

INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA QUÍMICA SOBRE AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE ADESIVOS ESTRUTURAIS

Thatiana Cristina Pereira de Macedo¹; Michele Damiana Mota Martins²; Daniel Marques de Souza²; Marcus Vinícius Badaró de Oliveira Ribeiro²; Ygor T. B. Santos²; Marie-Odette Quéméré³; Pollyana S. Melo²; Rodrigo Santiago Coelho²

¹ Bolsista; Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação; thatirn@gmail.com

² Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; rodrigo.coelho@fieb.org.br

³ Cold Pad; Paris, France; moq@cold-pad.com

RESUMO

Este estudo tem como objetivo avaliar a influência da estrutura química de adesivos estruturais acrílicos e epóxi sobre as propriedades térmicas e mecânicas. Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e resistência à tração uniaxial foram realizados para avaliar as temperaturas de transição características e as propriedades mecânicas, respectivamente. Os resultados do DSC mostraram que os adesivos acrílicos utilizados apresentam temperaturas de transição vítrea mais elevadas do que aqueles com base epóxi. Em relação as propriedades mecânicas, os adesivos epóxi apresentaram maior resistência máxima e menor deformação na ruptura, quando comparados aos acrílicos. Os resultados revelaram que a estrutura química dos adesivos influencia as propriedades térmicas e mecânicas, sendo necessária uma busca e seleção criteriosa com base nos requisitos de aplicação em uma ampla gama de produtos que estão sendo desenvolvidos e comercializados.

PALAVRAS-CHAVE: Adesivo estrutural, Estrutura química, Propriedades térmicas, Propriedades mecânicas.

1. INTRODUÇÃO

Adesivos são materiais aplicados nas superfícies de itens a serem unidos permanentemente (aderentes) por um processo de ligação adesiva. ¹ Em princípio, são responsáveis por molhar as superfícies enquanto são espalhados em um ângulo de contato próximo de zero; e devem endurecer até se tornar um material sólido, coeso e forte, ² por meio do processo de cura. Para unir aderentes de alta resistência, estão sendo utilizados adesivos estruturais, substituindo processos de união mecânica tradicionais com uso de fixadores como rebites, parafusos, entre outros e a soldagem. Suas vantagens, além de aplicações em temperatura ambiente, podem combinar colagem e vedação em uma única operação, podem fornecer isolamento térmico e elétrico, adicionar uma distribuição uniforme de tensão, suavizar a aparência da superfície e melhorar resistência à fadiga, a vibração e o amortecimento acústico. ³ Além disso, é um processo econômico e rápido que permite uma distribuição homogênea de tensões entre as superfícies coladas, quando submetidas a carregamentos. ⁴ Um adesivo estrutural é uma substância que une elementos para produzir ligações permanentes de alto módulo, alta resistência, capazes de transmitir tensões estruturais sem perda de integridade dentro dos limites do projeto. ⁵ Os adesivos estruturais são amplamente utilizados em diversas áreas, como: aeroespacial; automotivo; aplicações eletrônicas, de semicondutores e relacionadas; construção civil; calçados e roupas; e campos emergentes, como biologia e medicina. ⁶

As principais classes de adesivos, subdivididas por sua natureza química, incluem adesivos epóxi, poliuretano, acrílico e cianoacrilato (supercola), anaeróbios e de alta temperatura. ^{3,4} Os epóxidos são a família mais versátil de adesivos com boa adesão a muitos substratos e propriedades variadas, como alta resistência à temperatura, boa durabilidade e resistência a ambientes extremos, temperaturas de cura relativamente baixas (para formulações de dois componentes), fáceis de usar e baixo custo. ^{4,7} Os adesivos acrílicos são caracterizados por serem polimerizados com monômeros de acrilato e metacrilato e esses adesivos são classificados como monocomponentes (adesivos anaeróbicos, cianoacrilatos e adesivos curados por luz ultravioleta) ou bicomponentes (acrílicos reativos). ⁸ Algumas propriedades destes adesivos são versatilidade (flexibilidade de design), alta resistência, cura rápida, tolera superfícies menos preparadas. ^{3,4} Apresentam excelente adesão a uma variedade de substratos, incluindo alumínio, latão, cobre, aço inoxidável, aço carbono, a maioria dos plásticos, madeira, vidro, placas de cimento-amianto e painéis duros. ⁹ Estudos estão sendo realizados buscando avaliar as propriedades térmicas e mecânicas de adesivos estruturais, incluindo adesivos à base de acrílico e epóxi, e tem sido observado que a formulação do adesivo, incluindo sua base química e endurecedor, pode influenciar suas propriedades. ^{10,11} Considerando a diferença de propriedades adesivas de acordo com a estrutura química e presença de aditivos na formulação observada na literatura, o presente estudo tem como objetivo avaliar a influência da estrutura química de adesivos estruturais acrílicos e epóxi sobre as propriedades térmicas e mecânicas.

2. METODOLOGIA

Neste estudo foram utilizados os seguintes adesivos: Metacrilato: 1 - Adekit A310 da Sika (A1), e 2 - Araldite® F362 da Huntsman (A2); Epóxi: 1 - Betamate™ 2096 da DuPont (E1), e 2 - Scotch-Weld™ DP420 da 3M (E2).

Os ensaios de resistência à tração foram realizados conforme ASTM D638, com cinco corpos de prova Tipo IV para cada adesivo, produzidos com auxílio de molde de poli (tetrafluoretileno) (PTFE) sobre base de alumínio. Os componentes adesivos foram misturados manualmente e posteriormente colocados dentro do molde. Foi utilizado um sistema vibratório (peneira agitadora com amplitude de vibração de 3,5) para reduzir o número de bolhas durante a aplicação do adesivo no molde. Após 24h (acrílicos) e 168h (epóxis), os corpos de prova moldados foram ensaiados em máquina de ensaios universal Emic, Modelo DL 2000, software para processamento de dados Tesc 2000, com célula de carga de 10 kN, utilizando velocidade de 5 mm/min.

A análise por DSC foi realizada utilizando equipamento TA Q10 V9.9 Build 303. Para todas as composições, amostras de cerca de 7 mg foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min de 20 a 150 °C e depois resfriadas até 20 °C para eliminar o histórico térmico inicial. Depois disso, as amostras foram aquecidas de 20 a 150 °C novamente na mesma taxa de aquecimento para determinar a temperatura de transição vítrea. A análise foi realizada sob fluxo de gás nitrogênio de 50 ml/min, como gás de purga e proteção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 a) mostra as curvas do segundo aquecimento dos adesivos a 10 °C/min, revelando um desvio da linha de base linear correspondente à faixa de temperatura de transição vítrea (T_g). As curvas de DSC apresentam um pequeno desvio a uma temperatura média de cerca de 99 °C, 108,1 °C, 47 °C e 76 °C para os adesivos A1, A2, E1 e E2, respectivamente, o que se deve ao vidro transição.

Na Figura 1 b) pode-se observar que, entre os adesivos estudados, aqueles com base química epóxi apresentaram T_g menor que os acrílicos. Isto pode estar associado à presença de grupos funcionais volumosos na estrutura química dos adesivos epóxi. Exemplos de grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura de adesivos epóxi curados com a reação de uma resina epóxi composta por éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA) e 4,4'-diaminodifenil sulfona (DDS) são: hidróxi; benzeno-éter, alquil, anéis epóxi, benzeno-NH₂ e grupos benzeno-amina.¹² Grupos laterais volumosos limitam o quão próximas as cadeias poliméricas podem se agrupar, e quanto mais distantes umas das outras, mais facilmente elas podem se mover, o que por sua vez aumenta o volume livre e, conseqüentemente, diminui a T_g.¹³

Os dois adesivos acrílicos estudados apresentam T_g semelhante. Neste caso, ambos os adesivos apresentam o grupo metila no mesmo carbono do grupo metacrilato, o que aumenta a rigidez da cadeia polimérica, resultando em aumento da T_g.^{14, 15} Os adesivos epóxi, por sua vez, apresentaram diferentes valores de T_g, indicando que, além da composição química, outros fatores como o uso de diferentes endurecedores ou a presença de aditivos podem modificar as propriedades dos adesivos. Além disso, Azúa *et al.* ressaltam que já se sabe que o excesso de grupos epóxi pode sofrer uma reação de homopolimerização iniciada por aminas terciárias em temperaturas elevadas, resultando em aumento de T_g.¹⁵

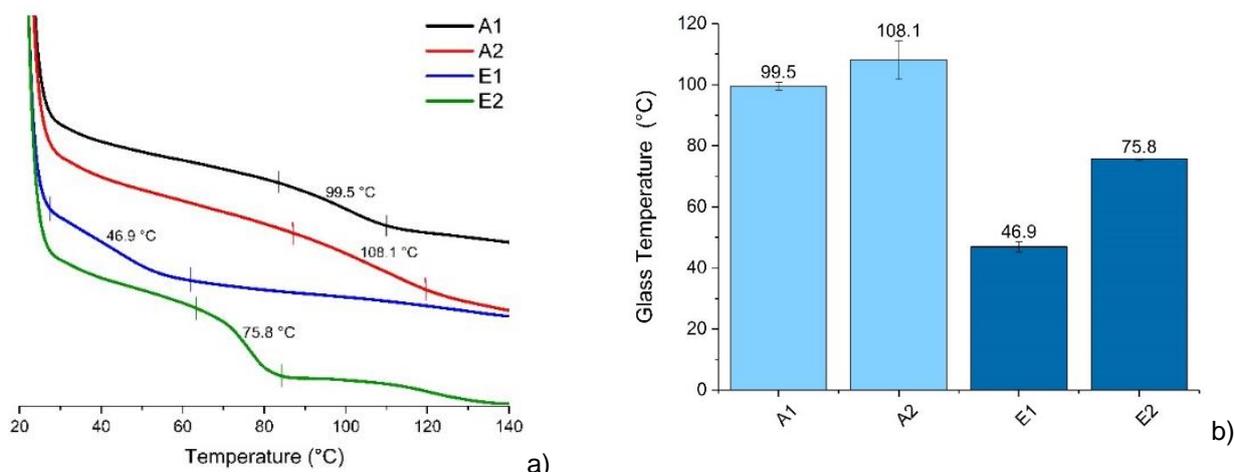


Figura 1: a) Curvas DSC relacionadas ao segundo aquecimento dos adesivos a 10 °C/min e b) Temperatura de transição vítrea dos adesivos estudados.

A Figura 2 apresenta as curvas de a) tensão *versus* deformação e b) a resistência máxima à tração dos adesivos estruturais. Os valores máximos de resistência à tração dos adesivos epóxi foram superiores aos observados para os adesivos acrílicos. Conforme observado para a temperatura de transição vítrea, os dois adesivos acrílicos apresentaram resistência à tração máxima próxima, com valores em torno de 18 MPa e 16 MPa para os adesivos A1 e A2, respectivamente. Como os dois adesivos acrílicos possuem metacrilato como base química, espera-se comportamento térmico e mecânico semelhante. Se um deles fosse um adesivo acrílico com grupo acrilato, provavelmente haveria maior variação nos resultados. De acordo com Betz¹³, o impedimento para o movimento do grupo metil também confere aos polímeros de metacrilato uma maior resistência à tração e uma menor porcentagem de alongamento do que os polímeros de acrilato.

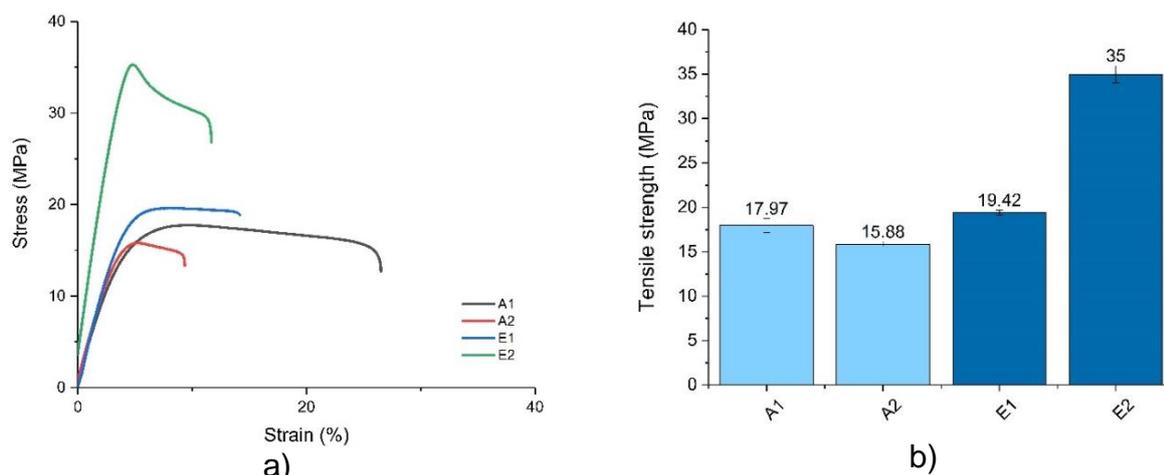


Figura 2: a) Curvas Tensão x Deformação dos adesivos estudados e b) Resistência máxima à tração dos adesivos estudados.

Os adesivos epóxi, por sua vez, apresentaram diferentes valores de resistência máxima, ressaltando que a presença de aditivos e diferentes composições na formulação dos adesivos também podem interferir nas propriedades, sendo observado comportamento térmico e mecânico diferente, mesmo para adesivos com a mesma base química.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio do presente estudo foi possível avaliar a influência da estrutura química sobre as propriedades térmicas (temperatura de transição vítrea) e mecânicas (máxima resistência à tração e deformação até a ruptura) de adesivos estruturais epóxi e acrílicos. A partir dos resultados, foi possível verificar que, além da estrutura química, a presença de diferentes aditivos e endurecedores pode influenciar nas propriedades dos adesivos estruturais.

5. REFERÊNCIAS

- EBNESAJJAD, S.; LANDROCK, A.H. **Adhesives Technology Handbook**. Oxford: Elsevier, 2015.
- PHILIPPE, C. **Handbook of Adhesives and Sealants**. Elsevier, 2006.
- MAGGIORE, S.; BANEJA, M.D.; STAGNARO, P.; LUCIANO, G. **Polymers**. 2021.
- MARQUES, A.C.; MOCANU, A.; TOMIĆ, N.Z.; BALOS, S.; STAMMEN, E.; LUNDEVALL, A.; ABRAHAMI, S.T.; GÜNTHER, R.; DE KOK, J.M.M.; DE FREITAS, S.T. **Materials**, 2020.
- DILLARD, D.A. **Advances in Structural Adhesive Bonding**. Elsevier, 2010.
- PETHRICK, R.A. **Journal of Materials: Design and Applications**. 2015.
- PETRIE, E.M. **Epoxy adhesive formulations**. New York: McGraw-Hill Companies, 2006.
- DUNN, David J. **Adhesives and Sealants: Technology, Applications and Market**, Rapri technology, 2003.
- EBNESAJJAD, S.; LANDROCK, A.H. **Adhesives Technology Handbook**. Oxford: Elsevier, 2015.
- NI, J.; MIN, J.; WAN, H.; LIN, J.; WANG, S.; WAN, Q. **Int J Adhes Adhes**, 2020.
- GARCIA, F.G.; LEYVA, M.E.; OLIVEIRA, M.G.; QUEIROZ, A.A.A. DE; SIMÕES, A.Z. **J Appl Polym Sci.**, 2010.
- NAKAMURA, S.; YAMAMOTO, S.; TSUJI, Y.; TANAKA, K.; YOSHIZAWA, K. **Langmuir**. 2022.
- BETZ, J. MsD Thesis, Columbia University, 2017.
- RABELLO, M.S. **Estrutura e Propriedades de Polímeros**. Campina Grande, 2021.
- RUIZ DE AZÚA, O.; AGULLÓ, N.; ARBUSÀ, J.; BORRÓS, S. **Polymers**, 2023.