TEC; EPI

Análise de Variância

Fonte GL SQ (Aj.) QM (Aj.) Valor F Valor-P Fator 2 78,53 39,267 22,23 0,000 Erro1 2 21,20 1,767 Total 14 99,73

Sumário do Modelo

S R2 R2(aj) R2(pred) 1,32916 78,74% 75,20% 66,79%

#### Médias

Fator	Ν	Média	DesvP	ad	IC o	le 95	%
BA	5	87,600	1,817	(86	,305;	88,8	95)
TEC	5	85,000	1,000	(83	,705;	86,29	95)
EPI	5	82,000	1,000	(80,	705;	83,29	95)

DesvPad Combinado = 1,32916



Figura 49. Gráfico de resíduo do ensaio de dureza Shore D



Figura 50. Boxplot das amostras do ensaio de dureza Shore D



Figura 51. Gráfico de valores individuais das amostras do ensaio de dureza Shore D



Figura 52. Gráfico de intervalo das amostras do ensaio de dureza Shore D

#### Comparações Emparelhadas de Fisher para Ensaio de Dureza Shore D

Informações de Agrupamento Usando o Método LSD de Fisher e Confiança de 95%

FatorNMédiaAgrupamentoBA587,600ATEC585,000BEPI582,000C

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.



Figura 53. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual do ensaio de dureza Shore D

# A.1.2 ANOVA da tensão máxima do ensaio de tração

#### Método

Hipótese nula Todas as médias são iguais Hipótese alternativa No mínimo uma média é diferente Nível de significância  $\alpha = 0.05$ 

Assumiu-se igualdade de variâncias para a análise

Informações dos Fatores

Fator Níveis Valores Fator 3 BA; TEC; EPI

Análise de Variância

 Fonte
 GL
 SQ (Aj.)
 QM (Aj.)
 Valor F
 Valor-P

 Fator
 2
 218,9
 109,45
 4,48
 0,035

 Erro
 12
 293,4
 24,45

 Total
 14
 512,3

Sumário do Modelo

S R2 R2(aj) R2(pred) 4,94439 42,73% 33,19% 10,52%

Médias

Fator	Ν	Média	DesvPad	IC de 95%
BA	5	39,43	2,79	(34,61; 44,25)
TEC	5	33,61	7,94	(28,79; 38,43)
EPI	5	42,866	1,597	(38,048; 47,684)

DesvPad Combinado = 4,94439



Figura 54. Gráfico de resíduo da tensão máxima do ensaio de tração.



Figura 55. Boxplot das amostras da tensão máxima do ensaio tração.



Figura 56. Gráfico de valores individuais da tensão máxima das amostras do ensaio tração



Figura 57. Gráfico de intervalo da tensão máxima das amostras do ensaio de tração.

# Comparações Emparelhadas de Fisher para a tensão máxima no ensaio de tração

Informações de Agrupamento Usando o Método LSD de Fisher e Confiança de 95%

Fator N Média Agrupamento EPI 5 42,866 A BA 5 39,43 A B TEC 5 33,61 B

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.



Figura 58. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual da tensão máxima do ensaio de tração.

# A.1.3 ANOVA da deformação do ensaio de tração

#### Método

Hipótese nula Todas as médias são iguais Hipótese alternativa No mínimo uma média é diferente Nível de significância  $\alpha = 0.05$ 

Assumiu-se igualdade de variâncias para a análise

Informações dos Fatores

FatorNíveisValoresFator3BA; TEC; EPI

Análise de Variância

 Fonte
 GL
 SQ (Aj.)
 QM (Aj.)
 Valor F
 Valor-P

 Fator
 2
 0,2708
 0,13538
 3,26
 0,074

 Erro
 12
 0,4981
 0,04151
 0,074

 Total
 14
 0,7688
 0,074

Sumário do Modelo

SR2R2(aj)R2(pred)0,20373235,22%24,42%0,00%

Médias

FatorNMédiaDesvPadIC de 95%BA51,09600,1476(0,8975; 1,2945)TEC51,0980,287(0,899; 1,297)EPI51,38200,1424(1,1835; 1,5805)

DesvPad Combinado = 0,203732





Figura 59. Gráfico de resíduo da deformação do ensaio de tração.



Figura 60. Boxplot das amostras da deformação do ensaio tração.



Figura 61. Gráfico de valores individuais da deformação das amostras do ensaio tração



Figura 62. Gráfico de intervalo da deformação das amostras do ensaio de tração.

#### Comparações Emparelhadas de Fisher da deformação do ensaio de tração

Informações de Agrupamento Usando o Método LSD de Fisher e Confiança de 95%

Fator N Média Agrupamento EPI 5 1,3820 A TEC 5 1,098 B BA 5 1,0960 B

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.



Figura 63. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual da deformação do ensaio de tração.

# A.1.4 ANOVA da energia (kJ/m<sup>2</sup>) do ensaio de impacto

#### ANOVA para 1 fator: BA; TEC; EPI

Método

Hipótese nulaTodas as médias são iguaisHipótese alternativaNo mínimo uma média é diferenteNível de significância $\alpha = 0,05$ 

Assumiu-se igualdade de variâncias para a análise

Informações dos Fatores

Fator Níveis Valores Fator 3 BA; TEC; EPI

Análise de Variância

 Fonte
 GL
 SQ (Aj.)
 QM (Aj.)
 Valor F
 Valor-P

 Fator
 2
 4,586
 2,2930
 10,48
 0,002

 Erro
 12
 2,626
 0,2189
 10,48
 0,002

 Total
 14
 7,212
 10,48
 10,48
 10,48
 10,48

Sumário do Modelo

S R2 R2(aj) R2(pred) 0,467821 63,59% 57,52% 43,10%

Médias

Fator	Ν	Média	DesvPad	IC de 95%
BA	5	1,5320	0,1085	(1,0762; 1,9878)
TEC	5	2,238	0,460	(1,782; 2,694)
EPI	5	2,886	0,658	(2,430; 3,342)

DesvPad Combinado = 0,467821



Figura 64. Gráfico de resíduo da energia de impacto das amostras.



Figura 65. Boxplot da energia de impacto das amostras.



Figura 66. Gráfico de valores individuais da energia de impacto das amostras.



Figura 67. Gráfico de intervalo da energia de impacto das amostras.

#### Comparações Emparelhadas de Fisher para a energia de impacto

Informações de Agrupamento Usando o Método LSD de Fisher e Confiança de 95%

FatorNMédiaAgrupamentoEPI52,886ATEC52,238BBA51,5320C

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.



Figura 68. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual da energia de impacto das amostras.

# A.1.5 ANOVA da Carga (kN) do ensaio de cisalhamento

Método

Hipótese nulaTodas as médias são iguaisHipótese alternativaNo mínimo uma média é diferenteNível de significância $\alpha = 0,05$ 

Assumiu-se igualdade de variâncias para a análise

Informações dos Fatores

Fator Níveis Valores Fator 3 BA; TEC; EPI

Análise de Variância

 Fonte
 GL
 SQ (Aj.)
 QM (Aj.)
 Valor F
 Valor-P

 Fator
 2
 2,812
 1,4061
 4,32
 0,039

 Erro
 12
 3,907
 0,3256
 0,014
 14
 6,719

Sumário do Modelo

S	R2	R2(aj) R	2(pred)
0,570605	41,85%	32,16%	9,15%

Médias

Fator	N Média	DesvPad	IC de 95%
BA	5 5,272	0,549	(4,716; 5,828)
TEC	5 4,835	0,668	(4,279; 5,391)
EPI	5 5,890	0,478	(5,334; 6,446)

DesvPad Combinado = 0,570605



Figura 69. Gráfico de resíduo da carga (kN) de cisalhamento das amostras.



Boxplot de BA; TEC; ...

Figura 70. Boxplot da carga (kN) de cisalhamento das amostras.



Figura 71. Gráfico de valores individuais da carga (kN) de cisalhamento das amostras.

Figura 72. Gráfico de intervalo da carga (kN) de cisalhamento das amostras.
## Comparações Emparelhadas de Fisher para carga (kN) de cisalhamento

Informações de Agrupamento Usando o Método LSD de Fisher e Confiança de 95%

FatorNMédiaAgrupamentoEPI55,890ABA55,272A BTEC54,835B

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.



Figura 73. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual da carga (kN) de cisalhamento das amostras.

## A.1.5 ANOVA do deslocamento (mm) do ensaio de cisalhamento

## Método

Hipótese nula Todas as médias são iguais Hipótese alternativa No mínimo uma média é diferente Nível de significância  $\alpha = 0.05$ 

Assumiu-se igualdade de variâncias para a análise

Informações dos Fatores

Fator Níveis Valores Fator 3 BA; TEC; EPI

Análise de Variância

Fonte GL SQ (Aj.) QM (Aj.) Valor F Valor-P Fator 2 0,5134 0,25669 14,13 0,001 Erro 12 0,2180 0,01816 Total 14 0,7313

Sumário do Modelo

S R2 R2(aj) R2(pred) 0,13477170,20% 65,23% 53,43%

Médias

FatorNMédiaDesvPadIC de 95%BA51,00800,1580(0,8767; 1,1393)TEC50,81000,0938(0,6787; 0,9413)EPI51,26200,1439(1,1307; 1,3933)

DesvPad Combinado = 0,134771



Figura 74. Gráfico de resíduo do deslocamento (mm) de cisalhamento das amostras.



Figura 75. Boxplot do deslocamento (mm) de cisalhamento das amostras.



Figura 76. Gráfico de valores individuais do deslocamento (mm) de cisalhamento das amostras.



Figura 77. Gráfico de intervalo do deslocamento (mm) de cisalhamento das amostras.

## Comparações Emparelhadas de Fisher

Informações de Agrupamento Usando o Método LSD de Fisher e Confiança de 95%

Fator N Média Agrupamento EPI 5 1,2620 A BA 5 1,0080 B TEC 5 0,8100 C

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.



Figura 78. Gráfico do ICs de Fisher de 95% Individual do deslocamento (mm) de cisalhamento das amostras.