

CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA DE ADESIVOS ESTRUTURAIS A ALTAS TEMPERATURAS

Bruno Pereira Marra

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em:

Engenharia Industrial
Ramo Engenharia Mecânica

Mai de 2023

CARACTERIZAÇÃO TERMOMECAÂNICA DE ADESIVOS ESTRUTURAIS A ALTAS TEMPERATURAS

BRUNO PEREIRA MARRA

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança para obtenção do **Grau de Mestre em Engenharia Industrial** no âmbito da **Dupla Diplomação** com a Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadores do Instituto Politécnico de Bragança:

Prof.º Dr. Luís Manuel Ribeiro Mesquita

Orientador da Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.º Dr. Thiago Antonini Alves

Prof.º Dr. Luiz Eduardo Melo Lima

Mai de 2023

Dedico este trabalho a minha família.

Esta tese foi desenvolvida no âmbito do Projeto NORTE-01-0247-FEDER-072225: HiFireDoor - Desenvolvimento de Portas Decorativas Corta-Fogo de Madeira com Elevado Desempenho, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).



Agradecimentos

Gostaria, em primeiro lugar, de expressar minha sincera gratidão a Deus por ter me concedido a oportunidade de concluir este trabalho. Também desejo agradecer a todas as pessoas que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização desse sonho. Em especial, gostaria de agradecer:

Minha família, especialmente meus pais, Silvana e Izidio e a minha irmã Lyandra, pelo apoio e incentivo incondicionais ao longo de toda a minha vida. E a minha namorada Hellen, sem vocês, nada seria possível.

Ao Instituto Politécnico de Bragança e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela oportunidade da Dupla Diplomação e por todos os valiosos ensinamentos adquiridos ao longo desses anos.

A todos os professores, em particular aos meus orientadores Prof.º Dr. Luís Manuel Ribeiro Mesquita, Prof.º Dr. Thiago Antonini Alves e Prof.º Dr. Luiz Eduardo Melo Lima, expressei minha profunda gratidão por todas as lições aprendidas e pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Estruturas e Resistência dos Materiais (LERM) do IPB, especialmente a Luísa Barreira, por toda a disponibilidade, apoio técnico e conhecimento compartilhado.

A todas as pessoas que acreditaram em mim, tanto no Brasil quanto em Portugal, e que me deram a oportunidade de concretizar esse sonho.

Gostaria de expressar minha imensa gratidão por tudo que aprendi e por ter tido a oportunidade de fazer parte dessa jornada. Muito obrigado.

Resumo

Os adesivos estruturais são amplamente utilizados na indústria civil, aeroespacial, automotiva, e outras aplicações de engenharia, devido à sua capacidade de unir materiais com propriedades distintas e proporcionar uma distribuição uniforme de tensões. No entanto, o desempenho desses adesivos pode ser severamente afetado em ambientes de alta temperatura, que pode afetar significativamente as propriedades mecânicas dos adesivos.

Este trabalho tem como objetivo principal investigar o comportamento de adesivos estruturais, tolueno diisocianato (TDI) e do metileno difenil isocianato (MDI) quando expostos a altas temperaturas, aquecendo da temperatura ambiente até a degradação do adesivo.

Foi realizado uma análise térmica utilizando um Analisador termomecânico - TMA 7100, por meio de testes de compressão e flexão, aplicando uma carga constante de valor mínimo a fim de apenas estar em contato com a amostra e registrar seu deslocamento, e uma variação de temperatura desde a temperatura ambiente até 400°C.

Análise mecânica dinâmica (DMA) foi realizada no mesmo equipamento com teste de compressão, alterando as condições de teste. A carga aplicada tem uma função senoidal com amplitude de 75mN, primeiro com as mesmas condições de aquecimento e posteriormente mantendo a temperatura constante em 100 e 200°C durante o processo.

Cada teste foi realizado em triplicata, para os dois tipos de adesivos.

Os resultados obtidos através do TMA com os valores de transição vítrea (T_g) e temperatura de penetração (T_p), em torno de 278°C para o MDI e de 220°C para o TDI, indicaram uma melhor resistência a altas temperaturas para o adesivo de MDI.

Os resultados do DMA, por meio do módulo de elasticidade a 100°C de 9,56 MPa para MDI e 0,98 MPa para TDI e, para 200°C, 8,54 e 2,94 MPa para o MDI e TDI respectivamente. Esses valores indicam que o MDI é um material mais rígido em comparação ao TDI.

Palavras Chave: *Análise termomecânica, Análise mecânica Dinâmica, Adesivos estruturais, Altas temperaturas, Temperatura de transição vítrea, Módulo de elasticidade.*

Abstract

Structural adhesives are widely used in civil, aerospace, automotive, and other engineering applications due to their ability to bond materials with distinct properties and provide evenly stress distribution. However, the performance of these adhesives can be severely affected in high temperature environments, which can significantly affect the adhesives' mechanical properties.

The main purpose of this work is to investigate the behavior of structural adhesives, toluene diisocyanate (TDI) and methylene diphenyl isocyanate (MDI) when exposed to high temperatures, heating from room temperature to adhesive degradation.

A thermal analysis was performed using a Thermomechanical analysis - TMA 7100, by means of compression and bending tests, applying a constant load of minimum value in order to only be in contact with the sample and register its displacement, and a temperature variation from room temperature up to 400°C.

Dynamic mechanical analysis (DMA) was performed in the same equipment with compression test, changing the test conditions. The applied load has a sine function with amplitude of 75mN, first with same of heating conditions and posteriorly keep a constant temperature of 100 and 200°C during process.

Each test was performed in triplicate for both adhesive types.

The results obtained through TMA with the glass transition point (T_g) and penetration temperature (T_p) values, around 278°C to MDI and 220°C to TDI, indicated better high temperature resistance for the MDI adhesive.

The DMA results, through modulus of elasticity at 100°C of 9,56 MPa for MDI and 0,98 MPa for TDI, at 200°C, 8,54 and 2,94 MPa for MDI and TDI respectively. These values indicate that MDI is a stiffer material compared to TDI.

Keywords: Thermomechanical analysis, Dynamic mechanical analysis, Structural adhesives, High temperatures, Glass transition point, Young's modulus.

Índice

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
ÍNDICE	IV
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	XI
NOMENCLATURA	XIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS PROPOSTOS	4
1.3 CONTEÚDO E ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	4
CAPÍTULO 2: ESTADO DA ARTE	6
2.1 ADESIVOS.....	6
2.1.1 CLASSIFICAÇÕES	7
2.2 ADESIVOS ESTRUTURAIS	8
2.2.1 PRÉ POLIMERO DE POLIURETANO.....	9
2.3 PROCESSO DE CURA.....	11
2.4 EFEITO ALTAS TEMPERATURAS	13
2.5 ANÁLISE TERMOMECÂNICA.....	18
2.5.1 ENSAIOS MECÂNICOS.....	24
2.5.1.1 TESTES COMPRESSÃO.....	25
2.5.1.2 TESTES FLEXÃO	25
2.5.2 ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA.....	26
2.5.3 APLICAÇÕES	28
2.6 TMA - NORMAS.....	32
2.7 DMA – NORMAS.....	36
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 CORPOS DE PROVA.....	41
3.2 ANÁLISE TERMOMECÂNICA.....	53
3.2.1 TMA - TESTE COMPRESSÃO.....	56

3.2.2	TMA - TESTE FLEXÃO.....	58
3.2.3	DMA - TESTE COMPRESSÃO	60
CAPÍTULO 4: RESULTADOS.....		61
4.1	TMA - TESTE COMPRESSÃO.....	61
4.1.1	MDI.....	61
4.1.1.1	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g).....	63
4.1.1.2	COEFICIENTE DE EXPANSÃO E PENETRAÇÃO MÉDIO (A).....	65
4.1.2	TDI.....	68
4.1.2.1	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g).....	68
4.1.2.2	COEFICIENTE DE EXPANSÃO E PENETRAÇÃO MÉDIO (A).....	71
4.1.3	COMPARAÇÃO MDI E TDI.....	74
4.2	TMA - TESTE FLEXÃO	75
4.3	DMA – TESTE COMPRESSÃO	81
4.3.1	TEMPERATURA AMBIENTE ATÉ 400°C.....	81
4.3.2	TEMPERATURA CONSTANTE EM 100 E 200°C.....	87
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS		99
5.1	CONCLUSÕES GERAIS	99
5.2	TRABALHOS FUTUROS.....	100
REFERÊNCIAS		101
ANEXOS		107
ANEXO I – PROCEDIMENTO TESTE TMA COMPRESSÃO		108
ANEXO II – PROCEDIMENTO TESTE TMA FLEXÃO		113
ANEXO III – PROCEDIMENTO TESTE DMA COMPRESSÃO TAXA DE		
AQUECIMENTO CONSTANTE		114
ANEXO IV – PROCEDIMENTO TESTE DMA COMPRESSÃO PARA 100°C E 200°C		
.....		115
ANEXO V – TEMPERATURA DE PENETRAÇÃO – COMPRESSÃO.....		118
ANEXO VI – TEMPERATURA DE PENETRAÇÃO – FLEXÃO.....		122

Lista de Figuras

Figura 1: Curva térmica DSC - processo de cura MDI, TDI e IPDI, adaptado de [25].	12
Figura 2: Bloco de madeira com fenda e chapa de aço, [29].	14
Figura 3: Densidade da amostra ao longo do tempo sob influência de temperatura, adaptado de [29].	14
Figura 4: Gráficos de tensão por temperatura e força por deslocamento para <i>LOCTITE HB X 702 PURBOND</i> , adaptado de [29].	15
Figura 5: Tensão X Temperatura para acetato de polivinila, adaptado de [30].	16
Figura 6: Peso X Temperatura para microcápsulas de TDI e IPDI, adaptado de [25].	18
Figura 7: Região de transição vítrea, adaptado de [40].	20
Figura 8: Esquema TMA, adaptado de [38].	20
Figura 9: Geometria testes TMA, adaptado de [43].	21
Figura 10: T_g em Flexão, penetração e expansão, adaptado de [43].	21
Figura 11: Gráfico Deslocamento X Temperatura em fármacos, adaptado de [39].	23
Figura 12: Gráfico teste penetração, adaptado de [44].	23
Figura 13: $\tan \delta$ X Temperatura - RCF, adaptado de [27].	24
Figura 14: Ondas senoidais de tensão e deformação ao longo do tempo, adaptado de [53].	26
Figura 15: Propriedades dinâmicas em função da temperatura, adaptado de [51].	27
Figura 16: Curva TMA em produtos cerâmicos, [54].	28
Figura 17: Temperatura de amolecimento em polímeros, [57].	29
Figura 18: Oscilação senoidal em LDPE, adaptado de [61].	30
Figura 19: Gráfico Tensão X Deformação. (a): Borracha; (b) LDPE; (c): LDPE com taxa de aquecimento, adaptado de [61].	31

Figura 20: Teste DMA em filme de poliamida. (a): Deslocamento; (b): Propriedades dinâmicas, [62].	32
Figura 21: T_g em curva TMA ISO 11359, adaptado de [64].	34
Figura 22: T_p em curva TMA ISO 11359, [65].	35
Figura 23: Teste penetração E2347 – 11, adaptado de [44].	35
Figura 24: Resinas. (a): MDI; (b): TDI.	42
Figura 25: Viscosidade X Temperatura Resinas. (a): MDI; (b): TDI, adaptado [71], [72].	43
Figura 26: Sonda de compressão	43
Figura 27: Amostra máxima para teste compressão.	44
Figura 28: Sonda de flexão. (a): base; (b): sonda	45
Figura 29: Forno com controle de temperatura.	46
Figura 30: Molde 1.	46
Figura 31: Molde 2.	47
Figura 32: Resinas curadas à temperatura: (a) MDI; (b) TDI.	47
Figura 33: Molde 3.	48
Figura 34: Massa resinas líquidas para compressão: (a) MDI; (b) TDI.	50
Figura 35: Mesa vibratória.	51
Figura 36: Bloco de amostras curado à temperatura ambiente. (a): MDI; (b): TDI.	51
Figura 37: Amostras para compressão. (a): MDI; (b): TDI.	52
Figura 38: TMA 7100.	53
Figura 39: Partes TMA. (a): Visor e botões UP/DOWN; (b): Forno e sonda.	54
Figura 40: Sondas TMA. (a): Expansão; (b): Penetração; (c): Cone; (d): Tração; (e): Flexão; (f): Expansão Volumétrica; (g): Tração Metálica.	56
Figura 41 : Esquema teste de compressão.	57
Figura 42: Tubo e Sonda de flexão.	58
Figura 43: Esquema teste de flexão.	59
Figura 44: Amostra MDI após teste de compressão realizado.	62
Figura 45: Gráfico compressão MDI's.	62

Figura 46: Gráfico compressão, T_g - MDI 1.....	63
Figura 47: Gráfico compressão, T_g - MDI 2.....	64
Figura 48: Gráfico compressão, T_g - MDI 3.....	64
Figura 49: Gráfico compressão, α - MDI 1.	66
Figura 50: Gráfico compressão, α - MDI 2.	66
Figura 51: Gráfico compressão, α - MDI 3.	67
Figura 52: Gráfico compressão TDI's.....	68
Figura 53: Gráfico compressão, T_g - TDI 1.....	69
Figura 54: Gráfico compressão, T_g - TDI 2.....	69
Figura 55: Gráfico compressão, T_g - TDI 3.....	70
Figura 56: Gráfico compressão, α - TDI 1.	71
Figura 57: Gráfico compressão, α - TDI 2.	72
Figura 58: Gráfico compressão, α - TDI 3.	72
Figura 59: Amostra de TDI em região constante entre as regiões de penetração. (a): TDI à 280°C; (b): TDI à 280°C no TMA.	74
Figura 60: Gráfico compressão MDI e TDI.	75
Figura 61: Gráfico flexão, T_g - MDI 1.....	76
Figura 62: Gráfico flexão, T_g - MDI 2.....	77
Figura 63: Gráfico flexão, T_g - MDI 3.....	77
Figura 64: Gráfico flexão, T_g - TDI 1.....	79
Figura 65: Gráfico flexão, T_g - TDI 2.....	79
Figura 66: Gráfico flexão, T_g - TDI 3.....	80
Figura 67: Gráfico temperatura com taxa de varredura constante – DMA.	82
Figura 68: Carga e deformação à uma taxa de aquecimento constante, amostra de MDI 1....	83
Figura 69: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - MDI 1.....	84
Figura 70: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - MDI 2.....	84
Figura 71: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - MDI 3.....	85

Figura 72: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - TDI 1.	86
Figura 73: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - TDI 2.	86
Figura 74: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - TDI 3.	87
Figura 75: Temperatura constante em 100 e 200°C fora do esperado – DMA.	88
Figura 76: Temperatura constante em 100 e 200°C – DMA.	88
Figura 77: Gráfico DMA 100°C - MDI 1.	89
Figura 78: Gráfico DMA 100°C - MDI 2.	90
Figura 79: Gráfico DMA 100°C - MDI 3.	90
Figura 80: Gráfico DMA 200°C - MDI 1.	91
Figura 81: Gráfico DMA 200°C - MDI 2.	92
Figura 82: Gráfico DMA 200°C - MDI 3.	92
Figura 83: Gráfico DMA 100°C - TDI 1.	93
Figura 84: Gráfico DMA 100°C - TDI 2.	94
Figura 85: Gráfico DMA 100°C - TDI 3.	94
Figura 86: Gráfico DMA 200°C - TDI 1.	95
Figura 87: Gráfico DMA 200°C - TDI 2.	95
Figura 88: Gráfico DMA 200°C - TDI 3.	96
Figura 89: Diferença ondas senoidais força e deformação.	97
Figura 90: Sample Length Measurement.	108
Figura 91: Conditions Editor - Sample conditions.	109
Figura 92: Conditions Editor – Method temperature.	110
Figura 93: Conditions Editor - Method SS program.	111
Figura 94: Layout TA7000 Measurement.	112
Figura 95: Conditions Editor – Method temperature Quartz.	113
Figura 96: Conditions Editor - Method SS program F sin.	114
Figura 97: Conditions Editor – Method temperature - Temperatura constante em 100°C e 200°C.	116
Figura 98: Conditions Editor – Method temperature - Temperatura constante ajustada.	117

Figura 99: Gráfico compressão, Tp - MDI 1.....	118
Figura 100: Gráfico compressão, Tp - MDI 2.....	118
Figura 101: Gráfico compressão, Tp - MDI 3.....	119
Figura 102: Gráfico compressão, Tp - TDI 1.....	119
Figura 103: Gráfico compressão, Tp - TDI 2.....	120
Figura 104: Gráfico compressão, Tp - TDI 3.....	120
Figura 105: Gráfico flexão, Tp - MDI 1.....	122
Figura 106: Gráfico flexão, Tp - MDI 2.....	122
Figura 107: Gráfico flexão, Tp - MDI 3.....	123
Figura 108: Gráfico flexão, Tp - TDI 1.....	123
Figura 109: Gráfico flexão, Tp - TDI 2.....	124
Figura 110: Gráfico flexão, Tp - TDI 3.....	124

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedade dos materiais poliméricos, [14].	8
Tabela 2: Comparação entre diferentes tipos de espumas de Poliuretano, [19].	10
Tabela 3: Força e força ajustada para <i>LOCTITE HB X 702 PURBOND</i> , adaptado de [29].	15
Tabela 4: Valor típico de temperatura de transição vítrea de adesivos, adaptado de [32].	17
Tabela 5: Especificações MDI e TDI, adaptado de [71], [72].	42
Tabela 6: Dimensões Amostras (mm).	45
Tabela 7: Dimensões Moldes	46
Tabela 8: Massa resina TDI.	49
Tabela 9: Massa resina MDI.	50
Tabela 10: Dimensões blocos resinas.	52
Tabela 11: Especificações TMA.	54
Tabela 12: Temperatura transição vítrea MDI	65
Tabela 13: Coeficiente expansão e penetração MDI	67
Tabela 14: Temperatura transição vítrea TDI.	70
Tabela 15: Coeficiente expansão TDI.	73
Tabela 16: Coeficiente Penetração TDI.	73
Tabela 17: Temperatura de transição vítrea MDI - Flexão	78
Tabela 18: Temperatura de transição vítrea TDI - Flexão.	80
Tabela 19: Temperatura de Penetração TDI - Flexão.	81
Tabela 20: Temperatura de Penetração MDI - Flexão	81
Tabela 21: Módulo de elasticidade, E - MDI.	93
Tabela 22: Módulo de elasticidade, E - TDI.	96

Tabela 23: E' e E'' para 100 e 200°C..... 98

Tabela 24: Temperatura de Penetração - Compressão 121

Nomenclatura

Letras Latinas Minúsculas

<i>cos</i>	Cosseno	-
<i>d</i>	Profundidade de penetração	[mm]
<i>f</i>	Frequência	[Hz]
<i>f</i> *	Fator de correção	-
<i>m</i>	Massa	[g]
<i>s_A</i>	Amplitude medida do deslocamento dinâmico	[m]
<i>tan</i>	Tangente	-

Letras Latinas Maiúsculas

<i>A</i>	Área	[m ²]
<i>Ag</i>	Prata	-
<i>Bi</i>	Bismuto	-
<i>CTE</i>	Coefficiente de expansão térmica	[°C ⁻¹]
<i>Cu</i>	Cobre	-
<i>D</i>	Diâmetro de uma sonda circular, com ponta plana	[mm]
<i>DMA</i>	Análise Mecânica Dinâmica	-
<i>DOP</i>	Diociltalato	-
<i>DSC</i>	Escaneamento Diferencial de Calorimetria	[W]
<i>DTA</i>	Análise Térmica Diferencial	[W]
<i>E</i>	Módulo de Elasticidade	[Pa]
<i>E'</i>	Módulo de armazenamento	[Pa]
<i>E_r</i>	Erro Relativo	[%]

EN	<i>European Standard</i>	-
ESTIG	Escola de Tecnologia e Gestão	-
F	Força	[N]
HDPE	Polietileno de Alta Densidade	-
IPDI	Diisocianato de isoforona	-
ISO	<i>International Standard Organization</i>	-
L ₀	Comprimento original ou inicial do material	[mm]
LDPE	Polietileno de Baixa Densidade	-
LERM	Laboratório de Estruturas e Resistência de Materiais	-
LVDT	Transformador diferencial variável linear	[mm]
M*	Módulo complexo	[Pa]
M'	Módulo de armazenamento	[Pa]
M''	Módulo de perda	[Pa]
MDI	Metileno difenil isocianato	-
NCO	Isocianato	-
NY	Nylon	-
PCB	Placa de circuito impresso	-
PP	Polipropileno	-
PS	Poliestireno	-
PU	Poliuretano	-
PUR	Poliuretano Rígido	-
PVC	Policloreto de Vinila	-
RCFs	Poliuretanos Funcionalizados Reativos	-
S ²	Variância	-
SBS	Estireno-butadieno-estireno-estireno	-
Sn	Estanho	-
TDI	Tolueno diisocianato	-
T _{efg}	Temperatura extrapolada do final da transição vítrea	[°C]
T _{eig}	Temperatura extrapolada de transição vítrea	[°C]
T _g	Temperatura da região de transição de vidro	[°C]
T _{g(0)}	Temperatura de transição vítrea com taxa de aquecimento zero	[°C]
T _{g(n)}	Temperatura de transição vítrea dependente da taxa	[°C]

T_p	Temperatura de penetração	[°C]
$T_{tan\delta}$	Temperatura no pico da curva do fator de perda	[°C]
TG	Termo gravimetria	[g/min]
TGA	Análise termogravimétrica	[g/min]
TM'	Temperatura no ponto de inflexão do módulo de armazenamento	[°C]
TM''	Temperatura no pico da curva do módulo de perda	[°C]
TMA	Analisador termomecânico	-
TMA/SS	Análise Termomecânica/Sonda de Expansão	[mm]
UR	Umidade relativa do ar	[%]
V	Volume	[m ³]
Zn	Zinco	-
ΔF_A	Amplitude medida da força dinâmica	N
ΔL	Varição de comprimento do material	[mm]
ΔT	Varição de temperatura	°C

Símbolos gregos

α	Coefficiente médio de expansão térmica	[°C ⁻¹]
δ	Ângulo de perda	[rad]
ε	Tensão de deformação	[Pa]
σ	Tensão	[Pa]
ρ	Densidade	[g/cm ³]

Capítulo 1: Introdução

1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

A história dos adesivos e selantes está intimamente ligada ao desenvolvimento humano. Inicialmente, o uso de adesivos limitava-se a funções de vedação de aplicação secundária, principalmente derivados de produtos naturais, como osso, pele, peixe, leite, plantas e, posteriormente, para colagem de elementos não estruturais.

No entanto, com o tempo, os adesivos à base de polímeros sintéticos foram introduzidos e estabelecidos como componentes estruturais de estruturas primárias em vários campos da engenharia, devido às suas propriedades mecânicas, versatilidade e facilidade de uso, os adesivos rapidamente se tornaram populares nos setores aeroespacial, automotivo, construção, eletrônicos e marcenaria [1]–[3].

O uso de adesivos é bastante difundido em diversas áreas e a indústria aeroespacial é uma das pioneiras dessa tecnologia, o advento de novos compostos aumentou o uso de adesivos na fabricação de aeronaves. Outros setores, como ferroviário e automobilístico, também estão utilizando essa tecnologia para construir veículos mais leves e eficientes.

Os adesivos também são frequentemente usados nas indústrias de construção, calçados e eletrônicos. Além disso, na biologia e na medicina, são estudados os processos de adesão célula-proteína, especialmente na avaliação da biocompatibilidade de materiais para próteses, órgãos artificiais e adesivos cirúrgicos. A partir disso, podemos ver que o uso de adesivos está se tornando cada vez mais uma tendência em vários campos e setores [3].

Os métodos convencionais de união, como soldagem, rebite e aparafusamento, são comumente usados para unir peças compostas individuais e enfrentam dificuldades em atender à crescente demanda devido a algumas limitações, visto que esses processos aumentam a concentração de tensão em torno dos componentes intermediários, o que pode resultar em fraqueza local na estrutura. Além disso, esses métodos também impõem um acréscimo significativo de massa à estrutura, o que pode afetar o desempenho da estrutura.

Por esses motivos, a colagem é um dos métodos de união mais comuns em estruturas compostas, pois as cargas transferidas durante a colagem são bem distribuídas em grandes interfaces, reduzindo as concentrações de tensões severas. Além disso, a adesão não implica adição considerável de massa e a resistência da união é suficientemente alta [4].

Resistência à fadiga e corrosão eletroquímica na conexão de diferentes materiais também são dificuldades dos métodos mecânicos de união, no entanto, a colagem adesiva emerge como uma alternativa eficiente e vantajosa, uma vez que proporciona boa resistência à fadiga, boa vedação e redução de vibração. Além disso, a adesão pode resolver o problema de corrosão eletroquímica na conexão de diferentes materiais, tornando-se um método de união cada vez mais popular [5].

Os adesivos estruturais são amplamente utilizados na indústria civil, aeroespacial, automotiva, e outras aplicações de engenharia, devido à sua capacidade de unir materiais com propriedades distintas e proporcionar uma distribuição uniforme de tensões. No entanto, o desempenho desses adesivos pode ser severamente afetado em ambientes de alta temperatura, que pode afetar significativamente as propriedades mecânicas dos adesivos, o que limita sua aplicação em aplicações onde as temperaturas podem atingir níveis extremos.

De fato, a influência da temperatura na resistência das juntas adesivas é um fator crucial a ser considerado no projeto dessas juntas. Além dos coeficientes de expansão térmica, as propriedades mecânicas do adesivo também podem ser significativamente afetadas pela temperatura, curva de tensão-deformação e tenacidade. Estudos que apresentam resultados experimentais de juntas adesivas com adesivos estruturais em função da temperatura geralmente mostram uma diminuição da resistência com o aumento das temperaturas [6].

Os adesivos precisam apresentar capacidades de alta temperatura para manter suas propriedades mecânicas e sua integridade estrutural na temperatura de serviço pretendida, por isso, ao projetar uma junta adesiva, é essencial avaliar a variação das propriedades mecânicas do adesivo em relação à temperatura e selecionar um adesivo adequado que possa manter uma boa resistência e durabilidade em condições térmicas extremas. Além disso, é importante levar em conta outros fatores, como a geometria da junta, as propriedades dos substratos e as condições de aplicação do adesivo [7].

A análise termomecânica de adesivos estruturais a altas temperaturas é uma área de pesquisa importante para o desenvolvimento de materiais mais resistentes e duráveis. Com a crescente demanda por materiais que possam suportar temperaturas extremas, a análise termomecânica de adesivos estruturais é fundamental para melhorar a segurança e a confiabilidade de equipamentos em uma ampla variedade de aplicações [8].

Portanto, a análise termomecânica de adesivos estruturais a altas temperaturas é de grande importância para melhorar sua capacidade de resistir a esses ambientes extremos e permite determinar a temperatura máxima que o adesivo pode suportar antes de se degradar, bem como sua capacidade de manter a resistência mecânica em ambientes de alta temperatura.

Para superar esses desafios, muitos estudos têm sido realizados para analisar o desempenho de adesivos estruturais em ambientes de alta temperatura. De acordo com [9], a análise termomecânica de adesivos estruturais pode fornecer informações valiosas sobre a resistência térmica e a estabilidade dos adesivos sob diferentes condições de temperatura e pressão.

A utilização de técnicas de análise termomecânica pode ajudar a otimizar a formulação de adesivos estruturais, permitindo o desenvolvimento de materiais mais resistentes e duráveis. Com isso, a análise termomecânica de adesivos estruturais a altas temperaturas é essencial para a melhoria contínua da qualidade dos materiais e a ampliação do seu uso em aplicações críticas, permite compreender como os adesivos reagem às condições térmicas, identificando seus pontos fortes e fracos, e fornecendo informações valiosas para a otimização da formulação dos materiais.

Além disso, a caracterização termomecânica de adesivos estruturais a altas temperaturas é fundamental para garantir a conformidade dos materiais com as normas e regulamentações aplicáveis. Os testes de resistência térmica têm padrões estabelecidos pela International Standard Organization (ISO), European Standard (EN) e são frequentemente exigidos em certificações de qualidade, como a ISO 9001, e podem ser cruciais para garantir a aceitação de produtos em mercados internacionais. Por essas razões, a caracterização termomecânica de adesivos estruturais a altas temperaturas é uma área de pesquisa vital para a melhoria contínua da qualidade e da segurança dos materiais utilizados em aplicações críticas [1].

No que diz respeito ao futuro dos adesivos, considerando que estes são compostos por materiais poliméricos, é recomendável adotar medidas que visem a sustentabilidade, tais como avaliar o impacto ambiental em todas as etapas do ciclo de vida do produto, desenvolver novos materiais poliméricos com propriedades sustentáveis, fechar o ciclo de reciclagem de plásticos, além de compreender e controlar a degradação do plástico, vale destacar que o tolueno diisocianato (TDI) e do metileno difenil isocianato (MDI) não são considerados altamente tóxicos, uma vez que não contêm formaldeído em sua composição [10].

Os resultados desta tese terão um impacto significativo na área de adesivos estruturais. Os dados gerados pelos experimentos podem ser usados para compreender melhor a resistência térmica dos adesivos estruturais e ampliar sua aplicação em ambientes de alta temperatura. Além disso, os resultados podem ser usados para o desenvolvimento de novos adesivos mais resistentes ao calor, contribuindo para avanços significativos na indústria e em outras áreas da engenharia.

1.2 OBJETIVOS PROPOSTOS

A partir da contextualização este trabalho tem como objetivo geral curar as resinas de tolueno diisocianato (TDI) e do metileno difenil isocianato (MDI), e realizar análise termomecânica submetidos a elevadas temperaturas, a fim de simular condições de temperatura semelhante à um incêndio.

Com base no objetivo geral foram delineados os objetivos específicos desta pesquisa:

1. Descrição do estado da arte e pesquisa bibliográfica sobre a utilização das ligações de adesivos estruturais, com foco na capacidade na influência da temperatura e análise termomecânica;
2. Estudar as normas sobre ensaios termomecânicos pertinentes para a realização dos ensaios, com destaque para as normas ISO 11359 e 6721;
3. Planejar e realizar a fabricação das amostras, com a cura das resinas e seu corte em dimensões adequadas aos testes;
4. Realizar ensaios termomecânicos e dinâmico, num analisador termomecânico (TMA), dos diferentes adesivos estruturais para estudo do comportamento em função da temperatura;
5. Analisar os dados experimentais, por meio de gráficos para a visualização do comportamento da amostra e obtenção de suas propriedades;
6. Comparar os resultados obtidos entre as resinas.

1.3 CONTEÚDO E ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos, na qual:

O capítulo um apresenta uma introdução ao tema deste trabalho, seguida do contexto e motivação para o desenvolvimento da pesquisa, além dos objetivos propostos e organização da tese.

O capítulo dois apresenta o estado da arte sobre os principais tópicos relacionados a adesivos estruturais, além de caracterização termomecânica à altas temperaturas.

O capítulo três apresenta os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento experimental desta pesquisa, desde a cura dos adesivos à sua análise.

O capítulo quatro apresenta os resultados e discussões. Nele, todos os resultados da análise térmica são apresentados, analisados e comparados.

O capítulo cinco realiza o fechamento e conclusão desta tese, além apresentar propostas para trabalhos futuros.

Por último estão apresentados as referências e os anexos desta pesquisa.

Capítulo 2: Estado da Arte

2.1 ADESIVOS

A norma europeia EN923 (Adesivos - Termos e definições), define termos relacionados a adesivos e indústria de adesivos, a definição de adesivo é “substância não metálica capaz de unir materiais por adesão de superfície (adesão), e a ligação possuindo força interna adequada (coesão)” [11].

O adesivo é uma substância aderente, ou seja, tem a capacidade de reter outras matérias em sua superfície [12], e podendo garantir uma certa força adesiva sem danificar a estrutura [13].

Adesivos são comumente feitos de materiais sintéticos, em vez de produtos orgânicos naturais. Antes do avanço da química sintética na década de 1920, adesivos eram feitos de materiais naturais (como amido, gelatina, caseína). A produção de adesivos sintéticos começou a dominar após o desenvolvimento bem-sucedido dos adesivos fenólicos. O uso de resinas epóxi também foi importante para o progresso dos adesivos sintéticos.

Na indústria de construção mecânica, há interesse na utilização de adesivos à base de resinas e borrachas sintéticas, especialmente em comparação com adesivos semi-orgânicos e inorgânicos usados para altas temperaturas (acima de 300°C) [14].

Adesivos industriais são colas especiais utilizadas para fixação de componentes em indústrias. Eles possuem propriedades químicas e mecânicas que os tornam ideais para uso em ambientes industriais, como altas temperaturas, umidade e de vibração. Alguns tipos de adesivos industriais incluem silicone, epóxi, borracha sintética e poliuretano. Eles são amplamente utilizados na produção de veículos, eletrônicos, brinquedos, móveis e outros produtos. A vantagem de se utilizar adesivos industriais é a economia de tempo e recursos na produção, além de serem mais resistentes que outros métodos de fixação, como parafusos e soldas [3], [4].

Adesivos em construção mecânica são feitos de polímeros, que são cadeias longas de átomos ligados por ligações covalentes [14].

2.1.1 CLASSIFICAÇÕES

Adesivos podem ser classificados por sua natureza, estrutura molecular, composição química, modo de apresentação e aplicação, endurecimento e custo. Eles também podem ser categorizados de acordo com o tipo de superfície onde são aplicados. Uma classificação baseada nas propriedades intrínsecas dos materiais poliméricos inclui:

- **Resinas termoplásticas:** incluindo acrílicas, celulósicas, vinílicas, poliamidas, etc.
- **Resinas termoendurecíveis:** como fenólicas, epóxi, poliéster, poliamida, etc.
- **Elastômeros:** incluindo poliuretanos, nitrilos, policloroprenos, silicones, etc.

As resinas termoplásticas são polímeros que podem ser moldadas e remoldadas com o uso de calor. Elas podem ser divididas em dois grupos: cristalinos, que cristalizam ao arrefecer, e amorfos, que não cristalizam ao arrefecer. No entanto, as resinas termoplásticas normalmente são semicristalinas e não cristalizam completamente quando arrefecidas [14].

As resinas termoendurecíveis são polímeros altamente reticulados que são rígidos após a polimerização. Eles possuem uma rede molecular densa e tridimensional e são degradadas ao invés de serem fundidas com o uso de calor excessivo.

Os elastômeros podem ser tanto termoendurecíveis quanto termoplásticos dependendo da sua composição. Eles têm propriedades elastoméricas e podem ser estendidos sob altas forças, recuperando rapidamente suas dimensões iniciais quando a força é removida. Isso é devido à sua estrutura molecular ligeiramente reticulada, que permite o deslizamento das moléculas umas em relação às outras. A reticulação impede o fluxo permanente de deslizamento e garante que as moléculas retornem a sua posição inicial quando a força é removida. Quando submetidos a calor excessivo, os elastômeros são degradados devido à presença de reticulastes [14], [15].

A Tabela 1 qualifica as propriedades dos materiais poliméricos.

Tabela 1: Propriedade dos materiais poliméricos, [14].

MATERIAL	PROPRIEDADES			
	Flexibilidade (Resiliência)	Resistência Mecânica	Resistência Termica	Resistência a agentes Químicos
Resinas Termoendurecíveis	má	boa	boa	boa
Resinas Termoplásticas	média	medíocre	medíocre	boa
Elastômeros	muito boa	má	variável	medíocre

A mudança no comportamento dos adesivos (polímeros) devido à temperatura é causada por sua estrutura molecular, afetando a capacidade de movimento das cadeias de moléculas e, portanto, suas propriedades físicas, [3], [6], [14].

A separação dos adesivos utilizados na indústria de construção mecânica em dois grupos é necessária devido às suas propriedades e aplicações:

- **Adesivos estruturais:** Esses adesivos são parte integrante da estrutura e são fabricados com base em resinas termoendurecíveis e elastômeros.
- **Adesivos não estruturais:** Este grupo abrange adesivos que não são adequados para uso estrutural devido às suas propriedades e características. Eles são usados na indústria mecânica da construção para outros tipos de solicitações e alguns podem aguentar cargas de tensão relativamente baixas. Incluem-se neste grupo adesivos inorgânicos, especialmente projetados para aplicações que precisam suportar temperaturas acima de 300°C.

2.2 ADESIVOS ESTRUTURAIS

A noção de adesivo estrutural surgiu na indústria de construção mecânica para suportar a transmissão de esforços de grandeza como nas ligações soldadas, rebatadas ou aparafusadas. Esses adesivos são parte integrante da estrutura e são fabricados com base em resinas termoendurecíveis e elastômeros. Algumas das famílias de adesivos estruturais incluem fenólicos, acrílicos, de poliuretano, de poliamida e epóxis. Dos adesivos estruturais, os mais comuns são os adesivos fenólicos, incluindo epóxis-fenólicos e fenólicos-nitrilos, sendo os adesivos epóxis modificados os de melhor desempenho, seguidos dos acrílicos modificados [14].

A seleção de um adesivo estrutural deve seguir os seguintes parâmetros, química adesiva; estrutura adesiva; modo e tipo de cura; compatibilidade com o substrato; pré-tratamento de superfície; função conjunta e ambiente operacional; projeto conjunto; demandas de fabricação; controle de qualidade; teste e avaliação; requisitos de ciclo de vida e estética.

O processo de cura é muito importante para a escolha do adesivo a ser utilizado, dependendo da situação necessita-se de uma cura mais rápida ou mais lenta. No caso de cura mais lenta um exemplo é superfícies grandes, no qual uma cura rápida iria gelificar o adesivo antes do termino de sua aplicação, e no caso de curas rápidas elas podem ser realizadas por controle de temperatura, radiação e pressão por exemplo. Em uma cura térmica por exemplo a alta temperatura pode exceder o limite dos materiais e provocar distorções, derretimento ou degradação.

Adesivos estruturais são compostos por seis composições químicas principais, sendo elas epóxi, poliuretano, acrílico temperado, acrílico anaeróbico, ciano acrilato e silicone. Os adesivos de poliuretano, também chamados de PU ou PUR são capazes de aderir uma grande quantidade de materiais, com juntas fortes e resistentes ao impacto.

A colagem de um adesivo estrutural é uma ligação que constrói uma estrutura complexa de diferentes peças para que cumpram uma determinada função em uma vida útil. Estes adesivos devem possuir uma fase líquida para aumentar sua adesão, e desta forma estruturas adesivas são sistemas de dois componentes (2C). Em especial os adesivos de poliuretano são considerados versáteis, sendo ajustados para diferentes propriedades mecânicas, desde elásticos a rígidos [16].

2.2.1 PRÉ POLIMERO DE POLIURETANO

Os adesivos de poliuretano são distintos dos outros adesivos devido às suas baixas resistências ao corte e à tração. Porém, apresentam boa resistência ao arrancamento, a choques e vibrações, comportam-se bem em temperaturas baixas e em condições adversas, e possuem boas características de aderência em superfícies metálicas. Eles têm uma resistência ao rompimento por corte de cerca de 20 MPa, diferenciando-se dos adesivos sintéticos de borracha por serem adequados para aplicações estruturais. São fornecidos geralmente como dois componentes, e sua cura lenta acontece a temperatura ambiente, levando de 24 horas ou mais [14].

Os poliuretanos são normalmente formados pela reação de um diisocianato com um polioli e são industrialmente importantes em diversos materiais como espumas, elastômeros, buchas, adesivos, revestimentos de superfície e fibras sintéticas [17], [18].

Desde 1937 ocorreu a descoberta de polímeros de poliuretano, a partir da reação de isocianatos com glicóis, contudo espumas de alta resiliência em 1964, utilizando-se de uma mistura de polióis poliéster com de alta reatividade, com hidroxilas primárias em seus terminais, com TDI e MDI polimérico [19], e por sua vez estes pré-polímeros são obtidos a partir da reação de polióis com isocianatos de baixo peso molecular [20]

As espumas flexíveis também podem ser classificadas de acordo com suas propriedades, sendo elas convencionais, de alta resiliência, semiflexível e pele integral como exemplificado na Tabela 2, na qual a coluna dos isocianatos nos traz devidas aplicações para MDI e TDI.

Tabela 2: Comparação entre diferentes tipos de espumas de Poliuretano, [19].

TIPO	DESCRIÇÃO	POLIOL	ISOCIANATO	AGENTE DE EXPANSÃO	CATALISADOR	SURFAC TANTE	COMENTÁRIOS
Conven- cional	Colchões e estofados. Densidade 14-50 kg/m ³	Trióis, PM 3000-4000 n°. OH = 40-56	TDI	Água/ agente de expansão auxiliar	Aminas/ octoato de estanho	Silicone	Bloco e moldadas (curada a quente)
Alta resiliên- cia (HR)	Alto suporte de carga. Densidade 25-60 kg/m ³ Mais macia que a convencional de mesma densidade	Trióis (PM 4500-6000, 70% de OH prim. n° OH = 28-38, mais agente lig. cruzada ou polioli polimérico	TDI/MDI cru TDI cru TDI modif. MDI modif. TDI puro	Água/ agente de expansão auxiliar	Aminas Aminas + octoato de Sn	Nenhum ou silicone fraco silicone especial	Bloco e moldadas (curada a frio) Melhor suporte de carga
Semi- flexível	HR – menor flexibilidade. Densidade 40-80 kg/m ³	Como HR	MDI cru	Água/ agente de expansão auxiliar	Aminas	Nenhum	Moldada/ revestida com ABS/PVC.
Pele Integral	Semi-flexível, com pele do próprio PU. Densidade 100-700 kg/m ³	Trióis (PM 4500-6000) 70% de OH prim., mais agente de lig. cruzada diol/triol	MDI cru ou MDI líquido puro	Água/ agente auxiliar de expansão	Aminas	Nenhum	Moldada, componentes de carro, descansa braços, volantes etc..

Entre os isocianatos mais consumidos estão o tolueno diisocianato (TDI) e do metileno difenil isocianato (MDI) com cerca de 95% dos casos. As espumas flexíveis de alta resiliência usam frequentemente mistura de TDI 80/20 e MDI cru, e por sua vez na fabricação das espumas flexíveis moldadas o difenil metano diisocianato (MDI) é o isocianato utilizado [19].

Thermogravimetric analysis (TGA), análise termogravimétrica que mede as variações da massa através da decomposição, e *Differential scanning calorimetry (DSC)* experimentos de calorimetria de varredura diferencial, compõem parte do estudo [21], para poliuretanos de xileno e TDI. Os dados de TGA e DSC indicaram que o poliuretano de xileno, contendo TDI,

exibe maior estabilidade térmica em relação ao xileno, esta maior estabilidade térmica é provavelmente causada pela ligação de uretano mais estável e aumento de peso molecular.

Os pré-polímeros de poliuretano à base de TDI são mais flexíveis do que os poliuretanos à base de MDI [22], [23]. Desta forma MDI são considerados duros, TDI + MDI intermediários e TDI flexível, o fato de que o MDI apresenta maior rigidez e o TDI está associado a matérias flexíveis, maior capacidade de se estenderem sem ruptura, se deve ao número de anéis aromáticos presente no isocianato. Por sua vez os pré-polímeros baseados em MDI a estrutura reticulada é mais densa pois sua mobilidade molecular nas cadeias é reduzida, por meio de ligação de hidrogênio intramolecular e devido a um maior conteúdo de segmentos duros, composto por grupos terminais de poliuretanos NCO e extensor de cadeia [20], [23].

Este tipo de resinas são os mais utilizados com aglomerados, uma vez que fornecem flexibilidade e elasticidade devidos à natureza química do polioliol e isocianato iniciais [20] e também dão ao aglomerado a coesão elevada necessária e impermeabilidade e assegura as propriedades físicas e mecânicas finais das rolhas do aglomerado, além de ser compatíveis com alimentos e bebidas [22], [23].

Usar diisocianatos (MDI) como agentes de cura para resinas de lignina-fenol-formaldeído do tipo Novolac foi considerado como a melhor opção em [24], no qual a lignina e o MDI foram misturados e expostos a 80°C por uma hora. No estudo foi constatado por uma análise reológica que a cura com MDI tem um tempo de gelificação menor, e por uma análise calorimétrica que esta reação produz uma quantidade notável de calor.

2.3 PROCESSO DE CURA

O estudo realizado em [25] consiste na síntese de poliuretano (PU) em microcápsulas através do processo de polimerização em emulsão in situ, além de sua caracterização e aplicação. As microcápsulas são compostas por um invólucro de difenil metano (MDI), e um agente principal, autocura, de diisocianato de tolueno (TDI) e diisocianato de isoforona (IPDI). No procedimento a temperatura de cura dos diisocianatos foi observada por uma análise DSC, conforme Figura 1, na qual para o MDI foi realizado elevando-se uma a temperatura para 150°C, enquanto para o TDI e IPDI a temperatura final foi de 220°C.

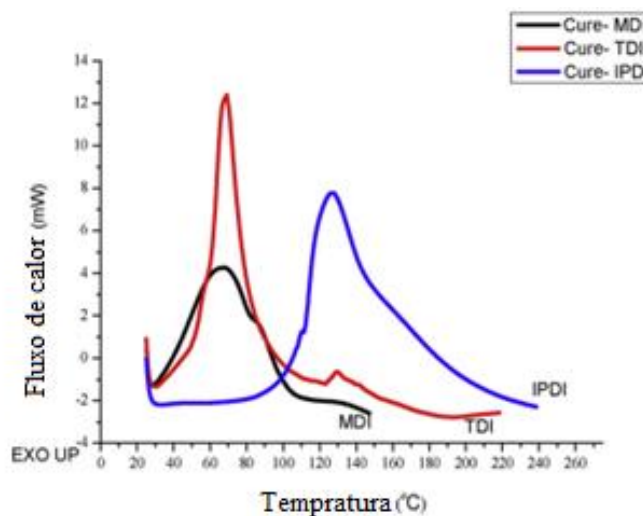


Figura 1: Curva térmica DSC - processo de cura MDI, TDI e IPDI, adaptado de [25].

A temperatura mais baixa do MDI indica sua maior reatividade, assim como seu menor pico de fluxo de calor.

Também para a preparação e caracterização de microcápsulas, contendo de nano-SiO₂, parafina e cera PE foi realizado em [26] para realizar autocura de materiais cimentícios. TDI foi utilizado como núcleo das microcápsulas pois tem uma reatividade química muito forte, podendo reagir com a humidade do ar. A resistência compressiva do material é restaurada em um período de 7 dias, tempo necessário para que o TDI liberado reaja com a humidade das microfissuras e complete o processo de cura.

Com o objetivo de obter poliuretanos funcionalizados com acrilatos sem nenhum consumo de energia, em [27] foi feita uma cura em temperatura ambiente, para isso os poliuretanos foram secos a 110°C por cerca de 3 horas para que depois serem agitados a fim de realizar a mistura e colocados em uma capela sob condições aeróbicas à temperatura ambiente. Durante o mesmo período, o tempo de gel, é o tempo em que o sistema de cura se torna tão viscoso que não pode mais ser operado, e o tempo sem aderência foram registrados.

O estudo [22] analisou o efeito do teor de humidade na cinética de cura do aglomerado de cortiça, e para isso utilizou o pré-polímero de TDI fornecido pela Flexpur, o qual deveria ser utilizado de forma seca. Para a secagem do adesivo foram expostos a uma temperatura de 120°C durante 45 minutos aproximadamente. O estudo [23] também utilizou pré-polímeros da Flexpur, contudo além do uso do diisocianato de tolueno (TDI) também foi utilizado diisocianato de metileno (MDI) para adequar as propriedades mecânicas em aglomerado de cortiça, onde o processo de cura polimérica foi acelerado sob condições de 140°C durante o

período de 2 horas, os testes foram repetidos 3 vezes para cada tipo diferente de testes, de modo a realizar uma triplicata nas caracterizações.

O processo de cura em [28] ocorreu a uma temperatura entre 100 e 150°C com um período variando entre 1 e 20 horas para garantir uma fase de cura, neste estudo se determinou propriedades termo elásticas de aglomerados à base de cortiça.

A influência do adesivo e do tamanho das partículas de cortiça nas propriedades mecânicas de rolhas de aglomerado de cortiça para vinho e espumantes é analisado em [20], neste estudo a cura com TDI ocorre a 120° de 45 à 65 minutos, e também foram estudado as características apenas dos adesivos separado da cortiça, e para a sua cura as amostras de adesivos foram deixadas à temperatura ambiente, cerca de 25°C e umidade relativa de 50%, por pelo menos uma semana para obter amostras sem a formação de bolhas.

Desta forma a utilização de temperatura serve como um catalizador na cura dos pré-polímeros [22], [23].

2.4 EFEITO ALTAS TEMPERATURAS

O experimento realizado em [29] caracterizou a resistência de cisalhamento a altas temperaturas de adesivos em um bloco de madeira com fenda, uma chapa de aço com furos e um termopar, conforme a Figura 2. Utilizou-se adesivo de poliuretano, *LOCTITE HB X 702 PURBOND*, com uma densidade de 1,1 g/cm³. Após a montagem do corpo de prova foram submetidos ao tempo de colagem de 72 horas à temperatura ambiente e as amostras foram divididas em grupos de temperatura 20, 60, 80 100 graus Celsius. Foram levadas ao forno com uma temperatura de aproximadamente 105°C estabilizada por 10 minutos até atingirem sua temperatura, e posteriormente levadas rapidamente ao teste.

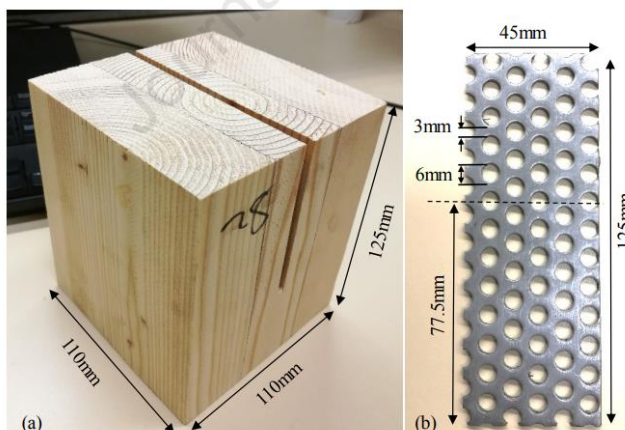


Figura 2: Bloco de madeira com fenda e chapa de aço, [29].

Observou-se que a densidade das amostras influencia no tempo para que se atinja determinada temperatura, como mostra a Figura 3, amostras com menor densidade atingem com maior velocidade altas temperaturas [29].

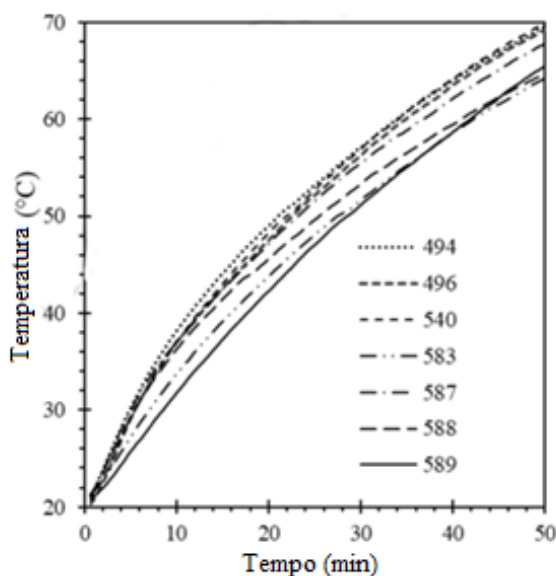


Figura 3: Densidade da amostra ao longo do tempo sob influência de temperatura, adaptado de [29].

Além disso a carga máxima de cisalhamento foi a mesma carga atingida na ruptura no adesivo, e a resistência ao cisalhamento diminuiu entre 20°C e 75°C, e constante de 75°C à 100°C. Adesivos a base de PUR são afetados pela temperatura, com a temperatura acima dos 100°C a resistência de cisalhamento sendo apenas 40% da resistência em temperatura ambiente.

A Tabela 3 e a Figura 4 indicam a queda da força de resistência conforme o aumento da temperatura, e na tabela 1 mostra os valores de força ajustada, no qual desconsidera os furos na

placa de aço, e conseqüentemente as espumas formadas pelo adesivo nessas regiões e que possuem uma baixa resistência, assim aumentando a resistência cisalhamento final [29].

Tabela 3: Força e força ajustada para *LOCTITE HB X 702 PURBOND*, adaptado de [29].

Temperatura [°C]	Força [kPa]	Força ajustada [kPa]
20	336	672
60	198	396
80	158	316
100	161	322

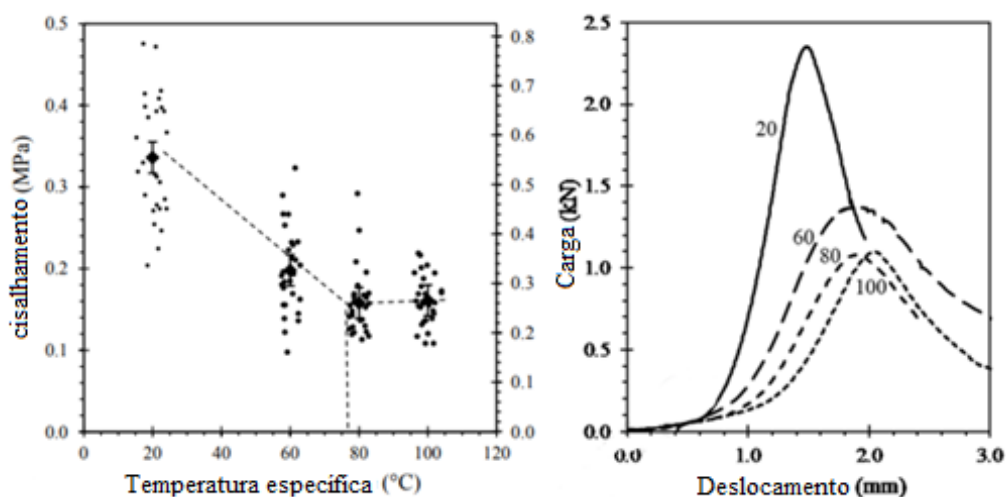


Figura 4: Gráficos de tensão por temperatura e força por deslocamento para *LOCTITE HB X 702 PURBOND*, adaptado de [29].

Um experimento realizado com 3 diferentes adesivos para madeira de acetato de polivinila, de dispersão aquosa (*Rakoll*), a base de resina sintética em dispersão aquosa (*Titebond*) e com componentes que impedem a penetração de água (*Rhenocoll*), foi realizado em [30], com objetivo de determinar a influência da temperatura em juntas coladas depois de submetidas a altas temperaturas.

O teste realizado foi de tração até se obter a ruptura, em diferentes intervalos de temperatura, sendo 20°C, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C e 140°C, sendo expostos a esta temperatura por uma hora, e para cada temperatura dividiu-se em mais dois subgrupos, sendo o corpo de prova testado sob tração imediatamente após atingir a temperatura de teste, e outro armazenado à temperatura ambiente por 7 dias.

Figura 5 mostra o resultado para os 3 diferentes adesivos testados, em (a), imediatamente após serem submetidos ao aquecimento, e obtendo resultados semelhantes aos 3, com uma

redução na força com o aumento da temperatura, e se estabilizando em aproximadamente 4MPa, e em (b) por sua vez retrata o resultado para os 3 diferentes adesivos testados após 7 dias de resfriamento em temperatura ambiente, e observa-se que após o resfriamento as juntas apresentam uma maior resistência se comparadas aos testes realizados após o aquecimento, se estabilizando em acima 10MPa, pois com o aumento de temperatura as macromoléculas conseguem se organizar melhor e após o resfriamento acabam apresentando maior resistência [30].

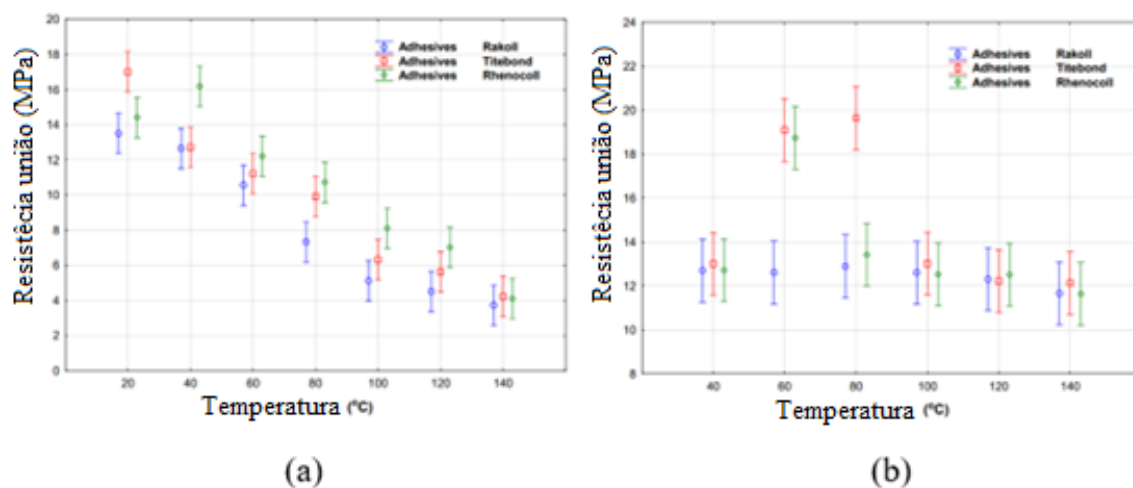


Figura 5: Tensão X Temperatura para acetato de polivinila, adaptado de [30].

Devido à temperatura afetar diretamente o desempenho de materiais e estruturas adesivas, o estudo em [31] realizou testes de tração quase estática e teste de fadiga acoplado com temperatura e carga, com um intervalo de temperatura que variou entre -40°C , -10°C , 20°C , 50°C e 80°C , para um adesivo de poliuretano, Sikaflex®-265. As amostras ficaram durante 4 horas na câmara para assegurar sua temperatura.

No teste quase estático concluiu-se que com o aumento da temperatura a carga de falha e o deslocamento de falha diminuem gradualmente, sendo uma redução de 76,88% e 57,36% respectivamente quando comparado aos extremos de temperatura adotados nos experimentos, -40°C e 80°C . No teste de fadiga para a mesma carga a temperatura aumenta com o aumento da frequência, e para a mesma frequência a temperatura aumenta com o aumento da carga.

O aumento da temperatura diminui a força de ligação intramolecular média no polímero e o desempenho da fadiga nas articulações, visto que o polímero corrente começa a se mover e as propriedades do adesivo se alteram de alta tenacidade para alta elasticidade [31].

Para uma aplicação térmica extrema de adesivos sua estabilidade química é de grande importância, e o Valor da transição de vidro (T_g) dos adesivos é outra propriedade extremamente importante, visto que temperaturas acima da T_g há alta flexibilidade, porém baixa

resistência mecânica e diminuição do módulo de elasticidade, já para temperaturas abaixo ocorre o oposto, alto módulo de resistência e baixa ductilidade [32]. Tabela 4 traz valores de T_g para alguns adesivos.

Tabela 4: Valor típico de temperatura de transição vítrea de adesivos, adaptado de [32].

Adesivo	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Epóxis	
Epóxi temperado	50 – 150
Epóxi fenólico	200
Epóxi nylon	50
Epóxi polissulfeto	50
Fenólicos	
Fenólico de nitrilo	120
Fenólico de vinil	70
Fenólico de neoprene	70
Adesivos para altas temperaturas	
Bismaleimida	210 – 280
Poliimida	340 – 430
Poliuretanos rígidos	20 – 50
Cianoacrilatos	120
Acrílicos modificados	80

Análises sob o efeito da temperatura em propriedades mecânicas em juntas de liga polímero e alumínio, reforçadas com basalto na indústria automotiva foram realizadas em [33]. Constatou com os resultados que com o aumento da temperatura o módulo de elasticidade e a resistência à tração diminuem, e sua deformação aumenta. Quanto mais próximo de T_g a temperatura estiver, mais evidente será as mudanças.

Adesivos de poliuretano são sensíveis à temperatura quanto as suas propriedades, como por exemplo seus diferentes desempenhos à fadiga em diferentes temperaturas [34].

Em [25] foram realizados teste de TGA com o objetivo de determinar a temperatura máxima de degradação do material, conforme Figura 6, no qual observa-se que microcápsulas contendo TDI como agente central a degradação foi maior, e maior estabilidade nos invólucros de MDI.

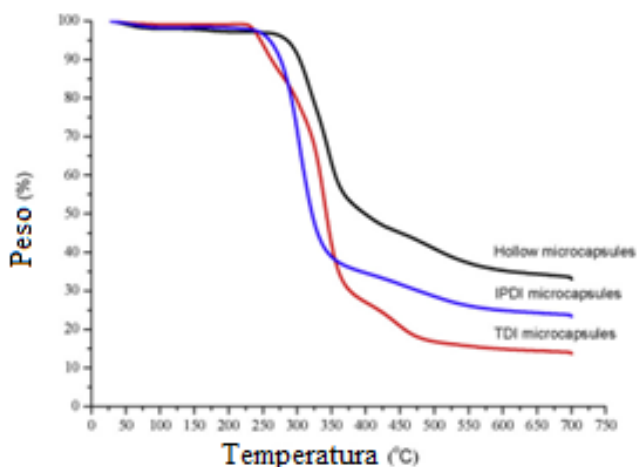


Figura 6: Peso X Temperatura para microcápsulas de TDI e IPDI, adaptado de [25].

2.5 ANÁLISE TERMOMECÂNICA

Análise térmica é definida como “o estudo da relação entre uma propriedade de amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada” [35].

Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade da amostra, variações no comprimento de uma, é monitorada contra o tempo ou temperatura, com a temperatura da amostra programada em uma atmosfera especificada. No entanto, as propriedades da amostra, como qualidade, composição e estrutura, podem afetar o resultado da análise [36], [37].

A análise térmica é muito importante no setor industrial com base em produtos químicos, orgânicos e inorgânicos, normalmente usada para medir perda de peso, fluxo de calor e alteração das propriedades mecânicas em função da temperatura. Dentre elas há a análise termomecânica (TMA), um procedimento em que a amostra passa por mudanças sob uma carga constante com o passar do tempo e diferentes temperaturas [38];[39]. Por causa da sensibilidade do TMA moderno, é frequentemente usado para medir T_g que são difíceis de obter por escaneamento diferencial de calorimetria (DSC) [40].

A análise térmica pode ser de diferentes técnicas para diferentes tipos de propriedades, entre elas temos o DSC, TG, TMA e DTA.

DSC é utilizada principalmente para medir a fusão, transição vítrea, cristalização, reações químicas, histórico térmico e capacidade térmica específica. Embora seja possível medir sublimação, evaporação e decomposição térmica, esta técnica é menos comum devido aos problemas com mudança de massa e corrosão do sensor pelos gases resultantes da decomposição.

Termo gravimetria (TG) mede as variações de massa através da evaporação, desidratação, decomposição e reação de oxidação. Quando combinada com a Análise Térmica Diferencial (DTA), a TG permite a medição simultânea dos fenômenos exotérmicos e endotérmicos a partir do DTA.

TMA é uma técnica utilizada para medir as alterações físicas causadas pela deformação, tais como a expansão térmica, retração térmica, transição vítrea e reação de cura. No entanto, há a possibilidade de a amostra aderir à sonda durante o processo de derretimento, o que pode afetar a medição da cristalização.

Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é uma técnica utilizada para medir as propriedades mecânicas de materiais ao longo do tempo. É usado para medir mudanças no comportamento mecânico, como relaxamento, cristalização, reação de cura e derretimento [36]

Considera-se que o TMA tenha surgido a partir de testes de penetração e dureza em polímeros, em 1948, estes testes registravam alterações causadas por variações no volume da amostra, e que posteriormente se transformou em uma importante ferramenta em análises laboratoriais [40].

O TMA é “Uma técnica em que a deformação da amostra é medida sob carga constante” [35]. É monitorada contra o tempo ou temperatura enquanto a temperatura da amostra, em uma atmosfera especificada, é programada. A tensão pode ser de compressão, tração, flexão ou torção [41].

Desta forma com a aplicação de uma tensão mecânica constante, o coeficiente de expansão térmica pode ser determinado através de mudanças em suas propriedades através do monitoramento da temperatura e/ou tempo [39].

O TMA tem muitas vantagens, como a ausência de requisitos de geometria precisa da amostra. Além disso, é possível trabalhar com amostras menores (menos de 20mm) e o instrumento é fácil de operar, resultando em medições mais rápidas [42].

O aumento da temperatura no ambiente e conseqüentemente o aquecimento do material provoca mudanças dimensionais como consequência do relaxamento destas tensões, muitos materiais irão deformar-se sob a tensão aplicada a uma determinada temperatura que é muitas vezes ligado ao material que derrete ou que passa por uma transição de vidro-borracha.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é corresponde a expansão do volume livre e vista como uma curva entre os coeficientes de expansão térmica conforme a Figura 7 [40].

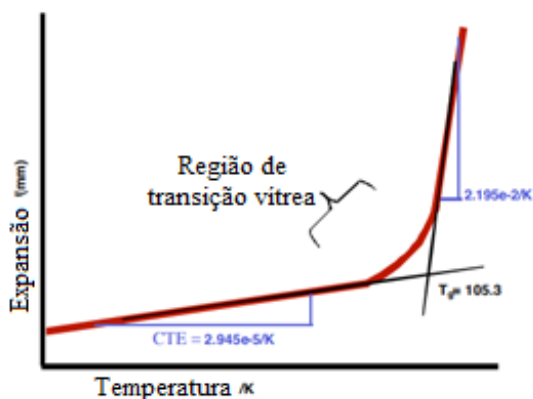


Figura 7: Região de transição vítrea, adaptado de [40].

O maquinário para a realização de uma análise termomecânica (TMA) é composto por um micrômetro muito sensível que analisa a mudança dimensional do corpo em função da temperatura sob uma força mecânica aplicada. Na base do instrumento contém um dissipador de calor, forno com controle de temperatura, e um termopar, responsável por medir a temperatura na amostra. A Figura 8 mostra o esquema de uma TMA, esta análise permite uma alta precisão para medição de volume, devido à absorção ou liberação de calor relacionados a essa mudança [38].

A base para segurar as amostras assim como as sondas tem geralmente como material quartzo, devido ao seu coeficiente de expansão térmica (CTE) baixo, podendo serem feitas também de metal ou cerâmica [40].

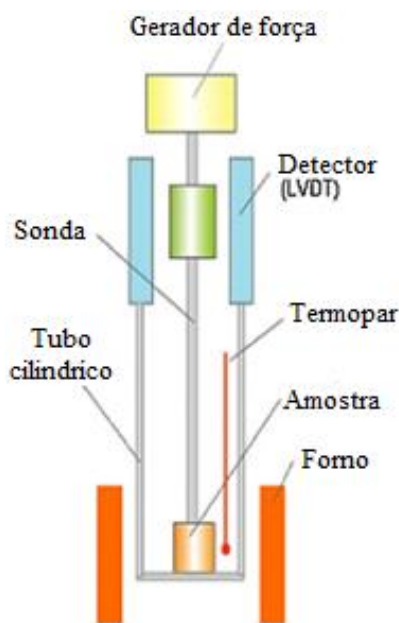


Figura 8: Esquema TMA, adaptado de [38].

Para a realização do experimento a amostra é inserida no forno tocado pela sonda, provido do termopar, gerador de força e um transformador diferencial variável linear (LVDT), para medir o comprimento variável. As deformações derivadas das mudanças de temperatura, como expansão térmica e amolecimento são medidos pelo deslocamento da sonda pelo medidor de comprimento [38].

Distintos testes podem ser realizados em um TMA, sendo semelhantes aos utilizados em testes mecânicos convencionais [43]. A Figura 9, nos traz os testes mais comuns, entre eles podemos realizar expansão, compressão, flexão, tração, penetração, e expansão volumétrica [39] , [43] e a Figura 10 mostra exemplos de representações gráficas dos testes de expansão, penetração e flexão, com a variação do deslocamento da sonda com o aumento da temperatura [43].

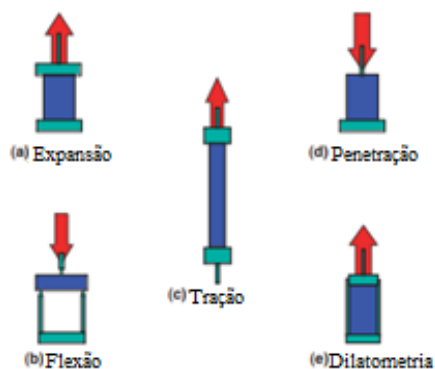


Figura 9: Geometria testes TMA, adaptado de [43].

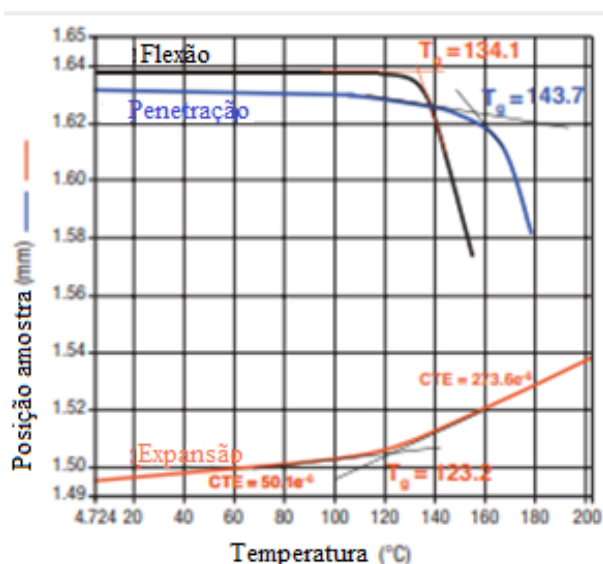


Figura 10: T_g em Flexão, penetração e expansão, adaptado de [43].

Vários tipos de sonda podem ser utilizados, de acordo com a finalidade, como visto na Figura 9, para expansão, compressão, penetração, tração, flexão. Diferentes tipos de sondas e possuem suas propriedades de medição, [43], assim como:

- Sonda de Expansão/Compressão: É utilizada para a medição da deformação pela expansão térmica e a transição da amostra sob a força comprimida é aplicada.
- Sonda de Penetração: É utilizada para a medição da temperatura de amolecimento.
- Sonda de Tração: É utilizada para a medição da expansão térmica e da retração térmica da amostra, como o filme e a fibra.

Os materiais das sondas são vidro de quartzo, alumina e metais. A escolha depende da faixa de temperatura e/ou da finalidade da medição.

A análise termomecânica traz processos altamente sensíveis e confiáveis, e sua curva de expansão térmica ou gráfico TMA pode ser usado para investigar a Temperatura vítrea, à medida que muda de um estado vítreo para um amolecimento, medir diferentes propriedades, incluindo o módulo de compressão, temperatura de amolecimento, encolhimento, cristalização, CTE, módulo de tração, expansão térmica, temperatura de transição de fase cristalina, temperaturas de transição cristalina para amorfa, empenamento, fluência e relaxamento de tensão sob carga, medindo a mudança dimensional do material. Dessa maneira o instrumento TMA mede de forma fácil, explícita e rápida o fluxo de calor, perda de peso e propriedades mecânicas, além de avaliar propriedades intrínsecas do material, como deslocamento da amostra [38].

Uma análise termomecânica em fármacos pode verificar a posição de diferentes locais consecutivamente e utilizados para "mapear" o amolecimento ou comportamento de derretimento de um espécime com alta resolução espacial, conforme a Figura 11 que traz uma representação gráfica da variação da posição com a diferença de temperatura [39], sendo de grande semelhança à Figura 6 e Figura 10.

Outra forma de representação gráfica para casos de TMA é com a variação do comprimento e temperatura ao longo do tempo.

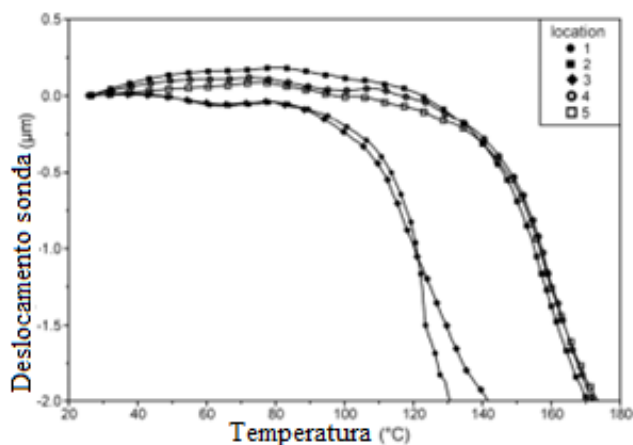


Figura 11: Gráfico Deslocamento X Temperatura em fármacos, adaptado de [39].

A Figura 12 abaixo traz a representação de um teste de penetração [44], onde é indicado a temperatura de amolecimento do material.

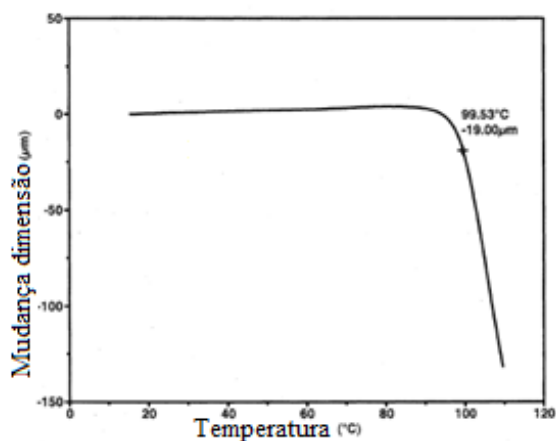


Figura 12: Gráfico teste penetração, adaptado de [44].

Em [27] o comportamento dinâmico de poliuretanos funcionalizados (RCFs) foi investigado por uma análise dinâmica (DMA), como mostrado na Figura 13. Temperatura de transição do vidro (T_g) de RCFs é definido como o pico de relaxamento do fator de perda ($\text{Tan}\delta$), que são determinados principalmente pela densidade de reticulação e estruturas, em comparação com sistemas baseados em poliéster glicóis (RCF1 e RCF2), sistemas baseados em poliéster glicóis (RCF3 e RCF4) têm valores de T_g mais altos, isso pode ser explicado pelo fato de que as ligações éster são mais rígidas do que as ligações de éter.

Módulo de armazenamento (E') é frequentemente usado para caracterizar a rigidez de polímeros reticulados e suas curvas mostram uma tendência de declínio durante o processo de transição vítrea, desta forma sistemas baseados em poliéster glicóis (RCF3 e RCF4 tem E' mais

elevados do que de sistemas à base de poliéster e glicóis (RCF1 e RCF2), indicando a maior rigidez de RCF3 e RCF4, pois éster têm ligações mais fortes interações intermoleculares do que as ligações éter, o que resulta em maior rigidez.

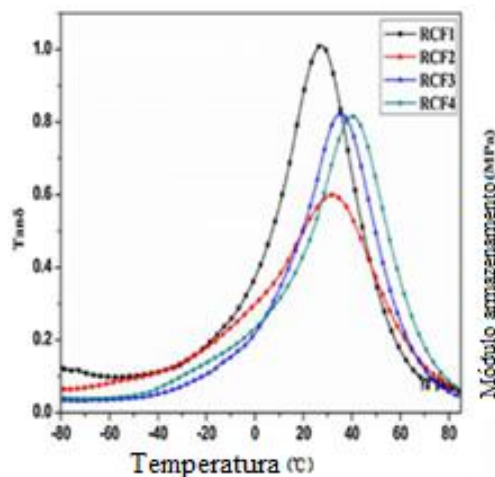


Figura 13: Tan δ X Temperatura - RCF, adaptado de [27].

2.5.1 ENSAIOS MECÂNICOS

Os testes mecânicos são ensaios físicos realizados em materiais ou componentes para avaliar suas propriedades mecânicas. Eles são usados para avaliar a qualidade, a resistência e a durabilidade de um material. Ele é amplamente utilizado nas indústrias aeroespacial, automotiva e de construção, entre outras. Os engenheiros e fabricantes podem avaliar o desempenho dos materiais antes de serem utilizados em aplicações práticas, simulando vários tipos de condições de carga e estresse que os materiais podem enfrentar em situações reais.

Testes mecânicos como tração, compressão, flexão, torsão e impacto estão disponíveis, cada tipo de teste é feito para medir uma variedade de propriedades mecânicas, como força, resistência à deformação e elasticidade. Além disso, os testes podem ser realizados em uma variedade de condições ambientais e temperaturas para reproduzir o uso real do material em uma variedade de contextos [45].

Os resultados dos testes mecânicos são usados para determinar se um material atende aos requisitos de desempenho especificados. Por exemplo, um material projetado para uso em uma estrutura deve ter resistência à compressão e tração, enquanto um material projetado para uso em um dispositivo de segurança deve ser capaz de suportar impactos ou temperatura sem deformar ou quebrar.

Ao desenvolver novos materiais e produtos os testes mecânicos são uma ferramenta útil para avaliar o desempenho e a qualidade dos materiais, eles ajudam os engenheiros a evitar problemas de segurança e falhas de produto identificando problemas com os materiais antes que eles sejam usados em aplicações práticas. Os resultados dos testes mecânicos também ajudam a garantir que os materiais são mais eficientes, duráveis e confiáveis, melhorando seu desempenho [46].

Os principais estudos para filmes de adesivos curados são de carregamento estático, mais propriedades mecânicas como temperatura ou carregamento variado podem ser obtidas por uma análise mecânica dinâmica (DMA), ao medir força e deslocamento este experimento permite medir dureza local e módulo de elasticidade, além do consumo de energia de deformação, sua principal vantagem é poder ser realizado em amostras de pequeno volume [47].

2.5.1.1 TESTES COMPRESSÃO

O teste de compressão é uma técnica usada para verificar a integridade e a qualidade de amostras de materiais específicos. É amplamente utilizado em vários campos, como engenharia, construção e fabricação, para testar a resistência à compressão de materiais como concreto, madeira, metal, plástico, entre outros.

O teste de compressão é realizado aplicando uma carga compressiva controlada a uma amostra do material de interesse. O corpo de prova é submetido a forças compressivas crescentes até que ele falhe ou a tensão máxima desejada seja atingida. Durante o teste, os dados sobre a carga aplicada e a deflexão do corpo de prova são registrados e posteriormente analisados para determinar a resistência à compressão do material.

Os resultados do teste de compressão são usados para avaliar a qualidade do material e determinar se ele atende aos requisitos especificados. Além disso, os resultados podem ser usados para comparar diferentes amostras do mesmo material ou mesmo de diferentes tipos de materiais. As informações obtidas nos testes de compressão também podem ser usadas para otimizar o design do produto e desenvolver novos materiais com melhores propriedades mecânicas [46], [48].

2.5.1.2 TESTES FLEXÃO

O teste de flexão é uma técnica comum para medir a resistência à flexão de materiais como metais, plásticos e compósitos, o principal objetivo é determinar a força que um material

pode suportar antes de falhar ou sofrer deformação permanente. Um teste de flexão é realizado submetendo uma amostra de material a uma carga compressiva que normalmente é aplicada usando uma máquina de teste universal.

Os resultados dos testes de flexão são usados para comparar a resistência de diferentes materiais, por exemplo, em aplicações aeroespaciais, é importante suportar de forma confiável as tensões dinâmicas que as peças sofrem durante a operação, como tensões de flexão causadas por ventos fortes e turbulência. Além disso, os testes mecânicos de flexão são amplamente utilizados para avaliar a qualidade e a segurança de produtos como automóveis, brinquedos e móveis [46], [49], [50].

Existem vários tipos de testes de flexão mecânica, incluindo flexão de 3 pontos, flexão de 4 pontos e flexão de 1 ponto. A escolha do tipo de teste depende do material e da aplicação, bem como da precisão e variedade de resultados desejados. Por exemplo, a dobra em 3 pontos é adequada para materiais homogêneos e a dobra em 4 pontos é adequada para avaliar a distribuição de tensão em materiais heterogêneos e seções transversais de peças [50].

2.5.2 ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA

O teste de Deformação Mecânica Dinâmica (DMA) consiste na aplicação de uma carga senoidal em um corpo de prova, seguida da medição da deformação resultante durante um programa de temperatura controlada. A resposta do corpo de prova é utilizada para a determinação do módulo de armazenamento (elástico) e do módulo de perda (viscoso). É comum que se relate a razão entre esses dois módulos, conhecida como tangente delta ($\tan \delta$), conforme Figura 14 [51], [52].

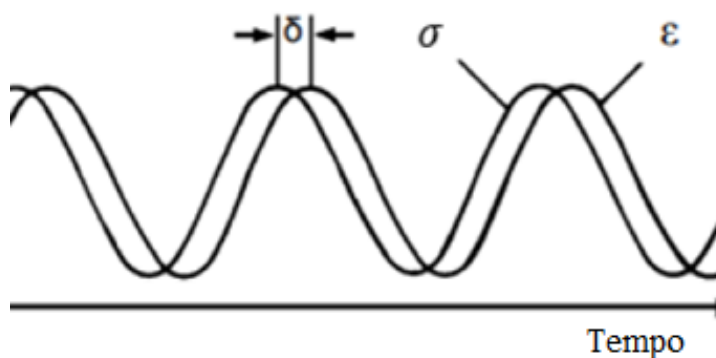


Figura 14: Ondas senoidais de tensão e deformação ao longo do tempo, adaptado de [53].

A tensão σ pode ser calculada através da relação entre a força aplicada F em (N) dividida pela área A (m^2), à qual é aplicada, expresso em (Pa) conforme Equação (1) [39].

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

A deformação do material pode ser calculada segundo a Equação (2) com a divisão da variação no comprimento da amostra por seu comprimento inicial, expresso em porcentagem, [52].

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2)$$

O teste pode ser realizado em diversos modos de deformação, tais como flexão, torção, cisalhamento, compressão e tensão. O tamanho da amostra necessário para realizar testes de DMA pode variar de acordo com o instrumento utilizado e o modo de teste selecionado, assim como acontece com outros aspectos do teste de DMA. Recomenda-se que a taxa de aquecimento seja de 2, 3 ou 5°C/minuto, dependendo do caso.

Para testes de rotina, uma taxa de aquecimento de até 5°C/minuto e uma frequência de 1 Hz são recomendadas. É importante seguir as recomendações do fabricante do instrumento e as diretrizes específicas do método de teste selecionado para obter resultados precisos e confiáveis [51].

A Figura 15 traz a representação gráfica em função da temperatura dos resultados a serem obtidos em uma análise mecânica dinâmica.

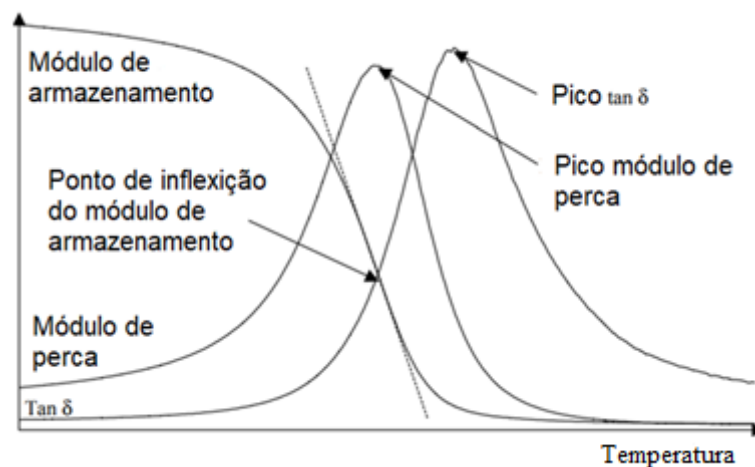


Figura 15: Propriedades dinâmicas em função da temperatura, adaptado de [51].

2.5.3 APLICAÇÕES

Exemplo de Análise Térmica que é necessário para o projeto de produtos cerâmicos [54], nos fornece uma exemplificação gráfica de testes TG, TMA e DTA conforme Figura 16. A curva TMA mostra a expansão até por volta de 450°C e encolhimento até 1400°C.

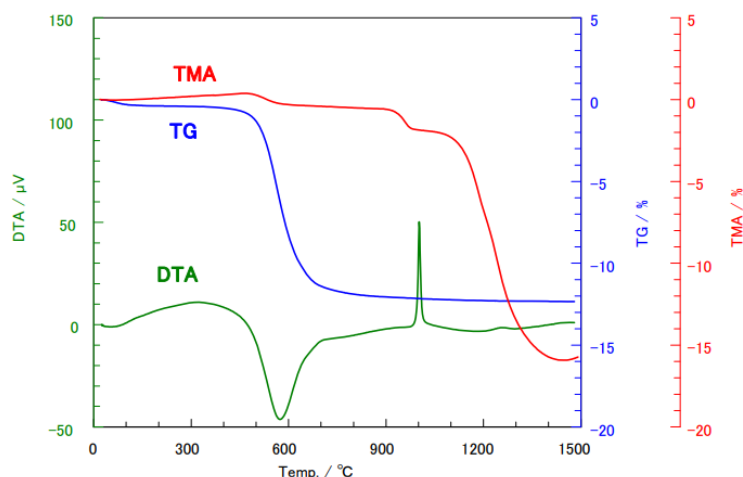


Figura 16: Curva TMA em produtos cerâmicos, [54].

O TMA é utilizado também para analisar o filme de polietileno e uma placa de circuito impresso (PCB) feito de resina epóxi reforçada com fibra de vidro, carga de 10mN, e com uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min [37], os resultados da medição de compressão do TMA para as três direções do PCB, com diferentes taxas de expansão diferiu por direção de medição e a mudança na taxa na curva TMA de expansão em torno de 130°C é devido à transição vítrea do epóxi resina, um dos principais componentes deste PCB.

Testes dinâmicos medem a tensão do material ao mudar o stress periodicamente, a diferença de fase entre tensão e deformação, ondas sinusoidais, é usada para medir o fator de atraso ($\tan\delta$) da tensão e estresse [55], [56].

A temperatura de amolecimento dos filmes de polímeros é um dos pontos importantes para avaliar a propriedade do filme. Esta temperatura de amolecimento pode ser medida pelo método de penetração do TMA, conforme realizado em [57] usando a amostra começa a amolecer, a sonda penetra e desce para a amostra, esta temperatura de início é o ponto de amolecimento e o deslocamento é a espessura do filme. A temperatura de amolecimento de polietileno (PE), polipropileno (PP) e nylon (NY) são mostrados na Figura 17 com a intersecção das tangentes.

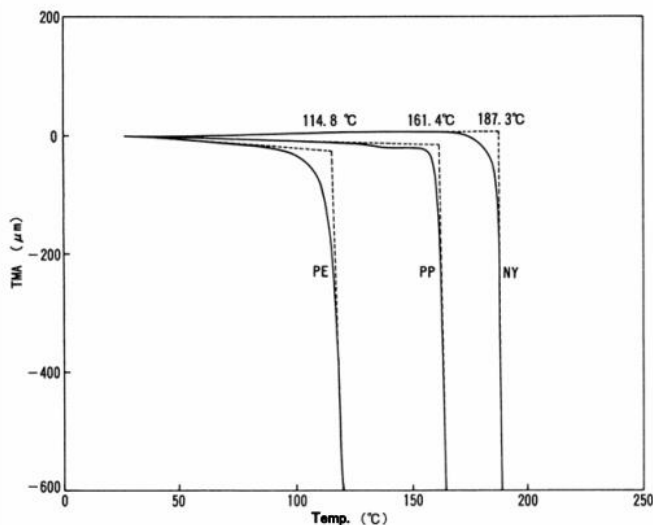


Figura 17: Temperatura de amolecimento em polímeros, [57].

Em [55] amostras de Estireno-Butadieno-Estireno-Estireno (SBS) medido entre -120°C à 100°C com taxa de aquecimento $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, os resultados da medição DSC tem as transições de vidro observadas nas proximidades de -100 a -90°C e 65 a 80°C também realizadas pela intersecção de reta tangentes, assim como em [57].

O estudo [31] apresenta exemplos da medição de propriedades físicas do vidro, com uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a temperatura de transição vítrea, tanto para o vidro resfriado gradualmente quanto para as amostras rapidamente resfriadas, é de aproximadamente 810°C , e verifica-se que o coeficiente de expansão muda no ponto de transição vítrea.

Para as medidas de TMA, em PVC com diferentes concentrações de ftalato dicíclico (DOP), foi utilizada uma sonda de expansão/compressão com carga era de 30mN . A faixa de temperatura de medição foi de -40°C a 120°C com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O ponto de mudança da razão de expansão que acompanha a transição vítrea das amostras pode ser observado à medida que a concentração de DOP aumenta, a temperatura de transição vítrea diminui, [58].

Análise térmica em soldas sem chumbo [59] traz como exemplo uma aplicação de TMA para diferentes composições de solda (a. Sn 97% - Cu 3% b. Sn 97% - Bi 3% c. Sn 97% - Ag 3% d. Sn 89% - Zn 8% - Bi 3%), em um TMA/SS6100 com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com o objetivo de calcular o coeficiente de expansão térmica com resultados de aproximadamente 20×10^{-6} para ambas.

Teste de tensão também são aplicados em TMA, como em [60], no qual a tensão necessária para o não encolhimento, em película retrátil foi utilizada uma sonda metálica de tração. A amostra foi aquecida desde a temperatura ambiente até 120 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C / min, para TMA a película retrátil nas direções longitudinal e transversal.

Para conhecer a propriedade mecânica, a medida do módulo de Young do material é importante. Na análise [61], é utilizado o modo de medição periódica da carga do TMA/SS. O módulo de Young é expresso pela Equação (3) e diminui junto com aquecimento. A Figura 18 traz uma representação dos resultados da medição de oscilação sinusoidal para o filme de LDPE, utilizando uma frequência de 0,01 Hz, uma taxa de aquecimento de 2°C/min e um carregamento variando de 0 à 100 g/min.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{(F / A)}{(\Delta L / L_0)} \quad (3)$$

onde:

E = Módulo de Young;

F = Força;

σ = Tensão;

ε = Deformação;

A = Seção transversal da amostra;

L_0 = Comprimento inicial da amostra;

ΔL = Variação no comprimento da amostra.

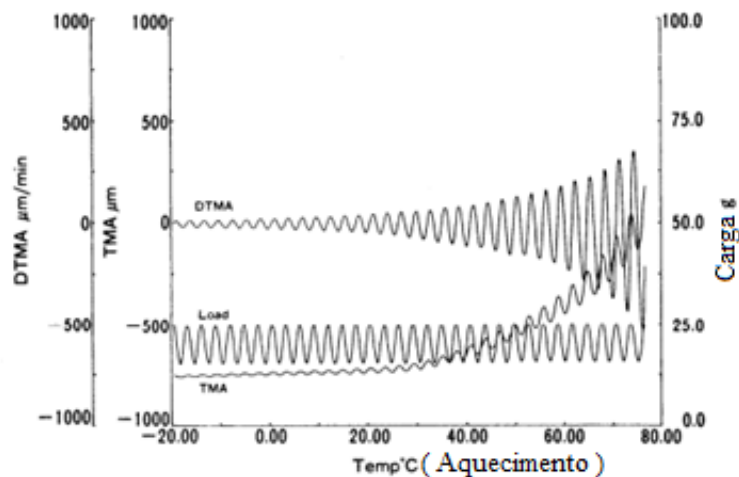


Figura 18: Oscilação senoidal em LDPE, adaptado de [61].

A Figura 19 nos mostra gráficos de tensão por deformação do material, em (a) o material é a borracha, onde podemos ver que se apresenta com um aspecto linear, isso se deve ao comportamento mais rígido da matéria. Por sua vez em (b) o material é um filme de LDPE e

pode se observar uma variação em forma de elipse, devido à maior elasticidade do material. A variação de temperatura em LDPE faz com que ocorra uma variação no tamanho da elipse, conforme (c).

O módulo de elasticidade é medido através de uma linha tangente à curva.

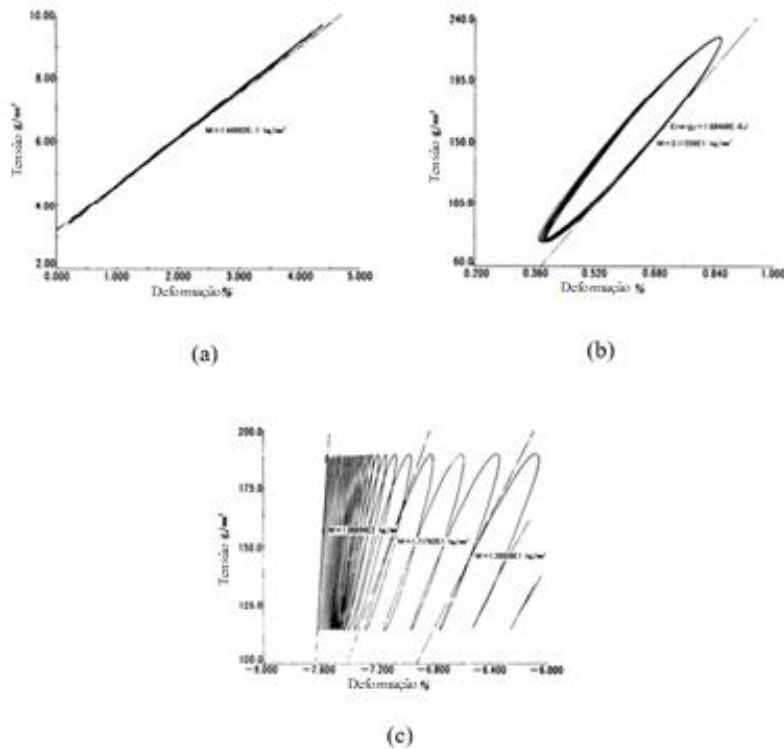


Figura 19: Gráfico Tensão X Deformação. (a): Borracha; (b) LDPE; (c): LDPE com taxa de aquecimento, adaptado de [61].

Uma tensão sinusoidal aplicada a um material com propriedades viscoelásticas, a fase de deformação é uma onda com atraso. A relação entre tensão, deformação e o módulo elástico segue conforme Figura 14 e Equações (4), (5) e (6), [62].

- O módulo E' , medido pela quantidade de energia necessária para recuperar completamente a tensão armazenada na deformação da amostra, indica a dureza do material, Equação (4).
- O módulo E'' , medido pela quantidade de energia perdida como calor durante a deformação da amostra, reflete a viscosidade do material, Equação (5).

$$E' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \cos \delta \quad (4)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (5)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (6)$$

A amostra utilizada para medição em [62] consistiu em um filme de poliamida com uma espessura de 50 g. A frequência de medição empregada foi de 0,01 Hz, enquanto que a faixa de temperatura avaliada se estendeu da temperatura ambiente até 400°C, além disso, a taxa de aquecimento utilizada durante o processo de medição foi de 2°C/min, e apresentou os resultados segundo Figura 20, em (a) apresenta a temperatura de transição vítrea, amolecimento da amostra em torno de 300°C e em (b) seus respectivos valores de E' , E'' e $\tan \delta$.

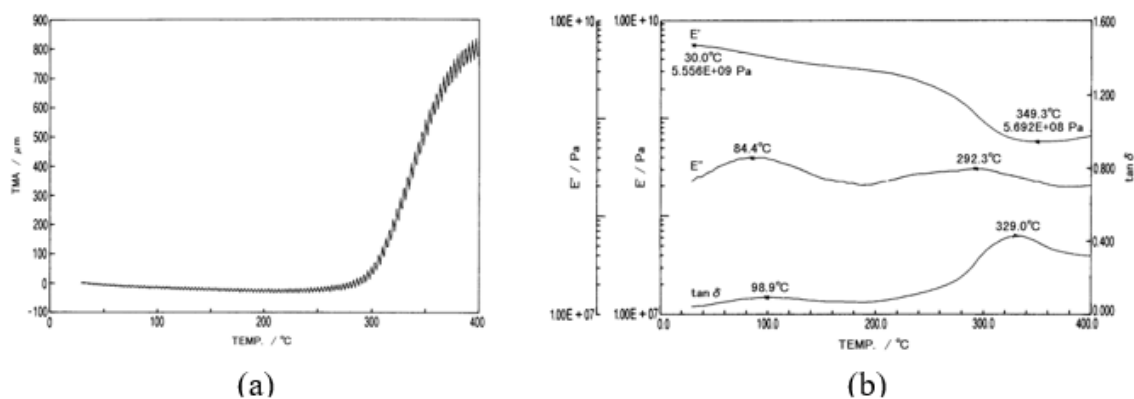


Figura 20: Teste DMA em filme de poliamida. (a): Deslocamento; (b): Propriedades dinâmicas, [62].

Medição viscoelástica de material macio, como filme, borracha e gel, é medido pelo TMA/SS 100 em [53] $\tan \delta$ é calculado a partir da diferença de fase das ondas sinusoidais conforme Figura 14, à uma faixa de baixa frequência, na qual o efeito inercial da massa da sonda pode ser desprezado, portanto a força é aplicada à amostra sem nenhuma perda.

A análise é realizada em filmes de polietileno de alta densidade (HDPE) e do filme de poliestireno (PS) sob condições de 0,1 Hz e 2°C/min, com os resultados expressos graficamente semelhantes à Figura 20 (b), [53].

2.6 TMA - NORMAS

Não há uma norma específica para a realização de análise termomecânica (TMA) em adesivos ou pré-polímeros. No entanto, outras normas a seguir descrevem os requisitos gerais e diretrizes para a realização de TMA. Essas normas estabelecem os critérios para a execução

dos ensaios, incluindo as condições de ensaio, os equipamentos utilizados, a amostragem, a preparação das amostras e os ensaios para determinar as propriedades mecânicas dos materiais.

A ISO 11359 é a norma para análise termomecânica (TMA) em plásticos, utilizando termodilatometria, que é uma técnica específica usada para medir a variação dimensional de uma substância em relação à temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura, mantendo-se uma tensão constante insignificante, com essa técnica é possível obter informações valiosas sobre as propriedades termomecânicas dos materiais, permitindo uma melhor compreensão de seu comportamento em diferentes condições de temperatura e carga [63].

A norma indica que para a realização de uma análise TMA é necessário um forno programável por temperatura, com taxas constantes de aquecimento ou resfriamento; transdutor de deslocamento; sonda de medição ligada mecanicamente ao transdutor de deslocamento e uma extremidade em contato com a amostra de teste; dispositivo de aplicação de carga; dispositivo de resfriamento; e pôr fim a amostra de teste pode ser de qualquer forma, mas deve ter uma espessura adequada para a medição e suporte de espécimes, além de assegurar que as suas superfícies inferior e superior sejam paralelas e lisas.

O relatório do teste deve conter:

- uma referência a esta parte da ISO 11359;
- todos os detalhes necessários para a identificação completa do material ou produto testado;
- o tipo de amostra de teste utilizada, suas dimensões, o método de preparação e sua orientação com referência à folha ou artigo do qual foi retirada;
- detalhes do condicionamento do espécime de teste, se aplicável;
- o tipo de equipamento TMA utilizado;
- a forma e as dimensões da sonda;
- os materiais utilizados para fins de calibração e os valores obtidos;
- as condições experimentais utilizadas para a determinação;
- os resultados do teste, incluindo as curvas de TMA obtidas (se necessário);
- as datas do teste.

A parte 2 da norma [64] consiste na determinação do coeficiente de expansão térmica linear e temperatura de transição de vidro. Para a realização dos testes é indicado um espécime retangular de 5 a 10 mm de comprimento, com 5 mm de largura, contudo outras dimensões adequadas ao teste podem ser utilizadas. Deve-se realizar ao menos 3 espécimes de cada amostra, carga entre 1mN e 50 Mn, outras cargas podem ser usadas para melhor ajuste desde que o efeito sobre a amostra seja pequeno e uma taxa de aquecimento indicada de $5 \text{ K}/\text{min}$.

Uma curva TMA que permita calcular o coeficiente de expansão térmica linear de um espécime de teste é obtida ao medir a mudança em uma dimensão do espécime de teste em relação à temperatura. O coeficiente médio de expansão térmica linear segue a Equação (7).

$$\alpha = \frac{\Delta L}{\Delta T} \times \frac{1}{L_0} \quad (7)$$

onde:

α = coeficiente médio de expansão térmica, $^{\circ}\text{C}^{-1}$;

ΔL = Variação no comprimento do espécime de teste entre duas temperaturas T_1 e T_2 , mm;

L_0 = comprimento de referência do espécime de teste à temperatura ambiente no eixo de medição, mm;

ΔT = Variação de temperatura, $T_2 - T_1$, $^{\circ}\text{C}$.

Para determinar a temperatura de transição vítrea, é necessário encontrar o ponto de intersecção das tangentes à curva TMA antes e depois da transição, conforme Figura 21. Além disso, a temperatura extrapolada de transição vítrea (T_{eig}) e a temperatura extrapolada do final da transição vítrea (T_{efg}) podem ser determinadas a partir da curva diferencial TMA, encontrando os pontos de intersecção da tangente no ponto de inflexão com a linha de base extrapolada antes da transição vítrea e a linha de base extrapolada após a transição vítrea, respectivamente. A extensão da região de transição pode ser calculada como a diferença entre T_{efg} e T_{eig} .

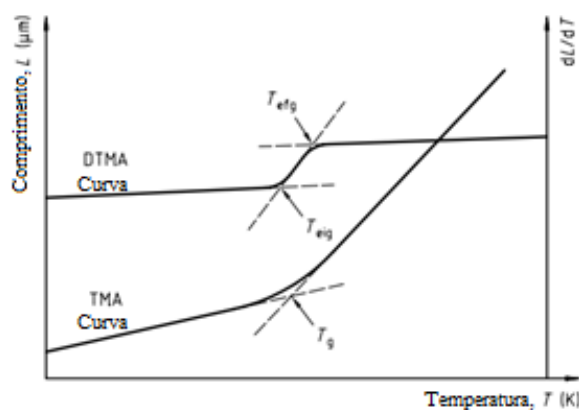


Figura 21: T_g em curva TMA ISO 11359, adaptado de [64].

A parte 3 [65], também nos fornece o método para determinar a temperatura de penetração, temperatura na qual ocorre um deslocamento abrupto da sonda durante o modo de penetração causada pelo amolecimento de um espécime de teste. A penetração é determinada

sob uma carga definida quando a temperatura é elevada a uma taxa constante, o diâmetro da ponta deve ser de $0,5 \pm 0,05$ mm ou $1,0 \pm 0,12$ mm e seu comprimento não deve ser inferior a 1 mm, força de $0,50 \pm 0,01$ N ou outra se for mais adequado, taxa constante de aquecimento de 5 K/min.

A temperatura de penetração, T_p , é determinada como o ponto de intersecção das tangentes ao Curva TMA, conforme indicado pelo número 1 na Figura 22.

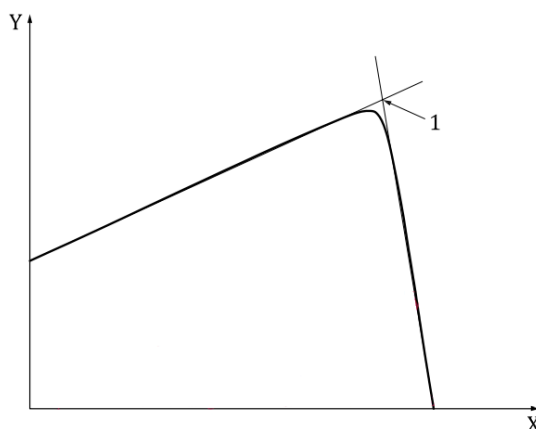


Figura 22: T_p em curva TMA ISO 11359, [65].

Método de testes padrões para penetração como o objetivo de analisar a temperatura de amolecimento por análise termomecânica, norma E2347 – 11, [44]. A norma é utilizada para materiais com módulo específico de 6,65Mpa e 33,3MPa, e para uma variação de temperatura desde a temperatura ambiente até 300°C. Neste teste de endentação ou penetração, conforme exemplificado na Figura 23, pode-se determinar o módulo do material, seguindo a Equação (8).

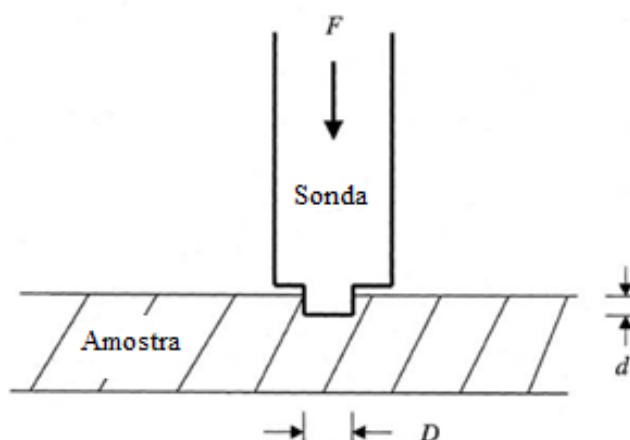


Figura 23: Teste penetração E2347 – 11, adaptado de [44].

$$E = \frac{3 F}{4 D d} \quad (8)$$

onde:

E = módulo, Mpa;

F = força, N;

D = diâmetro de uma sonda circular, com ponta plana, mm;

d = profundidade de penetração, mm.

2.7 DMA – NORMAS

O padrão ISO 6721 especifica métodos para determinar as propriedades mecânicas dinâmicas de materiais plásticos, como módulo de armazenamento, módulo de perda e módulo de amortecimento. Analisar essas propriedades é importante para projetar produtos que atendam aos requisitos de desempenho e segurança. A relação entre tensão dinâmica e deformação dinâmica em materiais viscoelásticos submetidos a vibração senoidal fornece informações valiosas sobre a resposta de materiais plásticos a cargas dinâmicas e ajuda a prever seu comportamento em situações práticas de aplicação. Nesse contexto, a norma ISO 6721 é uma ferramenta básica para indústrias e outros setores que utilizam materiais poliméricos em suas aplicações.

A parte 1 da norma é sobre os princípios gerais, na qual contém as termos e definições, [66]. Conforme principais estão nos tópicos abaixo:

- **Módulo complexo:** relação de tensão dinâmica e deformação dinâmica, de um material viscoelástico que está sujeito a uma vibração sinusoidal, conforme Equação (9).

$$M * = M' + iM'' \quad (9)$$

- **Módulo de armazenamento:** parte real do módulo complexo, expresso em pascals (Pa) e é proporcional à energia máxima armazenada durante um ciclo de carga e representa a rigidez de um material viscoelástico.
- **Módulo de perda:** parte imaginária do módulo complexo, expresso em pascals (Pa) e é proporcional à energia dissipada (perdida) durante um ciclo de carga.

- **Ângulo de fase δ** : diferença de fase entre a tensão dinâmica e a deformação dinâmica em um material viscoelástico sujeito a uma oscilação sinusoidal, expresso em radianos (rad).
- **Fator de perda $\tan \delta$** : relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, expresso como um número sem dimensão, dado pela Equação (10) abaixo.

$$\tan \delta = \frac{M''}{M'} \quad (10)$$

O fator de perda $\tan \delta$ é comumente utilizado como medida de amortecimento em um sistema viscoelástico.

Vibrações de flexão são módulos de armazenamento dinâmico na faixa de 10 MPa a 200 GPa em frequências de 0,01 Hz a 100 Hz, com ou sem ressonância, conforme especificado nas partes 3 e 5 das normas [67], [68]. Neste método, uma força senoidal ou deslocamento é aplicado a uma amostra submetida a flexão de três pontos. Em seguida, os componentes de armazenamento e perda do módulo de flexão complexo e o fator de perda são calculados. Recomenda-se um grampo que possa segurar a amostra ou aplicar força para evitar que a amostra saia de um suporte simples, juntamente com um transdutor calibrado. A proporção da amostra deve ser maior que 3 para garantir a precisão. Caso contrário, para amostras com baixo módulo de armazenamento, podem ser necessárias amostras mais curtas e mais espessas. É importante usar baixas frequências para minimizar o aumento de temperatura causado por perdas mecânicas durante as medições.

Ao calcular o fator de conservação de energia, não apenas o fator de dissipação, mas também o fator de correção para a ocorrência de ressonâncias na amostra e no transdutor são levados em consideração. O módulo de perda é calculado de forma simplificada pela multiplicação do módulo de conservação e do fator de perda, semelhante à Equação (10), sendo a multiplicação entre o módulo de conservação e o fator de perda [67].

A Parte 12 deste padrão descreve um método formal de modo de pressão não ressonante para determinar o componente complexo de módulo de volume E^* de polímeros em frequências tipicamente na faixa de 0,01 Hz a 100 Hz [69]. Este método é aplicável para a determinação do módulo de armazenamento dinâmico na faixa de 1 MPa a 1 GPa.

Este método é particularmente adequado para medir módulos dinâmicos e fatores de dissipação. Além disso, pode ser convenientemente usado para estudar a mudança nas propriedades dinâmicas em função da temperatura e da frequência durante a maior parte do regime de relaxamento de vidros e borrachas.

O objeto de teste é submetido a uma força de compressão senoidal ou deformação em uma frequência bem abaixo da frequência de ressonância fundamental do modo longitudinal. A amplitude dos ciclos de força e deslocamento no objeto de teste e o ângulo de fase entre esses ciclos são medidos, a partir dessas medições, os componentes de armazenamento e perda do módulo de volume complexo e o fator de perda são calculados.

As superfícies da placa devem ser paralelas entre si no plano perpendicular ao eixo de carga.

O termo "transdutor" neste documento refere-se a um dispositivo que pode medir força aplicada ou deslocamento, ou a relação dessas quantidades, em função do tempo e comprimento para determinar suas propriedades dinâmicas. É importante que o transdutor esteja calibrado.

Além disso, o processador de dados deve ser capaz de medir a amplitude dos ciclos de força e deslocamento com precisão de $\pm 0,5\%$, o ângulo de fase entre os ciclos de força e deslocamento com precisão de $\pm 0,05^\circ$ e a frequência com precisão de $\pm 0,05\%$. Deve ser $\pm 1\%$ de precisão de captura a $\pm 0,05^\circ$. Isso garante a confiabilidade e precisão de seus resultados.

Para medição e controle de temperatura, a amostra e a placa de compressão são colocadas em uma câmara com temperatura controlada contendo ar ou um gás inerte adequado para lavagem. Este compartimento deve ser projetado para permitir mudanças de temperatura dentro da faixa apropriada para o material que está sendo testado. Recomenda-se que a câmara esteja equipada com uma função de programação de temperatura.

Dispositivos que medem a temperatura do ar ou gás inerte ao redor da amostra devem ser capazes de medir a temperatura com uma precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. A escolha da temperatura de teste e do fornecimento de gás deve considerar a natureza específica do teste e sua finalidade.

Se a temperatura for a variável independente, a temperatura da amostra deve ser aumentada da menor para a maior temperatura de interesse durante a medição das propriedades viscoelásticas. Os testes realizados em toda a faixa de temperatura devem ser realizados com um aumento gradual da temperatura ou uma taxa suficientemente lenta de mudança de temperatura para equilibrar a temperatura em toda a amostra.

Para realizar o ensaio, o corpo de prova deve ser submetido a uma força compressiva estática suficiente para manter a tensão sob a redução de tensão dinâmica sobreposta.

É importante observar que, em alguns casos de testes de compressão plástica, pode haver uma faixa de degraus na relação geral entre tensão de compressão e deformação. Esta não é uma propriedade do material, mas um artefato causado por lacunas e orientação da amostra. Portanto, deve-se tomar cuidado para garantir que a força compressiva estática pré-carregada no corpo de prova não cause deformação ou deformação excessiva do corpo de prova.

Quando a tensão compressiva ultrapassa o limite de comportamento linear, as propriedades dinâmicas obtidas dependem da magnitude da tensão aplicada. No entanto, assumindo comportamento viscoelástico linear, quando um deslocamento senoidal ou tensão compressiva é aplicado, a saída de tensão ou deslocamento resultante também será senoidal. Durante o teste é importante registrar a amplitude, diferença de fase e frequência dos sinais de força e deslocamento e a temperatura do teste. Ao fazer medições no domínio da frequência e da temperatura, é recomendável selecionar primeiro a temperatura mais baixa e fazer medições em frequências variáveis para manter a temperatura constante. Em seguida, a faixa de frequência deve ser repetida na próxima temperatura mais alta [69].

O módulo de pressão de armazenamento E' é calculado pela Equação (11) e o valor do fator de perda $\tan \delta$ é calculado usando o ângulo de fase δ , onde a diferença de fase entre a tensão dinâmica e a deformação dinâmica de um material viscoelástico submetido a vibração senoidal é expressa em radianos. Por fim o Módulo de perda por compressão E'' é dado pela Equação (12), semelhante à Equação (10) com nomenclaturas diferente, levando em considerações módulos de compressão.

$$E' = \frac{\Delta F_A}{s_A} \times \frac{L}{A} \cos \delta \quad (11)$$

onde

L = comprimento do corpo de prova entre as placas de compressão, em metros;

A = área da seção transversal do corpo de prova, em metros quadrados;

s_A = amplitude medida do deslocamento dinâmico, em metros;

ΔF_A = amplitude medida da força dinâmica, em newtons;

δ = diferença de fase medida entre os ciclos de força e deslocamento, em radianos;

E' = módulo de armazenamento compressivo em pascal.

$$E'' = E' \tan \delta \quad (12)$$

Onde,

E' = módulo de armazenamento compressivo, em pascal;

E'' = módulo de perda por compressão, em pascal;

$\tan \delta$ = fator de perda por compressão.

A parte 11 da norma, [70], especifica sobre a temperatura de transição vítrea, é um indicador da transição de uma temperatura dura e relativamente estado vítreo frágil a um estado líquido emborrachado ou viscoso em um polímero amorfo ou em estado amorfo regiões de um polímero parcialmente cristalino, e pode ser aplicada em polímeros, espumas borrachas, adesivos e plásticos.

Deve-se levar em consideração que o sensor de temperatura está a medir a temperatura do ambiente e não da amostra, pois não está em contato com a mesma, e realizar uma varredura de temperatura de pelo menos 50 K acima e abaixo da temperatura de transição de vidro, testes para 3 diferentes taxas entre 1 K/min e 10 K/min de aquecimento. As propriedades seguintes podem ser obtidas nesta análise:

- Temperatura no pico da curva do módulo de perda TM''
- Temperatura no ponto de inflexão do módulo de armazenamento TM'
- Temperatura no pico da curva do fator de perda $T_{\tan\delta}$
- Temperatura de transição vítrea com taxa de aquecimento zero $T_{g(0)}$
- Temperatura de transição vítrea dependente da taxa $T_{g(n)}$

Capítulo 3: Materiais e métodos

Neste capítulo é discutido materiais e métodos na caracterização termomecânica de adesivos estruturais a altas temperaturas, divididos em duas seções.

A [seção 3.1](#) consiste na obtenção de corpos de prova de diisocianato de difenilmetano (MDI) e diisocianato de tolueno (TDI) fornecidos pela empresa Flexpur – Polímeros de Poliuretano, S.A., foram desenvolvidos no Laboratório de Estruturas e Resistência de Materiais (LERM), localizado na Escola de Tecnologia e Gestão (ESTIG) do Instituto Politécnico de Bragança (IPB).

A [seção 3.2](#) descreve o procedimento da análise termomecânica realizada nos adesivos, com testes de compressão e flexão, com o objetivo de s determinar propriedades como temperatura de transição vítrea, coeficientes de expansão e propriedades dinâmicas como o módulo de elasticidade. Realizados em uma máquina de TMA/SS7000 series da Hitachi High-Tech, localizado no Parque de Ciência e Tecnologia Brigantia-EcoPark, no município de Bragança.

3.1 CORPOS DE PROVA

Dois tipos de adesivos fornecidos pela Flexpur – Polímeros de Poliuretano, S.A., foram utilizados no presente trabalho, ambos pré-polímeros de poliuretano, sendo eles:

- MDI - Resultante da reação entre e polióis e diisocianato de difenilmetano [71];
- TDI - Resultante da reação entre polióis e diisocianato de tolueno [72].

Estes pré-polímeros de poliuretano da Flexpur são destinados à aglomeração de materiais granulares, o Flexpur 151 é a nomeação para o MDI, e usado para a produção de aglomerados de alta densidade e dureza, em materiais orgânicos como a cortiça e inorgânicos como gravilha e inertes, por sua vez o Flexpur 160 (TDI) é destinado à aglomeração de grânulos de cortiça, nomeadamente para a produção de blocos e cilindros de baixa e média densidade por qualquer processo. A baixa viscosidade dessas resinas facilita a mistura e homogeneização com a cortiça.

A Figura 24 mostra as resinas utilizadas armazenadas no LERM em recipientes originais do produto e temperatura na faixa indicada pelo fabricante conforme suas fichas técnicas. MDI apresenta-se como um líquido castanho, transparente e sem materiais em suspensão, (a). TDI

apresenta-se como um líquido transparente, incolor ou ligeiramente amarelado e sem materiais em suspensão, (b) [71], [72].



Figura 24: Resinas. (a): MDI; (b): TDI.

A Tabela 5 e Figura 25 expõe dados técnicos sobre as resinas, como a densidade, a porcentagem de teor em NCO e de sólidos, e a viscosidade, a qual diminui com o aumento da temperatura em ambas as resinas.

Tabela 5: Especificações MDI e TDI, adaptado de [71], [72]

Parâmetro	MDI	TDI
Densidade (g/cm ³)	1,18	1,048
Teor em NCO (%)	21 - 23	3,5 – 5,5
Teor em sólidos (%)	95 - 100	> 95
Viscosidade à 25°C (µcP)	1200 - 1800	3000 - 6000

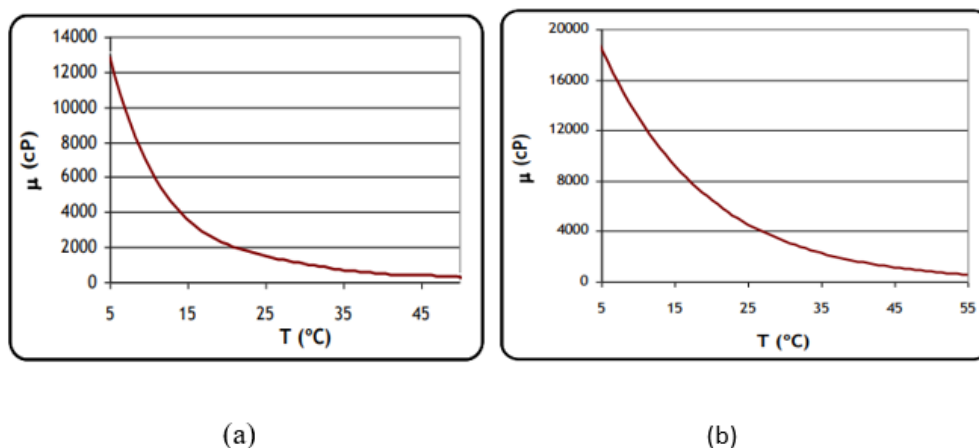


Figura 25: Viscosidade X Temperatura Resinas. (a): MDI; (b): TDI, adaptado [71], [72]

Além do conhecimento das propriedades das resinas, as dimensões das amostras também são necessárias para produzi-las, variando de acordo com o teste realizado, devido às limitações das sondas e suas bases, para os testes em TMA.

Para o teste de compressão a amostra é apoiada em uma base circular com diâmetro de 15 mm e sofre aplicação de força por uma sonda cilíndrica de 3,5 mm de diâmetro, conforme Figura 26.

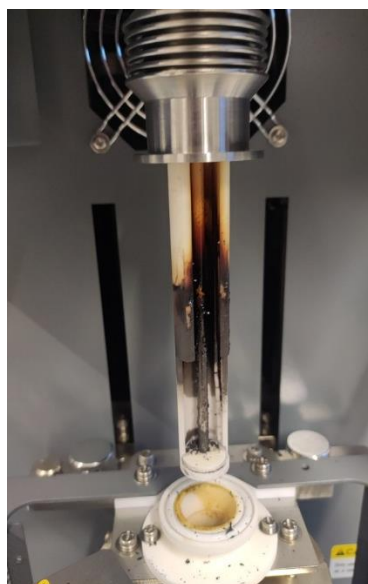


Figura 26: Sonda de compressão

Com a base que serve de apoio a amostra tendo diâmetro de 15 mm calcula-se a medida máxima da amostra para o teste de compressão. O lado da dimensão máxima possível para a amostra pode ser calculado segundo as equações (13), (14) e (15) abaixo, e a Figura 27, com

uma vista superior, na qual a circunferência indica a base cerâmica e o quadrado em cor amarela a amostra:

$$D = 2 \times r \quad (13)$$

$$r^2 = a^2 + a^2 \quad (14)$$

$$l_{max} = 2 \times a \quad (15)$$

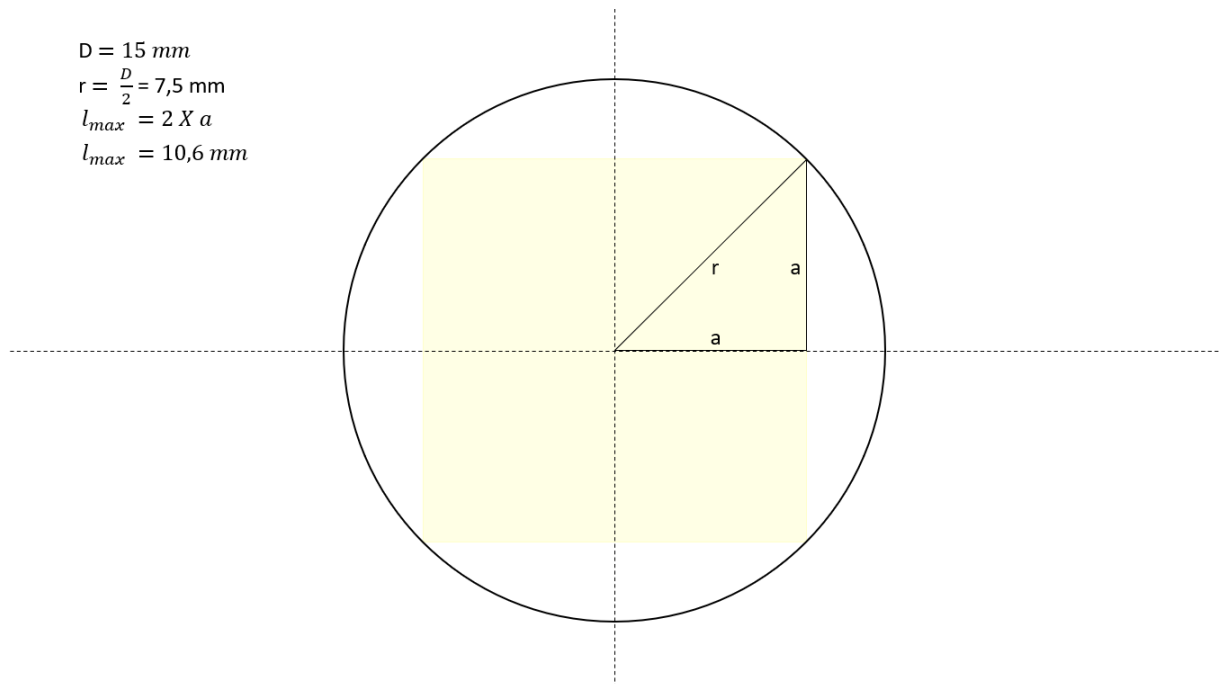


Figura 27: Amostra máxima para teste compressão.

Desta forma a dimensão da amostra deve compreender uma área quadrada de lado inferior a 10,6 mm e superior a 3,5 mm. Portanto foi selecionado um lado de 10 mm para as amostras nos testes de compressão.

Para a realização dos testes de flexão utilizou-se a sonda de flexão de quartzo, Figura 28, as amostras das resinas são posicionadas sobre uma base com dois apoios e sofre uma força aplicada pela sonda (b).

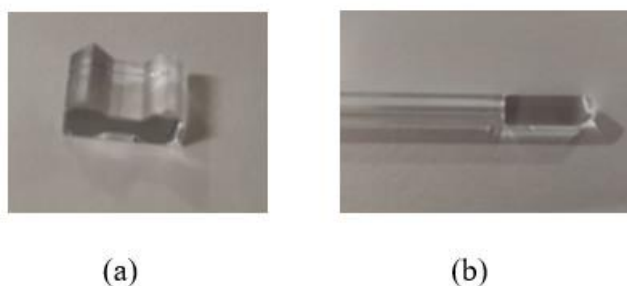


Figura 28: Sonda de flexão. (a): base; (b): sonda

As dimensões da base são 8 mm de comprimento, 5 mm de largura e 4 mm de altura. A distância entre os apoios é de 3 mm e uma profundidade de 1,3 mm. Desta maneira as amostras devem conter as dimensões apropriadas, segundo a Tabela 6, uma vez que as dimensões podem ser ajustadas de acordo com o equipamento e uma altura indicada de 5 a 10 mm [64].

A Tabela 11 contém as dimensões máximas das amostras indicadas pelo fabricante para testes de expansão, equivalente ao teste de compressão, e teste de penetração. Contudo as amostras fabricadas com uma face quadrada de 10mm será de dimensões maiores do que o diâmetro de 10 mm indicado pelo fabricante, seguindo assim as dimensões do equipamento, uma vez que está de acordo com a norma.

Tabela 6: Dimensões Amostras (mm).

Teste	Comprimento	Largura	Altura
Compressão	10	10	6 - 7
Flexão	8	6	2 - 3

A fabricação dos corpos de prova foi realizada em blocos maiores do que as dimensões finais, devido ao seu tamanho reduzido e posteriormente realizou-se cortes, produzindo as amostras a partir deste único bloco.

Inicialmente utilizou-se um forno de resistência com controlador de temperatura, localizado no LERM, para utilizar a temperatura como um catalisador no processo de cura das resinas, ver Figura 29. O forno é composto por termopares em seu interior, e um display a direita para indicar as temperaturas, além de uma porta de vidro interna para fácil visualização e proteção do ambiente.



Figura 29: Forno com controle de temperatura.

Tabela 7: Dimensões Moldes

Molde	X_interno (mm)	Y_interno (mm)
Molde 1	197	100
Molde 2	230	170
Molde 3	155	100

O molde para o MDI utilizado foi o molde 1, Figura 30 com suas dimensões na Tabela 7, molde de chapa metálica produzido artesanalmente no LERM. Ele foi revestido com papel vegetal para não aderência da resina ao molde, funcionando como desmoldante. O molde 1 acompanhava uma tampa para assegurar a espessura do bloco produzido.



Figura 30: Molde 1.

Devido a testes em laboratório constatou-se que o TDI em moldes de plástico ou silicone não necessitava de desmoldante como o MDI, desta forma utilizou-se o molde 2, Figura 31 e Tabela 7, que é de silicone e suporta uma temperatura de 230°C, sendo esta suficiente para o processo.



Figura 31: Molde 2.

A amostra de MDI foram aquecidas à 140° C e mantidas por um período de 2 horas no forno, foram retiradas e deixadas arrefecer a temperatura ambiente.

Essas condições foram utilizadas uma vez que em sua ficha técnica [71] é indicado uma temperatura de trabalho entre 130 e 140°C, assim como em [23] utiliza-se a temperatura de 140°C por um período de 2 horas. Outras referências indicam temperaturas de trabalho próximas, como [25], [28].

Por sua vez as amostras de TDI foram aquecidas à uma temperatura de 120°C por 45 minutos, e também resfriada a temperatura ambiente, conforme [20], [22]. Condições muito próximas foi utilizada em [27].

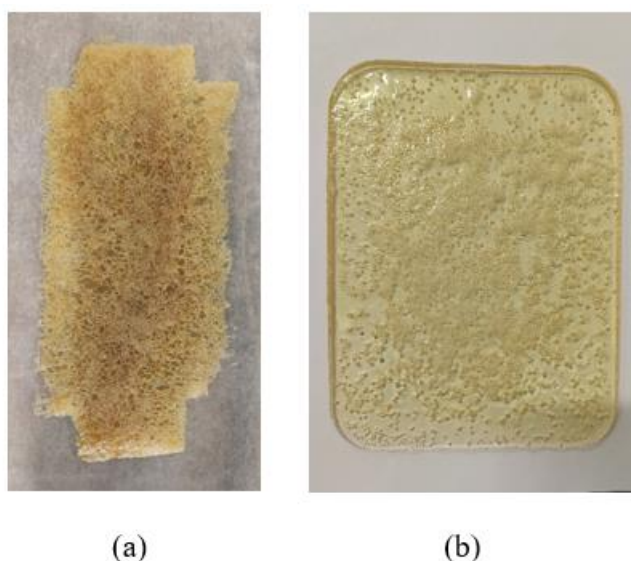


Figura 32: Resinas curadas à temperatura: (a) MDI; (b) TDI.

A Figura 32 mostra as amostras depois de curadas quando levadas ao forno. A amostra de MDI como visto em (a) ocorreu a formação de muitas bolhas em sua superfície, ficando com

um aspecto aerado e muito frágil, além de apresentar um peso muito baixo. Durante o aumento de temperatura da resina quando submetida ao forno houve um comportamento de expansão do material, semelhante a uma espuma, o que ocasionou perda de material por vazamento no molde e que explica sua baixa densidade e seu aspecto, as dimensões foram mantidas devido à presença da tampa, pois a resina escoava por sua lateral.

Em (b) a Figura 32 nos mostra a amostra de TDI também curada com a elevação de temperatura com o auxílio do forno, ela apresentou a formação de muitas bolhas, contudo não espumou ou expandiu como o MDI.

A cura das amostras elevando sua temperatura para catalisar o processo não obteve bons resultados, visto que a formação de bolhas se nota muito presente, no caso do MDI a placa do material não apresentou condições de ser utilizada, já para o MDI há poucas regiões sem a formação de bolhas, com a maioria do material a ser desperdiçado. Desta forma essa maneira de cura foi descartada para o presente trabalho.

Processo de cura a temperatura ambiente é realizado em [20], no qual as amostras curavam por um período de 7 dias com uma temperatura ambiente, com média em torno de 25° C e 50% de umidade relativa do ar (UR). Este período de tempo de uma semana também é justificado por [26].

Para realizar a cura das resinas a temperatura ambiente utilizou-se o molde 3, conforme Figura 33, um recipiente plástico de comum utilização residencial para armazenar alimentos, foi utilizado para facilitar a remoção da resina de TDI. A Tabela 7 indica com suas dimensões.



Figura 33: Molde 3.

A resina de TDI foi vazada diretamente ao molde 3 pois não adere à sua superfície, contudo para a aplicação da resina de MDI foi necessário revestir o molde com papel vegetal.

Para o cálculo da quantidade de resina a ser vazada no molde 3 com a finalidade de obter a altura desejada para tipo de teste conforme a Tabela 6, considerou-se a densidade das resinas em temperatura ambiente, de 25°C, presentes na Tabela 5 e Equação (16) da densidade.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (16)$$

Onde;

ρ = Densidade;

m = Massa;

V = Volume.

Considerando o volume como a multiplicação da Altura desejada em mm pela área, que é calculada a partir dos valores de X_interno e Y_interno na Tabela 7, temos uma área de 15500 mm², Desta forma temos a Equação (17) para calcular a massa da resina necessária.

$$Massa\ Resina\ (g) = \rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) \times \frac{Altura\ (mm) \times 15500}{1000} \quad (17)$$

A Tabela 8 traz o resultado da Equação (17) para as amostras de TDI, os cálculos foram realizados com o auxílio do software Microsoft Excel.

Tabela 8: Massa resina TDI.

Teste	Altura (mm)	Volume (mm ³)	Massa Resina (g)
Compressão	6 – 7	93000 - 108500	97,46 – 113,71
Flexão	2 – 3	31000 - 46500	32,49 – 48,73

Para a produção dos blocos de MDI foi necessário fazer um ajuste a partir de um fator de correção médio devido à expansão da resina, Equação (18), e foi determinado experimentalmente. Assim os resultados para MDI são fornecidos pela (Massa Resina *) em gramas, Tabela 9, oriunda da Equação (19).

$$f^* = 0,33 \quad (18)$$

$$\text{Massa Resina}^* (g) = \text{Massa Resina} \times f^* \quad (19)$$

Tabela 9: Massa resina MDI.

Teste	Altura (mm)	Volume (mm ³)	Massa Resina (g)	Massa Resina* (g)
Compressão	6 - 7	93000 - 108500	109,74 – 128,03	36,58 – 42,68
Flexão	2 - 3	31000 - 46500	36,58 – 54,87	12,19 – 18,29

A medição adequada da quantidade de resina necessária deve estar entre as faixas de massa em gramas conforme Tabela 8 e Tabela 9, e para tal a balança é tarada em 0g com o copo plástico, recipiente intermediário na pesagem da massa da resina a ser despejada ao molde. A Figura 34 traz uma ilustração deste processo.

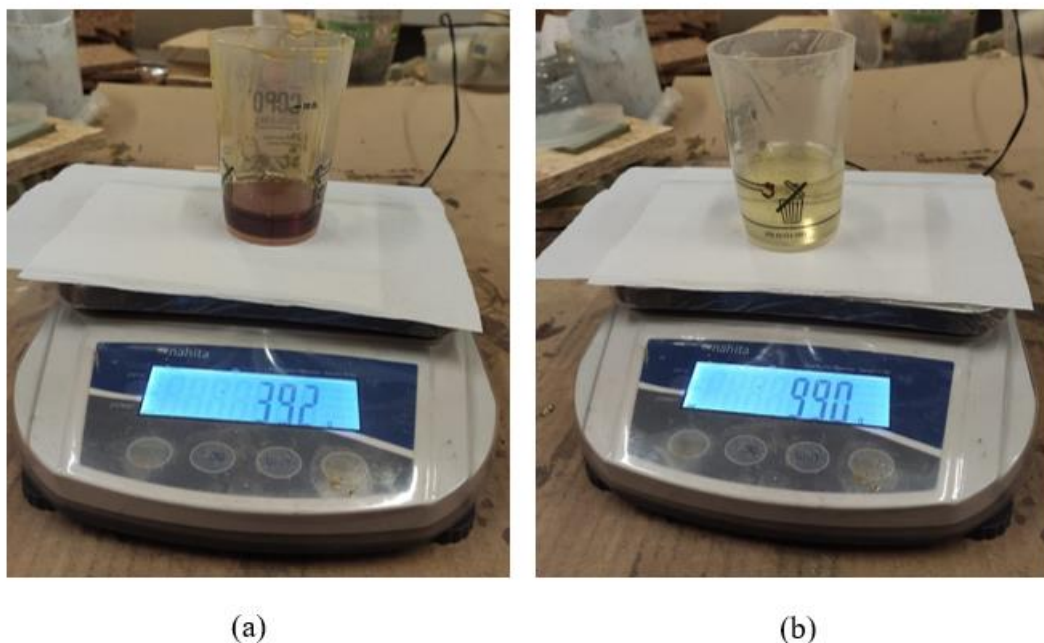


Figura 34: Massa resinas líquidas para compressão: (a) MDI; (b) TDI.

Após colocar resina no molde, ele foi submetido a uma mesa vibratória, ver Figura 35, localizado no Laboratório de Geotecnia, localizado na ESTIG, IPB. Afim de eliminar a formação de bolhas formadas na aplicação da resina.



Figura 35: Mesa vibratória.

Após o período de uma semana e as resinas estarem completamente curadas, elas foram removidas do molde, e foi obtido blocos de amostras aceitáveis para a futura realização de testes. A Figura 36 (a) é bloco da resina de MDI que apresenta formação de algumas bolhas, contudo sem a perda de material e é mais densa quando comparada à curada com temperatura.

As amostras de TDI, Figura 36 (b), apresentam menor quantidade de formação de bolhas do que quando submetidas a elevação de temperatura, possuindo grandes áreas livre de bolhas e possíveis para a preparação das amostras.

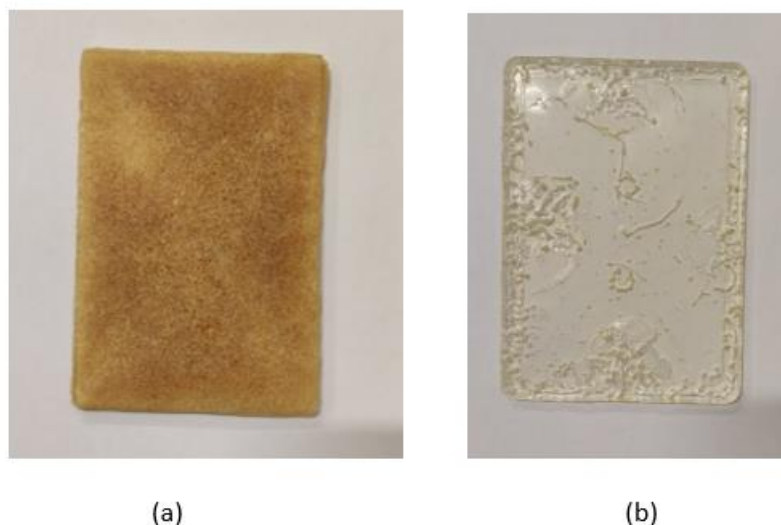


Figura 36: Bloco de amostras curado à temperatura ambiente. (a): MDI; (b): TDI.

Devido a aderência da resina ao copo plástico utilizado para a pesagem da amostra, foi adicionada uma massa ligeiramente maior com o objetivo de se obter bloco de amostras com altura próxima à indicada, ver Tabela 10.

Para o MDI e TDI notou-se uma conservação na massa, com uma perda muito pequena, contudo para o MDI a dimensão X do bloco teve seu tamanho reduzido devido ao papel vegetal estar presente junto ao molde, e conseqüentemente diminuir suas dimensões internas, porém também obtiveram alturas próximas às desejadas.

Tabela 10: Dimensões blocos resinas.

Teste	Altura média (mm)	X (mm)	Y (mm)	Massa Bloco (g)
TDI				
Compressão	6,2	150	100	97,5
Flexão	2,4	150	100	35,9
MDI				
Compressão	6,4	140	100	37,7
Flexão	2,8	140	100	13

As amostras foram cortadas nas dimensões indicadas para os testes, conforme Tabela 6. O MDI se apresenta como um material duro, que foi necessária uma serra para realizar os cortes nas dimensões indicadas, após a demarcação com um lápis com o auxílio de régua e esquadro. Por sua vez o MDI por ser um material flexível foi possível realiza os cortes com um alicate de corte.

Amostras de MDI e TDI para testes de compressão podem ser vistas na Figura 37, com suas dimensões corretas.

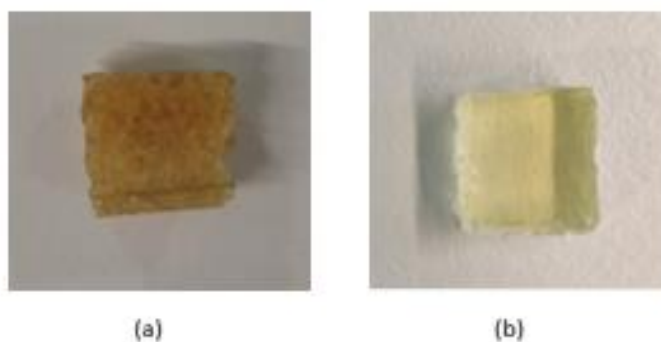


Figura 37: Amostras para compressão. (a): MDI; (b): TDI.

As amostras de flexão seguem o mesmo procedimento, com as dimensões adequadas.

3.2 ANÁLISE TERMOMECÂNICA

A análise termomecânica é realizada pelo TMA 7100, fabricante HITACHI HIGH-TECH Science Corporation, localizado no Parque de Ciência e Tecnologia Brigantia-EcoPark, no município de Bragança, sala 112. O equipamento é mostrado na Figura 38, composto por um forno (1), grade de proteção (2), botões ON/OFF (3) com a função de ligar e desligar a máquina, UP/DOWN (4), para subir e descer o forno, e um visor (5) para a visualização do deslocamento e temperatura. Na Figura 38 o equipamento está montado com uma sonda de compressão cerâmica e termopar, conforme Figura 26.

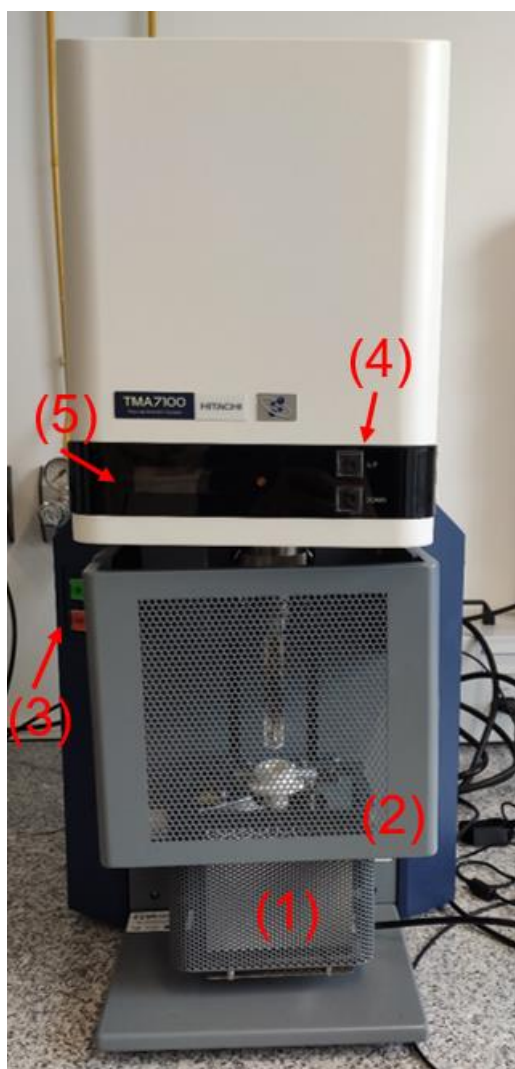


Figura 38: TMA 7100.

A Figura 39 mostra imagens aproximadas da Figura 38, em (a) é possível melhor visualização do visor, o qual está a funcionar visto que o equipamento está ligado no momento

da fotografia, é possível notar que ele indica valores de deslocamento, e temperatura fornecida pelo termopar próximo à amostra e a temperatura de controle do equipamento. Em (b) temos uma visualização do forno e sonda mais adequada, devido à grade de proteção estar aberta.

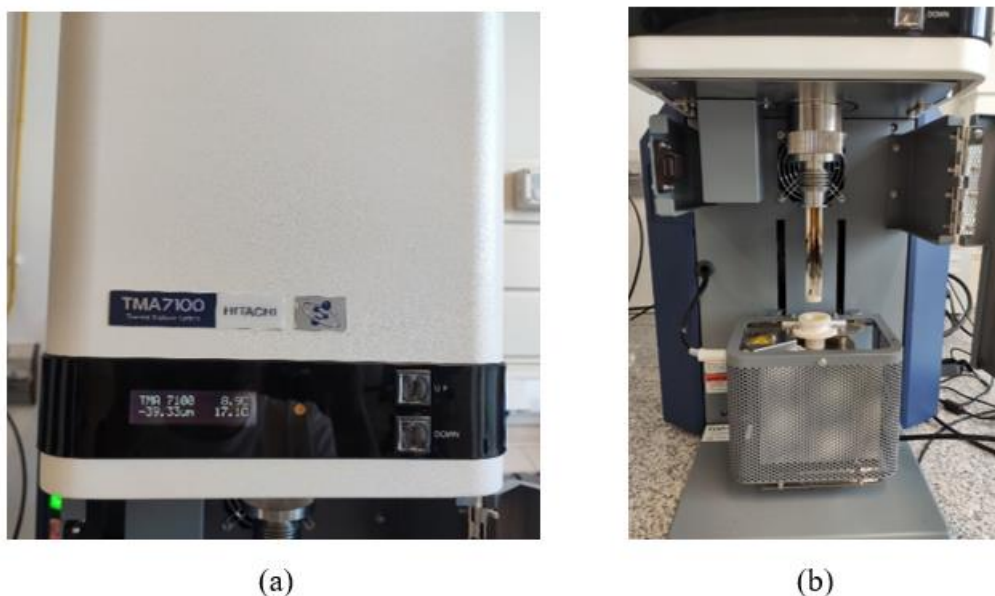


Figura 39: Partes TMA. (a): Visor e botões UP/DOWN; (b):Forno e sonda.

A Tabela 11 contém as especificações do TMA/SS 7100 da HITACHI HIGH-TECH segundo o fabricante, tal como faixa de temperatura, tipos de sondas, faixa de medição, faixa de carga, faixa da taxa de aquecimento, dimensões máximas das amostras e dados de controle de resfriamento. A Figura 40 por sua vez contém suas opções de testes para o equipamento, com respectivas representações das sondas, [73], [74].

Tabela 11: Especificações TMA

Modelo	TMA/SS 7100	TMASS 7300
Faixa de temperatura	-170 a 600°C	Ambiente a 1500°C
Cilindro da amostra	Quartzo metálico	Alumínio
Sonda	<ul style="list-style-type: none"> ◦Sonda Expansão Quartzo ◦Sonda Penetração Quartzo ◦Sonda Cone Quartzo ◦Sonda Tensão Quartzo ◦Sonda Flexão Quartzo 	<ul style="list-style-type: none"> ◦Sonda Expansão Alumínio

	<ul style="list-style-type: none"> ◦Sonda Tensão Metálica ◦Acessório Expansão Volumétrica 	
Método de suporte da sonda	Viga em balanço	
Faixa de medição	+ - 5 mm	
RMS ruído / Sensibilidade	0,005 μm / 0,01 μm	
Faixa de carga / Resolução	+ - 5,8 N / 9,8 μN	
Taxa de varredura	0,01 à 100°C/min	
Dimensões máximas amostra	Expansão, Penetração: 10 (φ) x 25 (h) mm Tensão: 5 (L) x 1 (C) x 25 (h) mm	10 (φ) x 25 (h) mm
Medição do comprimento da amostra	Medição Automática	
Atmosfera	<ul style="list-style-type: none"> ◦Ar, gás inerte ◦vácuo (1,3 Pa) * ◦Medida de inchaço* ◦Controle de medição de humidade* 	◦Ar, gás inerte ◦vácuo (1,3 Pa) *
Modo de controle de tensão	Constante: +- 5,8 N; Taxa constante de carga: $9,8 \times 10^{-2}$ a $9,8 \times 10^6$ mN/min; Carga senoidal: 0,001 a 1 Hz; Combinação: máximo 40 etapas	
Modo de controle de deformação	Constante: +- 5000 μN ; Taxa constante de controle de deformação: 0,01 a 10^6 $\mu\text{m}/\text{min}$; Controle deformação senoidal: 0,001 a 1 Hz; Combinação: máximo 40 etapas	
Controle de purga de gás	◦Controlador de gás* ◦Controlador de fluxo de massa*	
Unidade de refrigeração	<ul style="list-style-type: none"> ◦LN2 dewar vessel*◦Auto LN2 unidade de resfriamento de gás* ◦Unidade de resfriamento elétrica* 	◦Unidade de resfriamento automático de ar*

	◦Unidade de resfriamento automático de ar*	
Dimensões	390 (L) X 550 (D) X 740 (H)	
*Opcional		

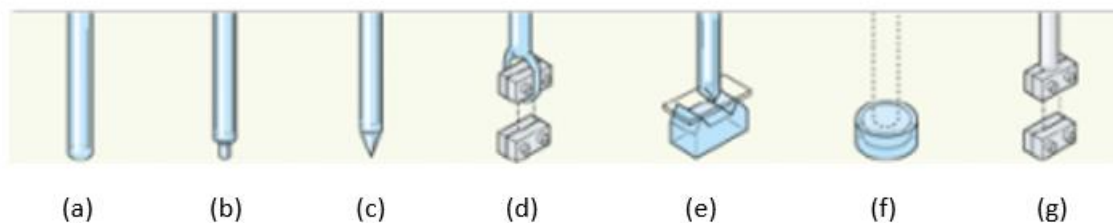


Figura 40: Sondas TMA. (a): Expansão; (b): Penetração; (c): Cone; (d): Tração; (e): Flexão; (f): Expansão Volumétrica; (g): Tração Metálica.

Para o estudo do seguinte trabalho é utilizado sonda de compressão ou expansão para testes de compressão em uma análise termomecânica e dinâmica, a sonda de flexão para análise termomecânica para comprovação ao teste de compressão, devido à difícil fixação da amostra em testes dinâmicos, no qual a variação de força desloca a amostra da base, não foi realizado testes dinâmicos com a sonda de flexão, conforme subseções abaixo.

Além delas, a sonda de tração também está disponível no Brigantia-EcoPark, porém a necessidade de amostras com espessuras muito pequenas, de no máximo 1 mm impossibilita a sua realização, devido à dificuldade de fabricar as amostras nessas dimensões.

Os testes foram realizados três vezes para cada tipo de teste e cada material destinto.

3.2.1 TMA - TESTE COMPRESSÃO

Para a realização dos testes de compressão são utilizadas amostras de MDI e TDI conforme Tabela 6.

Um esquema do teste de compressão é visto na Figura 41, desenhado no software AutoCAD. Em (a) temos a perspectiva da montagem do tubo, sonda e amostras montados no TMA, e em (b) temos uma aproximação da imagem anterior, com suas respectivas cotas, na qual é de melhor visualização o contato da amostra com a sonda e a posição do termopar próximo à amostra.

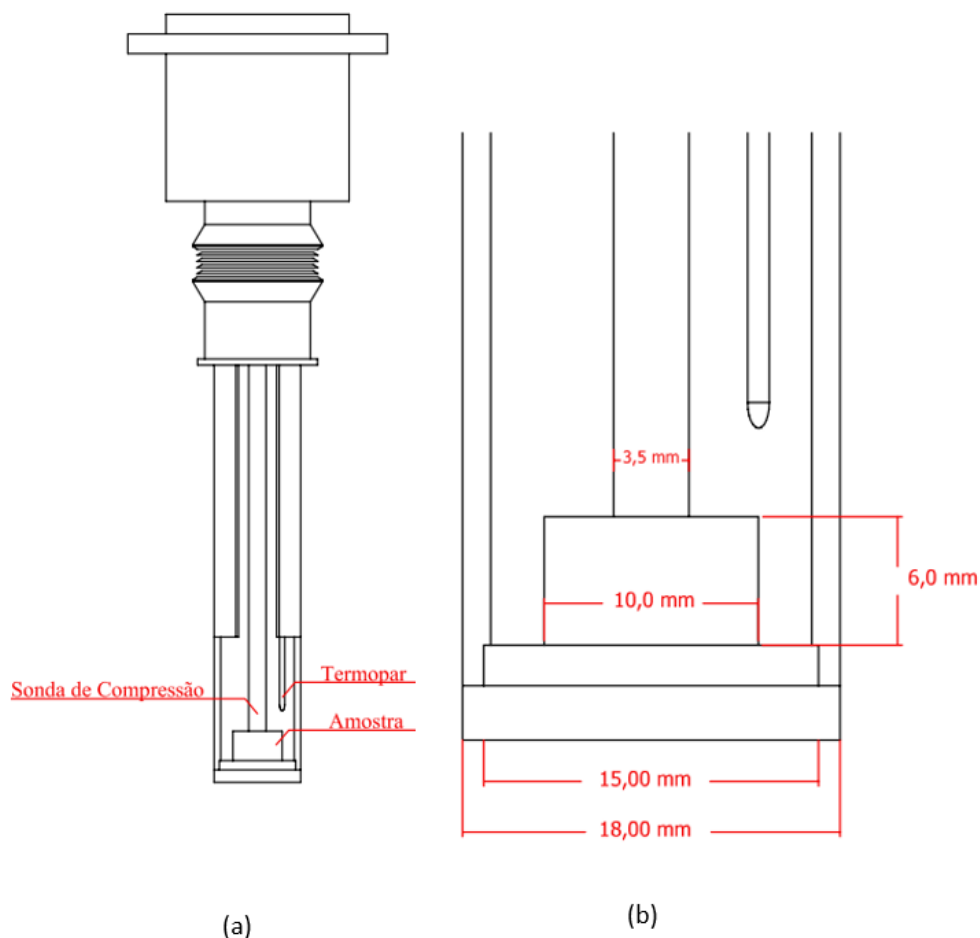


Figura 41 : Esquema teste de compressão.

Para a utilização do TMA utiliza-se o software *Thermal analysis software TA7000 version 10.4*.

Mesmo que força de 50mN seja indicado na norma ISSO 11359 [64], também é possível a utilização de outro valor desde que mais adequado para o teste, a força utilizada de 75mN foi determinada experimentalmente, e com esse pequeno acréscimo de carga observou-se uma melhor fixação.

É necessária uma carga estática muito pequena com o intuito apenas de fixação do material, afim de a sua degradação com a aumento da temperatura apenas provocar o deslocamento da sonda e não que a carga aplica possa interferir significativamente, a força de 75mN atende a esses requisitos.

Desta maneira é selecionado uma força de 75 mN para a fixação da amostra, conforme Figura 90 e como a carga para o teste, e o modo de medição como alumínio, uma vez que mesmo sendo cerâmica o material da sonda, o seu interior é de alumino. Ver Figura 93.

A medição da altura da amostra é realizada automaticamente pelo TMA.

As condições do teste são de um aquecimento até 400°C tendo início a 20°C, temperatura ambiente aproximada, e posteriormente um resfriamento até a temperatura ambiente novamente. A Temperatura de 400°C segue como base [32], onde a Tabela 4 nos traz que a temperatura de transição vítrea pode ser encontrada até 430°C em adesivos para altas temperaturas. Desta maneira um teste preliminar foi realizado e constatou-se que com 400°C o deslocamento da sonda permanecia constante e o adesivo já havia passado pela região de transição vítrea, sendo está uma temperatura máxima adequada aos testes.

A taxa de aquecimento utilizada para o teste é de 5°C/min que está dentro das indicações da norma ISO 11359 [63]–[65], [70], ver Figura 92.

Em seguida o forno é deslocado para cima até que entre em contato com o TMA, e seja vedado, para a não ocorrência de troca de gases com o ambiente.

Com o término do teste um arquivo é salvo automaticamente e pode posteriormente ser analisado na opção *Standart analysis* do *software*.

O procedimento do teste de TMA para compressão é detalhado no Anexo I.

3.2.2 TMA - TESTE FLEXÃO

Para a realização dos testes de flexão deve ser realizado a troca do tubo e da sonda, utilizando um tubo de quartzo com termopar com uma temperatura máxima de 1000°C e uma sonda de flexão também de quartzo, com mesma temperatura máxima. A Figura 42 traz o tubo e a sonda de flexão montados no TMA, pronto para a realização de testes. Além da sonda uma base de quartzo para as amostras também é utilizada, Figura 28.



Figura 42: Tubo e Sonda de flexão

A representação deste teste de flexão é mostrada em Figura 43, na qual temos a montagem do aparato de teste em (a) e em (b) conseguimos observar a amostra apoiada na base de dois apoios sendo pressionada pela sonda, com suas respectivas medidas.

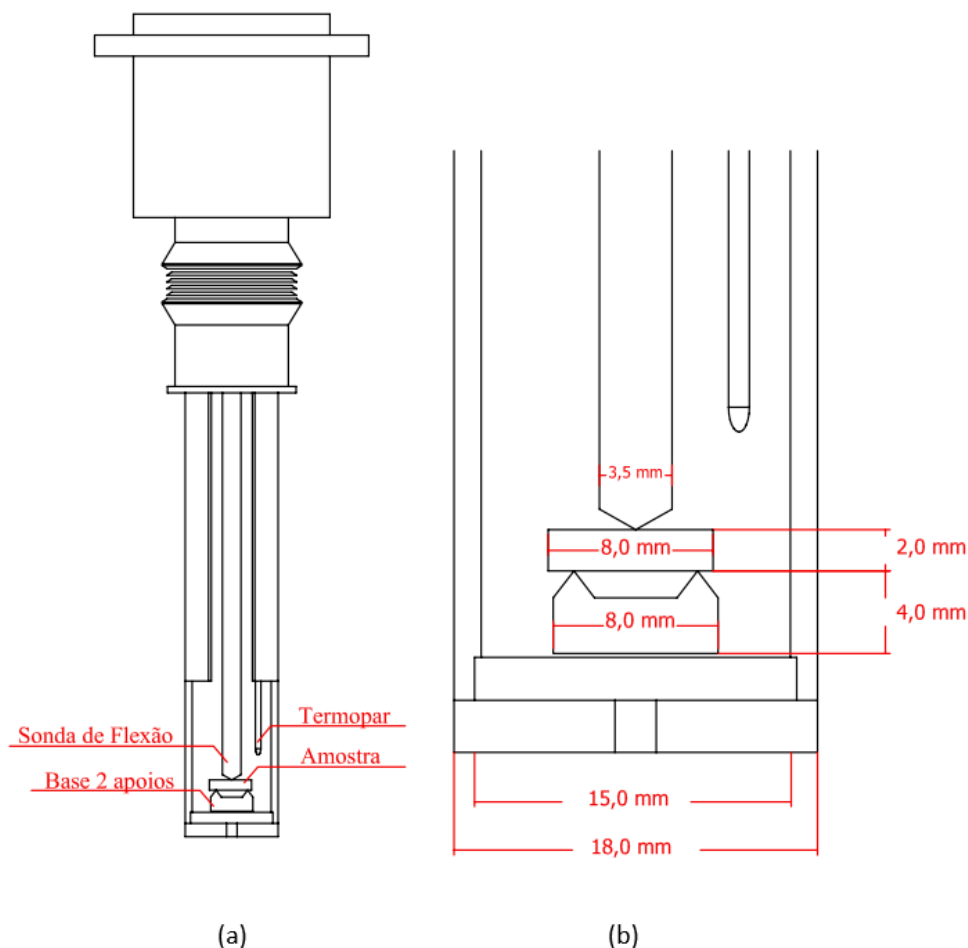


Figura 43: Esquema teste de flexão.

Como o teste de flexão tem como objetivo comprovar valores obtidos no teste de compressão, considerando suas dimensões diferentes segundo Tabela 6. As condições aplicadas a esses testes são idênticas as utilizadas no teste de compressão, atentando-se apenas para selecionar a sonda de quartzo devido ao seu diferente material, conforme Figura 95.

O procedimento do teste de TMA para flexão é detalhado no Anexo II.

3.2.3 DMA - TESTE COMPRESSÃO

Para a análise dinâmica as amostras são as mesmas utilizadas nos testes termomecânicos de compressão, uma vez que a análise dinâmica mecânica também será realizada por meio de teste de compressão utilizando-se de mesma sonda Figura 26, e dimensões da amostra segundo Tabela 6.

Análise mecânica dinâmica deve conter uma variação de carga para a realização dos testes.

A fim de utilizar uma carga compressiva um *offset* de 75mN foi utilizado e uma amplitude de 75mN também, de modo que a carga irá variar de 0 à 150mN, não havendo desta forma a ocorrência de carga positiva, que no caso do TMA indica uma força de expansão, o que não faria sentido ao teste uma vez que não estaria mais em contato com a amostra.

A frequência utilizada é de 0,05Hz, estando dentro das indicações da norma ISO 6721 [69], a Figura 96 Mostra essas condições de frequência e variação de carga a ser utilizada nos testes dinâmicos.

Inicialmente testes foram realizados com condições de temperatura seguindo a Figura 92 e Figura 95 para verificar o comportamento das resinas com uma taxa de varredura constante, o procedimento deste teste dinâmico é detalhado no Anexo III.

Posteriormente para a finalidade de se obter módulo de elasticidade das resinas, determinou-se uma faixa constante nas temperaturas de 100°C e 200°C, por 30 minutos, uma vez que essas temperaturas se enquadram antes da região de transição vítrea.

A Figura 97 exemplifica essas condições selecionadas no *Conditions Editor*.

Essa condição de temperatura não se demonstrou adequada, uma vez que ocorre um tempo até que a temperatura do forno se estabiliza-se, como pode ser observado na Figura 75, no capítulo de resultados, que as regiões se estabilizaram em aproximadamente 120°C e 230°C.

Desta forma os testes foram realizados considerando essa diferença de temperatura em seus limites, sendo de 80 e 170°C. A Figura 98 exemplifica essas novas condições de temperatura e o Anexo IV detalha todo o processo.

Capítulo 4: Resultados

Neste capítulo, serão apresentados os principais resultados obtidos durante o trabalho, tanto para os testes de compressão e flexão em análise termomecânica, quanto para análise mecânica dinâmica realizada também por teste de compressão conforme abaixo, nas resinas de MDI e TDI.

Os resultados serão apresentados em gráficos realizados a partir do software *Thermal analysis* software TA7000 version 10.4, pela opção *Standart analysis*.

4.1 TMA - TESTE COMPRESSÃO

A análise termomecânica para o teste de compressão é realizada em 3 amostras de cada tipo de resina, MDI e TDI, nomeados de 1 à 3.

São coletados através das curvas de compressão resultados referentes a temperatura de transição vítrea, T_g , e os coeficientes médio de expansão da resina, e penetração que ocorre a partir do amolecimento da resina.

4.1.1 MDI

Ao término dos testes de compressão e a resina de MDI ser submetida a elevadas temperaturas, chegando à 400°C, observa-se que ela não se desfez por completo, apresentando-se carbonizada, com deformações em toda amostra, além de um orifício circular ao centro com as dimensões da sonda e se tornando extremamente frágil, se rompendo facilmente ao ser manuseada. A Figura 44 retrata uma amostra de MDI carbonizada após teste de compressão.



Figura 44: Amostra MDI após teste de compressão realizado.

As curvas dos 3 testes para MDI, nomeados como MDI 1, MDI 2 e MDI 3 são apresentados na Figura 45. Com o deslocamento da sonda sendo indicado no eixo vertical por TMA mm e o eixo horizontal indicando a temperatura em graus celsius.

Pode-se observar que na Figura 45 que as curvas para as 3 amostras são bem aproximadas, o que comprovam o comportamento do MDI quando submetidos à aquecimento ao longo do tempo.

Pode-se observar que que o MDI 1 e 2 tem curvas praticamente sobrepostas na região de transição vítrea, contudo mesmo que o MDI 3 tenha o início desta região a uma temperatura ligeiramente a baixo, a reta que apresenta o amolecimento da amostra e penetração da sonda é muito semelhante entre todas as amostras.

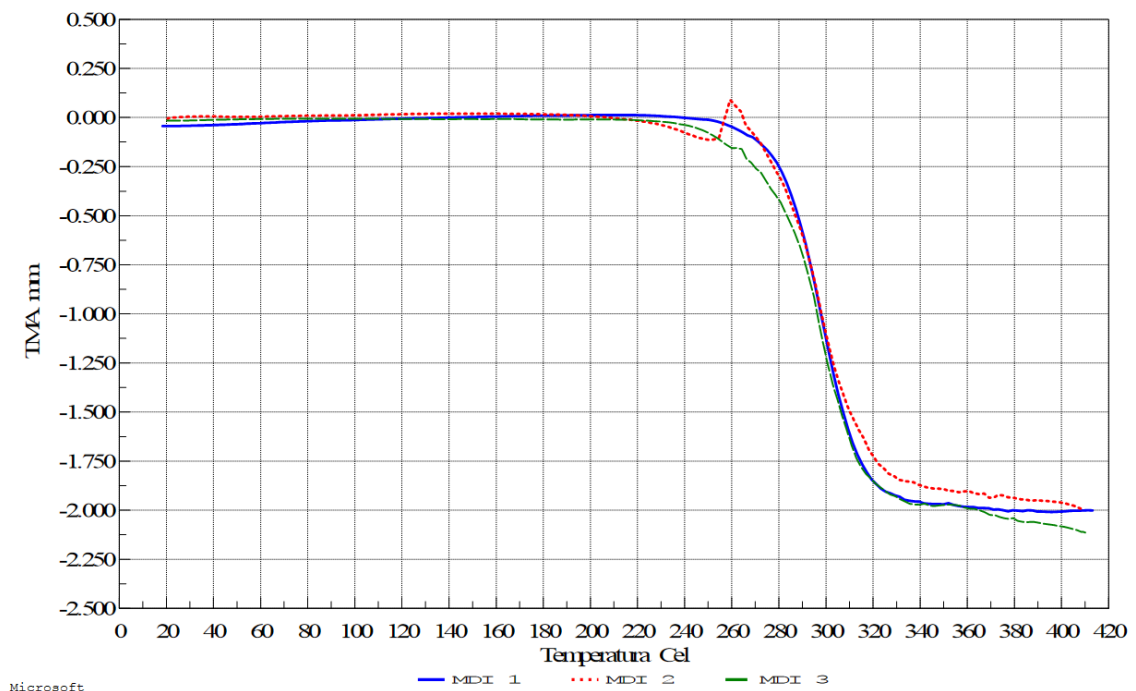


Figura 45: Gráfico compressão MDI's.

4.1.1.1 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g)

A temperatura de transição vítrea é calculada por duas linhas paralelas às inclinações das retas de modo que a sua intersecção represente a temperatura dessa região.

A Figura 46 é o gráfico de deformação por temperatura referente à amostra 1 de MDI (MDI 1), onde podemos observar uma leve expansão da matéria desde à ambiente até o início da região de transição vítrea, onde ocorre um rápido deslocamento da sonda para o interior da amostra.

A temperatura de transição vítrea para o MDI 1 encontrada foi de 278,48°C.

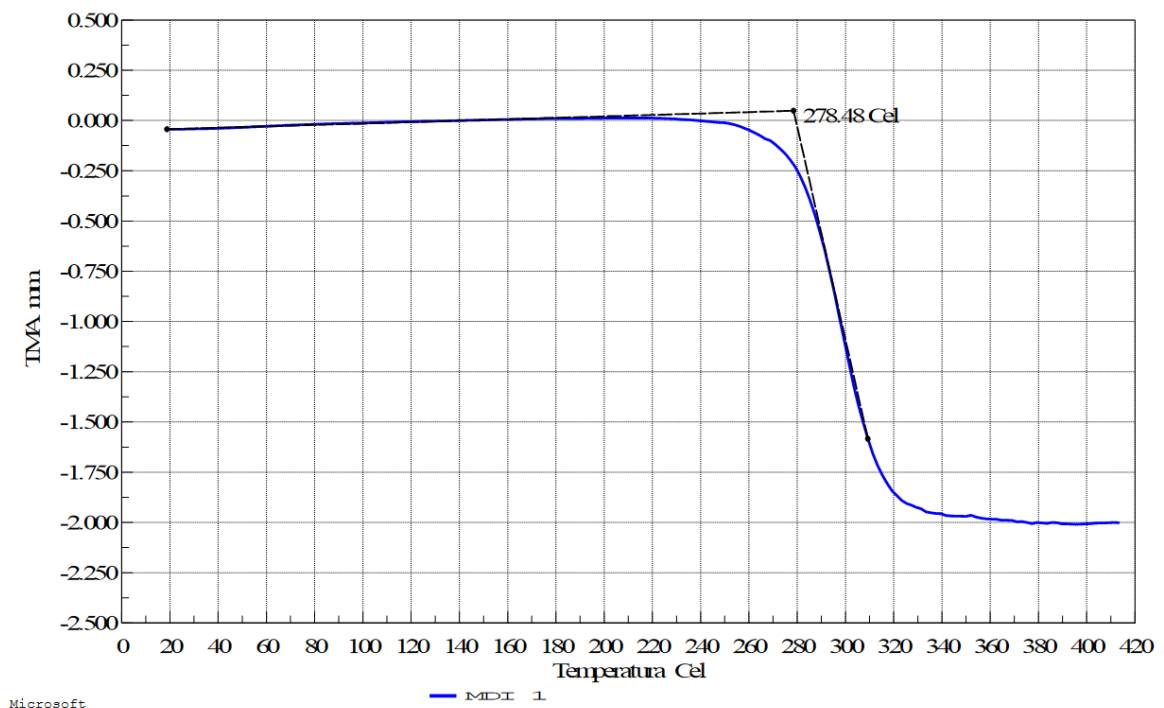


Figura 46: Gráfico compressão, T_g - MDI 1.

Para o MDI 2, Figura 47, as características foram parecidas ao do MDI 1, obtendo-se uma T_g de 278,24°C. Contudo é possível ver um pico de deslocamento na região de transição vítrea, que pode ser ocasionado por uma bolha de ar presente na amostra.

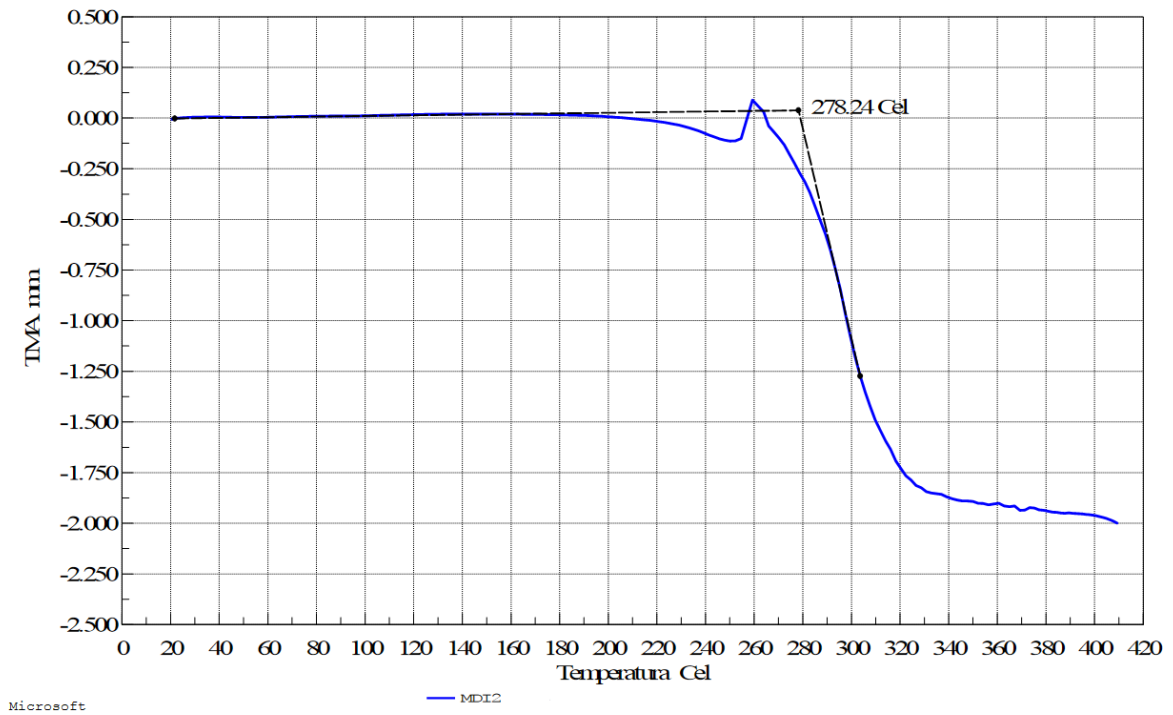


Figura 47: Gráfico compressão, T_g - MDI 2.

O MDI 3 apresenta características semelhantes aos anteriores, com uma T_g de 278°C, porém com uma expansão inicial não sendo tão visível graficamente, Figura 48.

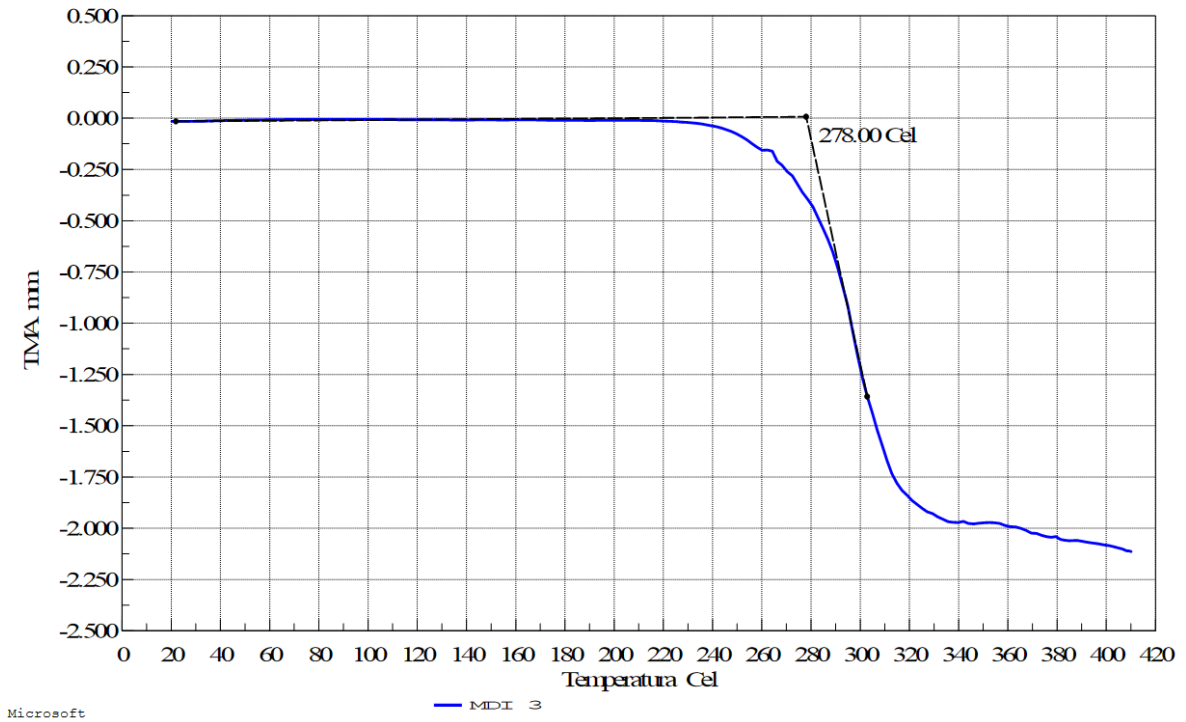


Figura 48: Gráfico compressão, T_g - MDI 3.

Desta maneira os valores de T_g das três amostras de MDI são representados na Tabela 12, na qual foi obtida uma temperatura de transição vítrea média de 278,24°C para o MDI, segundo Equação (20). A variância também foi obtida para cada amostra, Equação (21) [75], sendo na casa de 0,04, o que é uma dispersão muito baixa e comprova essas temperaturas para a resina de MDI.

$$\bar{T}_g = \frac{1}{n} \sum T_g \quad (20)$$

$$S^2 = \frac{\sum (T_g - \bar{T}_g)^2}{n} \quad (21)$$

Tabela 12: Temperatura transição vítrea MDI

Amostra	T_g (°C)	\bar{T}_g (°C)	S^2
1	278,48		
2	278,24	278,24	0,04
3	278,00		

4.1.1.2 COEFICIENTE DE EXPANSÃO E PENETRAÇÃO MÉDIO (α)

Um coeficiente de expansão é obtido a partir do início do teste, temperatura ambiente até o início da região de transição vítrea, e posteriormente por uma região de penetração na amostra. As Figura 49, Figura 50 e Figura 51 são os gráficos destes coeficientes para as resinas de MDI, sendo MDI 1, 2 e 3 respectivamente.

Os coeficientes são medidos através de uma linha linear entre dois pontos selecionados na região desejada, afim de se obter um coeficiente médio de expansão ou penetração, que representa o amolecimento da resina.

O coeficiente de expansão foi calculado desde a temperatura ambiente, por volta de 20°C até 220°C em média, e o de penetração iniciaram a uma temperatura próxima à 285°C e foram até 308°C. Esse valor de 308°C não representa o fim do deslocamento da sonda, uma vez que

há continuidade na curva de deformação, essa temperatura foi utilizada com a finalidade de se determinar o coeficiente de penetração. Desta maneira uma temperatura de 340°C pode representar a degradação final do material e fim deste processo.

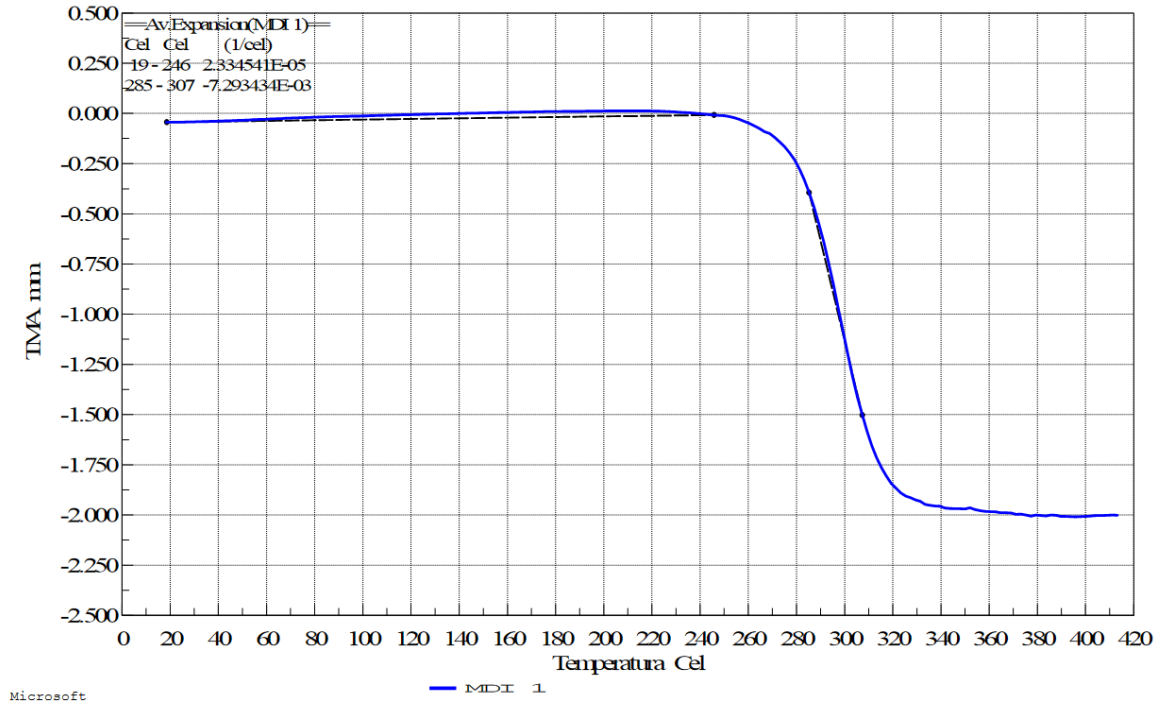


Figura 49: Gráfico compressão, α - MDI 1.

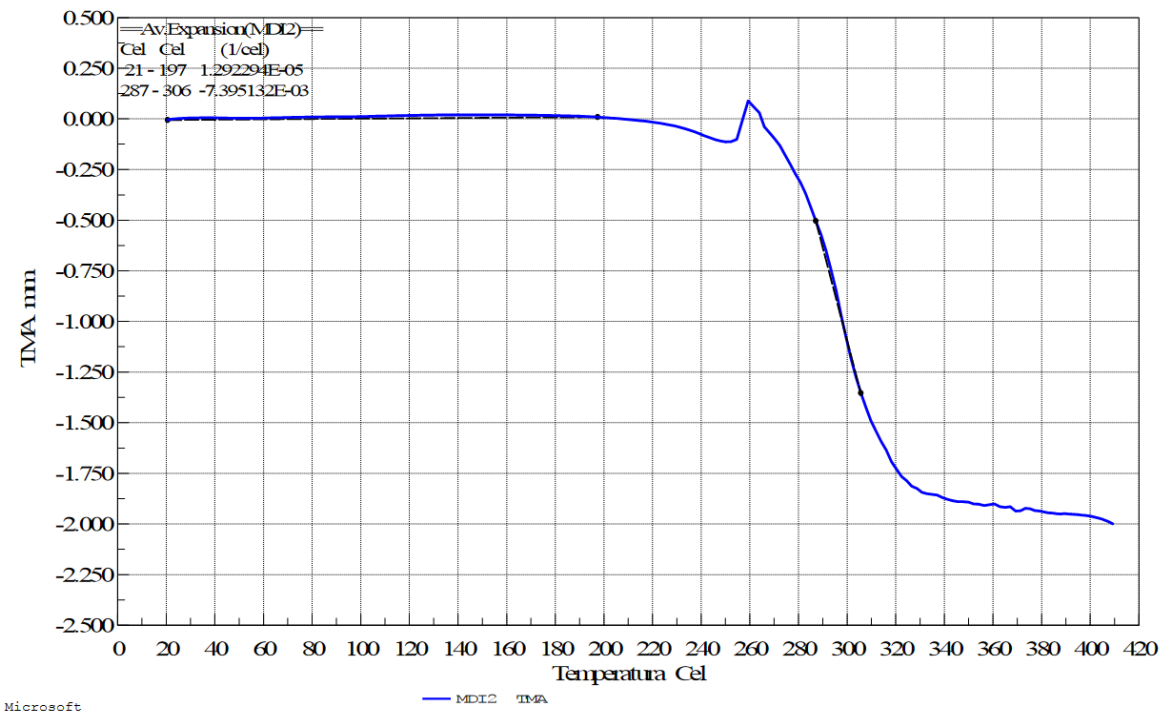


Figura 50: Gráfico compressão, α - MDI 2.

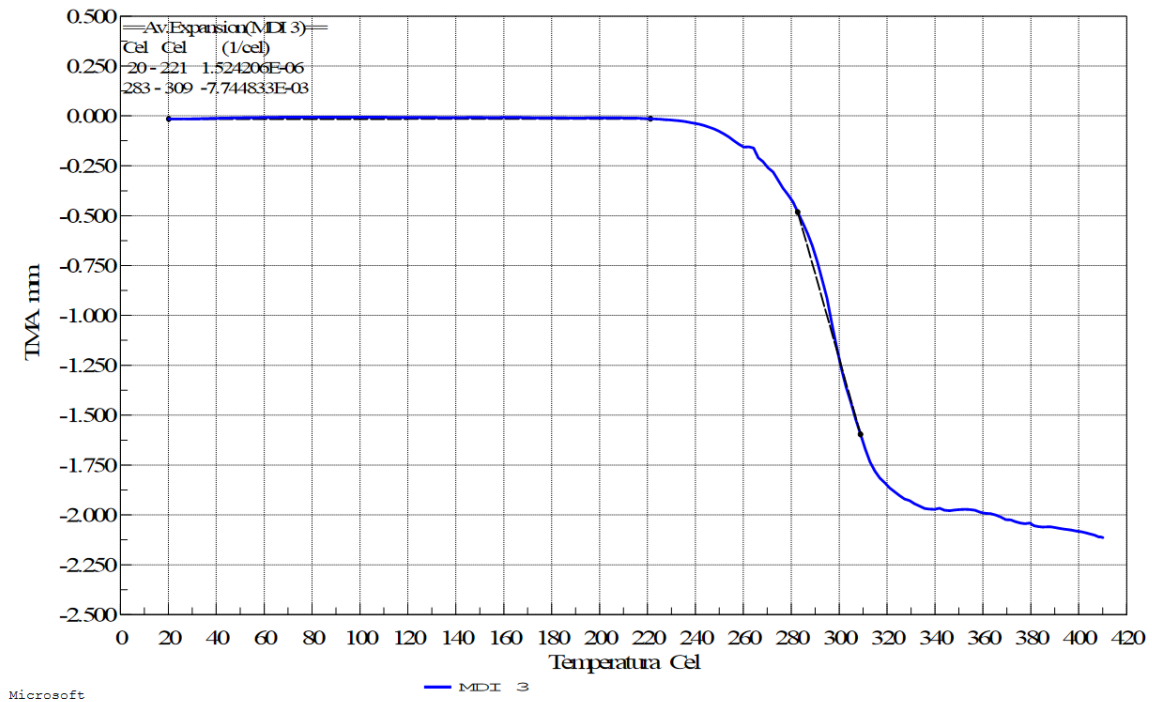


Figura 51: Gráfico compressão, α - MDI 3.

Os valores dos coeficientes de expansão, $|\alpha_{EXP}|$, e penetração, $|\alpha_{PEN}|$, médios são representados na Tabela 13, na qual podemos observar valores não muito próximos para as três resinas quanto ao coeficiente de expansão, porém ao se levar em consideração que são valores muito pequenos, na casa de 10^{-5} °C/min, não é uma diferença preocupante, visto que todas representam uma leve expansão, estando muito próximas do 0.

Já o coeficiente de penetração se obteve valores praticamente iguais, e um coeficiente de penetração médio de $7,478 \times 10^{-3}$ °C/min. Esses valores muito próximos comprovam realmente a temperatura de degradação da resina, assim como sua variância muito pequena.

Tabela 13: Coeficiente expansão e penetração MDI

Amostra	$ \alpha_{EXP} $	$ \overline{\alpha_{EXP}} $	S^2	$ \alpha_{PEN} $	$ \overline{\alpha_{PEN}} $	S^2
1	$2,334 \times 10^{-5}$			$7,293 \times 10^{-3}$		
2	$1,292 \times 10^{-5}$	$1,259 \times 10^{-5}$	$7,94 \times 10^{-11}$	$7,395 \times 10^{-3}$	$7,478 \times 10^{-3}$	$3,74 \times 10^{-8}$
3	$1,524 \times 10^{-6}$			$7,745 \times 10^{-3}$		

4.1.2 TDI

Para as amostras de TDI foi repetido o mesmo procedimento realizado nas amostras de MDI, com a temperatura de transição vítrea sendo obtida pela intersecção de duas linhas tangentes e os coeficientes de expansão e penetração por uma linha linear média.

A Figura 52 traz a representação gráfica das 3 amostras de TDI e sua proximidade.

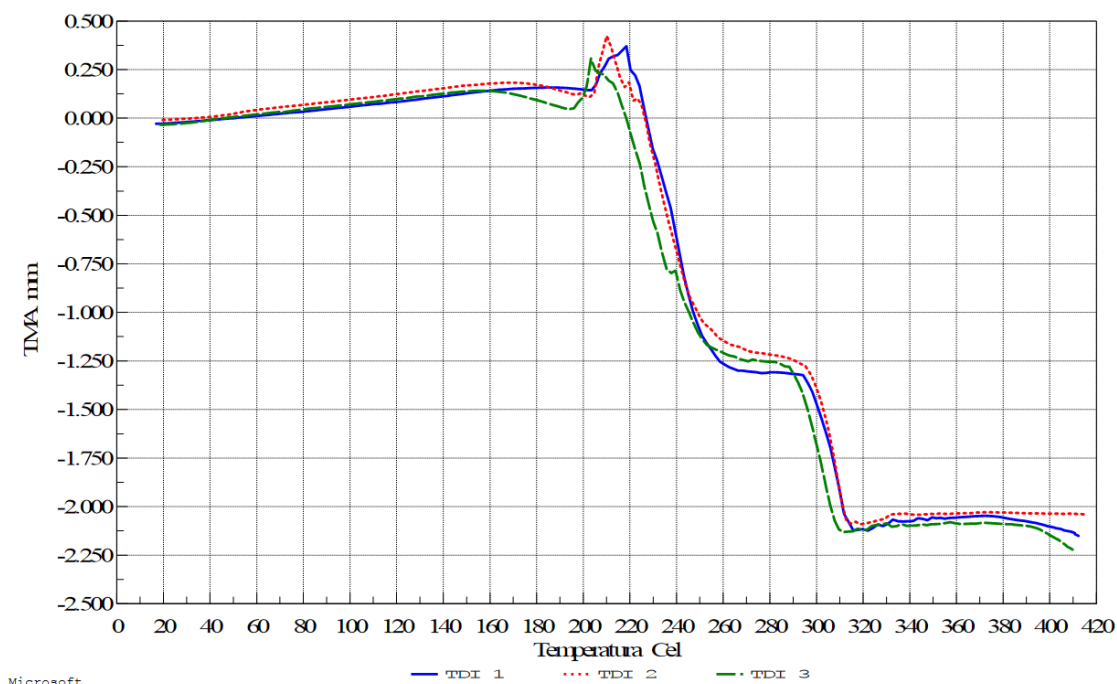


Figura 52: Gráfico compressão TDI's.

4.1.2.1 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g)

As resinas de TDI apresentam um pico após a expansão e ao início da transição vítrea, ocorre um rápido aumento da dimensão da amostra e posteriormente inicia o amolecimento da resina. Conforme Figura 53, Figura 54 e Figura 55, respectivamente as resinas de TDI 1, 2 e 3.

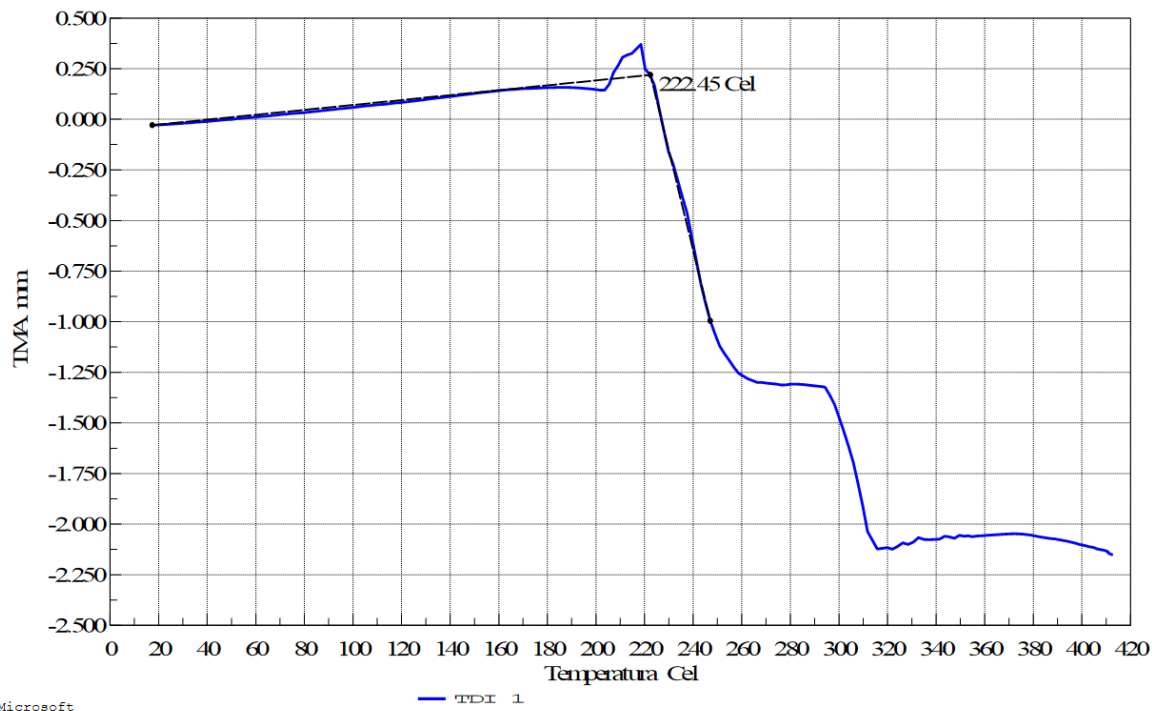


Figura 53: Gráfico compressão, T_g - TDI 1.

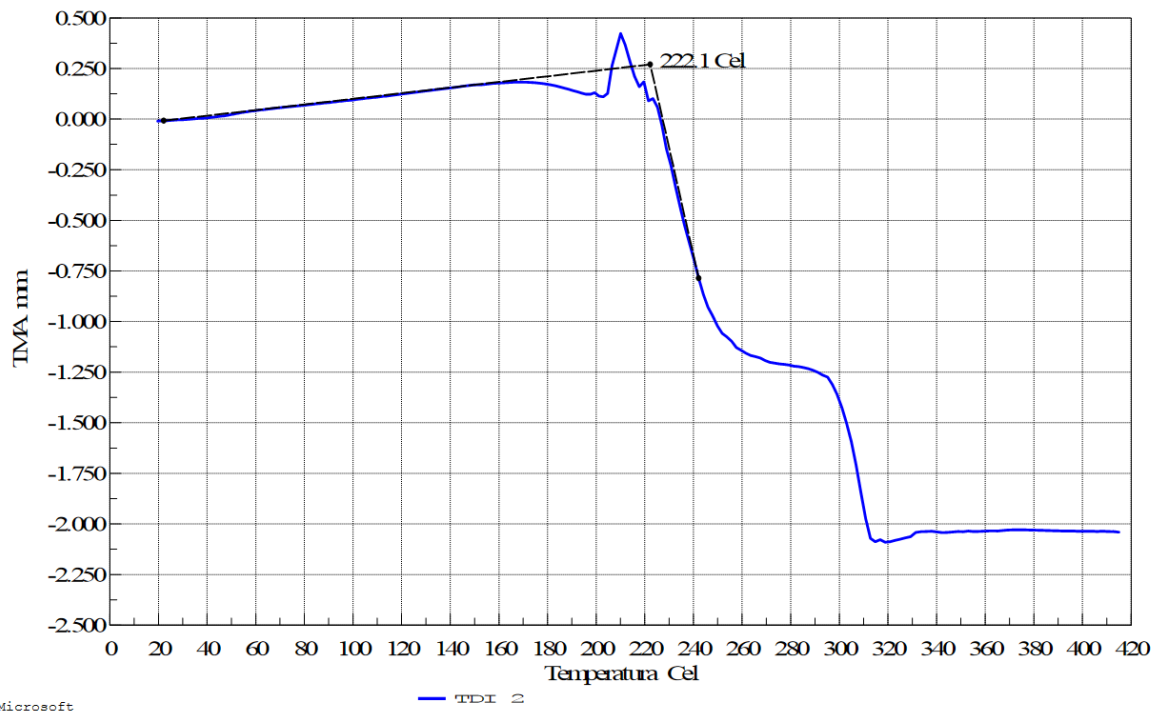


Figura 54: Gráfico compressão, T_g - TDI 2.

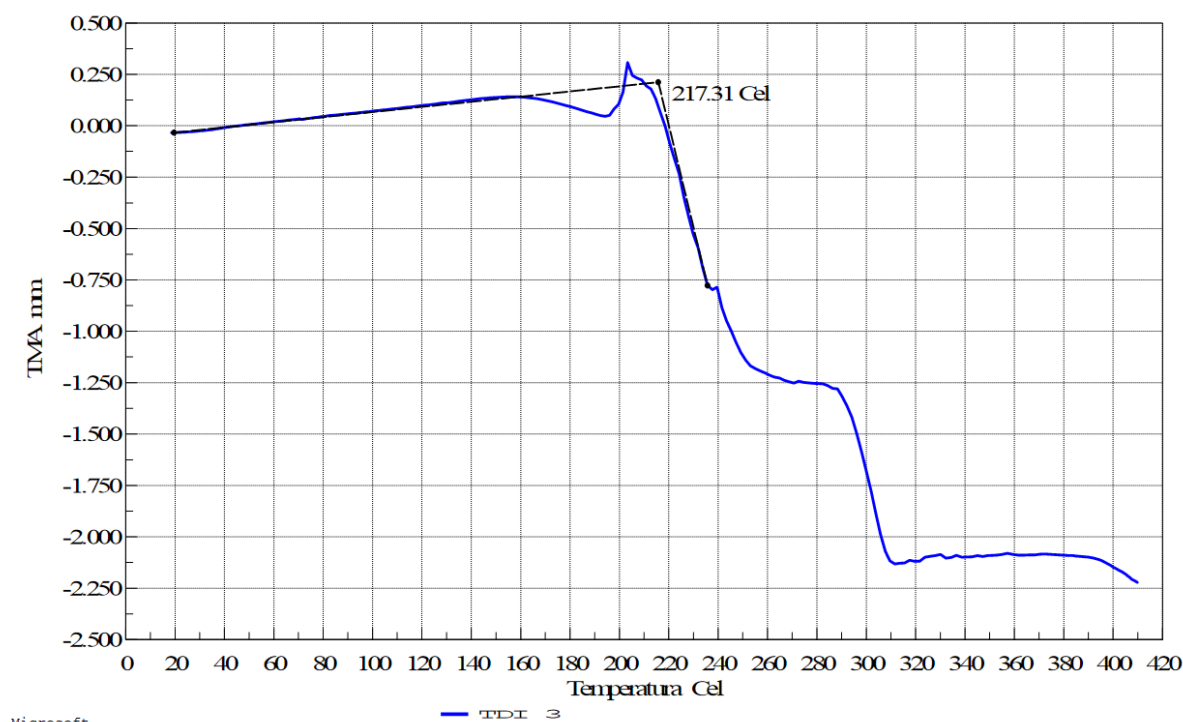


Figura 55: Gráfico compressão, T_g - TDI 3.

A partir das figuras acima as temperaturas de transição vítrea foram obtidas e registradas na Tabela 14, com o TDI apresentando 222,45°C, o TDI 2 com um valor muito próximo de 222,10°C e o TDI 3 com uma temperatura ligeiramente inferior de 217,10°C.

A temperatura média é de 220,62°C para as resinas de TDI, e todos os valores encontrados são considerados muito próximos, comprovados por uma variância de 5,50.

Tabela 14: Temperatura transição vítrea TDI

Amostra	T_g (°C)	$\overline{T_g}$ (°C)	S^2
1	222,45		
2	222,10	220,62	5,50
3	217,31		

4.1.2.2 COEFICIENTE DE EXPANSÃO E PENETRAÇÃO MÉDIO (α)

A degradação da resina de TDI ocorre de maneira diferente da resina de MDI, sendo observado duas regiões de amolecimento, e tendo entre elas uma região constante o que demonstra que a degradação do TDI não ocorre em apenas uma etapa.

Essa existência de uma região intermediária de não degradação da resina pode ser observada nas Figura 56, Figura 57 e Figura 58, assim como seus respectivos coeficientes de expansão e penetração para o TDI 1, 2 e 3.

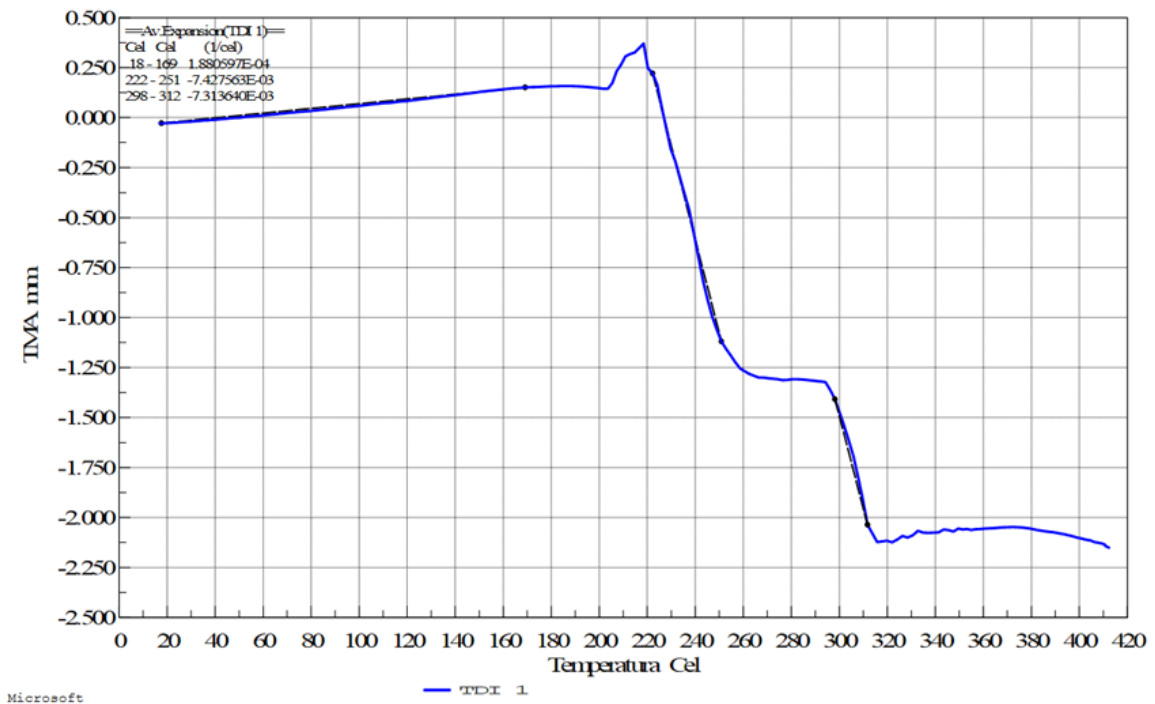


Figura 56: Gráfico compressão, α - TDI 1.

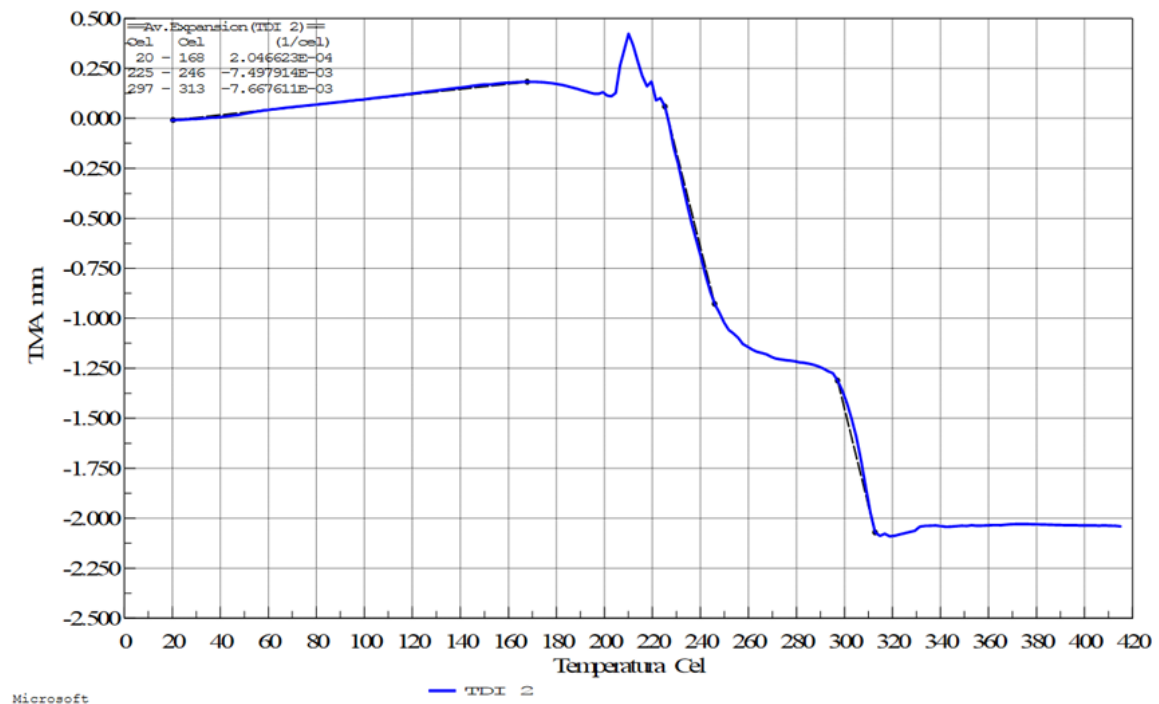


Figura 57: Gráfico compressão, α - TDI 2.

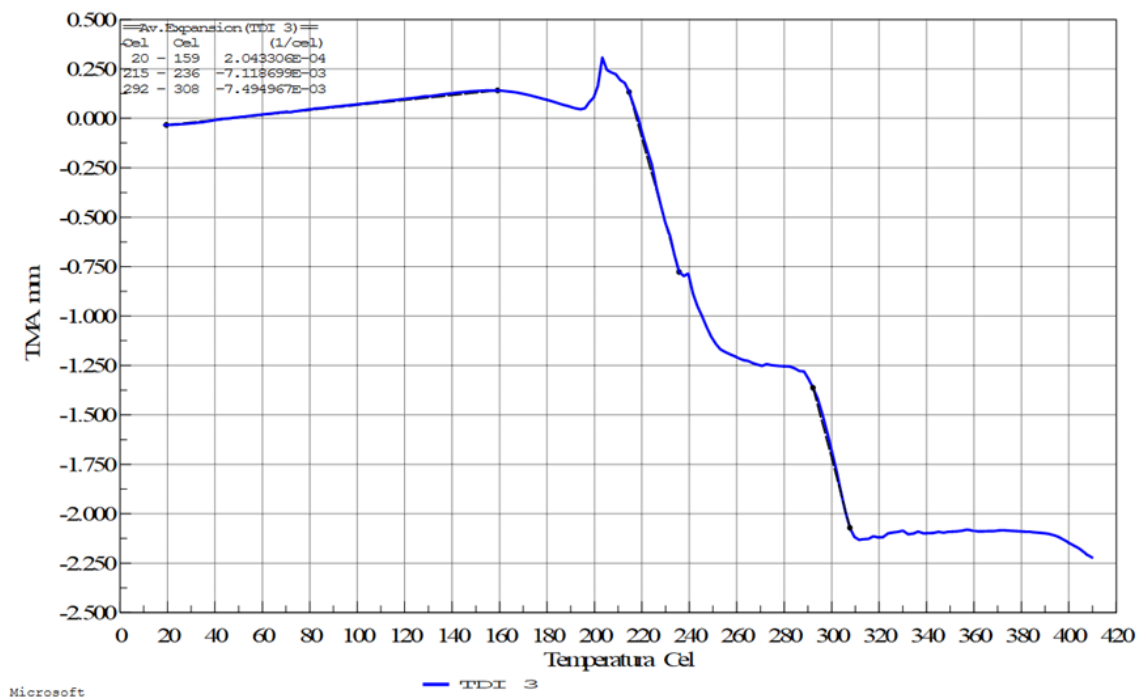


Figura 58: Gráfico compressão, α - TDI 3.

A Tabela 15 contém os valores do coeficiente de expansão, o qual já se é bem nítida tal expansão, com um coeficiente médio de $1,990 \times 10^{-4}$, e erros baixos das amostras em relação a esse valor.

Tabela 15: Coeficiente expansão TDI.

Amostra	$ \alpha_{EXP} $	$ \overline{\alpha_{EXP}} $	S^2
1	$1,881 \times 10^{-4}$		
2	$2,047 \times 10^{-4}$	$1,990 \times 10^{-4}$	$6,01 \times 10^{-11}$
3	$2,043 \times 10^{-4}$		

A Tabela 16 contém os valores dos coeficientes de penetração nas regiões 1 e 2, expressos por $|\alpha_{PEN1}|$ e , com valores médios de $7,348 \times 10^{-3}$ e $7,492 \times 10^{-3}$ respectivamente. Estes coeficientes médios de penetração são muito próximos entre si também, com um erro relativo entre eles de 1,92%, seguindo a Equação (22) e tendo como referência X_1 o primeiro coeficiente de penetração, o que indica que as duas regiões de penetração são de mesma característica.

$$E_r = \frac{X_2 - X_1}{X_1} \quad (22)$$

Tabela 16: Coeficiente Penetração TDI.

Amostra	$ \alpha_{PEN1} $	$ \overline{\alpha_{PEN1}} $	S^2	$ \alpha_{PEN2} $	$ \overline{\alpha_{PEN2}} $	S^2	$E_{rPEN1-2}$
1	$7,428 \times 10^{-3}$			$7,314 \times 10^{-3}$			
2	$7,498 \times 10^{-3}$	$7,348 \times 10^{-3}$	$2,71 \times 10^{-8}$	$7,668 \times 10^{-3}$	$7,492 \times 10^{-3}$	$2,09 \times 10^{-8}$	1,92%
3	$7,118 \times 10^{-3}$			$7,495 \times 10^{-3}$			

Um teste para a resina de TDI foi realizado apenas até a temperatura de 280°C e interrompido, temperatura média da região constante entre as regiões de penetração a fim de determinar a característica da resina nessa região.

A Figura 59 é a amostra de TDI com o processo interrompido a 280°C, na qual podemos ver em (b) a amostra ainda em contato com a sonda e em (a) o seu aspecto mole, demonstrando que já houve processo de amolecimento, porém não por completo. A resina apresenta-se com um aspecto pastoso e qualquer leve toque ela perde suas dimensões.

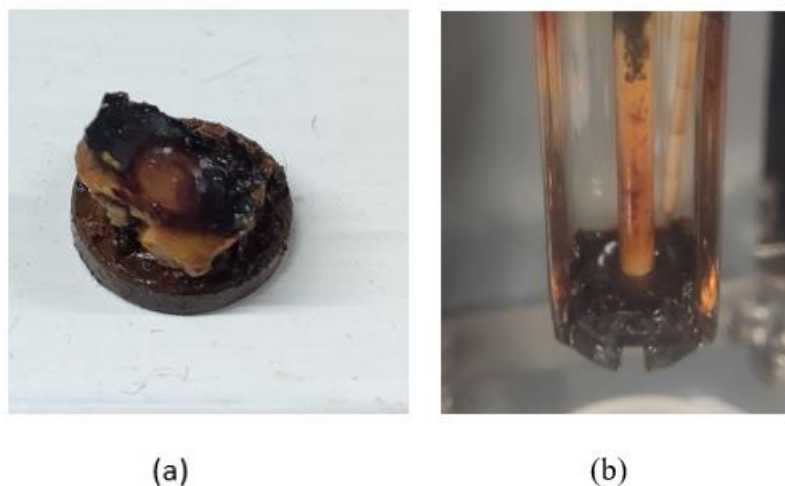


Figura 59: Amostra de TDI em região constante entre as regiões de penetração. (a): TDI à 280°C; (b): TDI à 280°C no TMA.

4.1.3 COMPARAÇÃO MDI e TDI

Os resultados dos 3 testes de MDI e TDI são expostos na Figura 60, na qual podemos observar as suas diferenças, com o MDI possuindo apenas uma região de penetração e o TDI por sua vez tendo esse processo dividido em duas etapas.

Além disso observa-se uma expansão do TDI muito maior do que o MDI até o início da região vítrea, e a diferença da temperatura em que ocorre a transição vítrea, com a T_g média do MDI sendo de 278,24°C e do TDI de 220,62, ocasionando em uma diferença de 57,62°C em favor da resina de MDI para resistência a altas temperaturas.

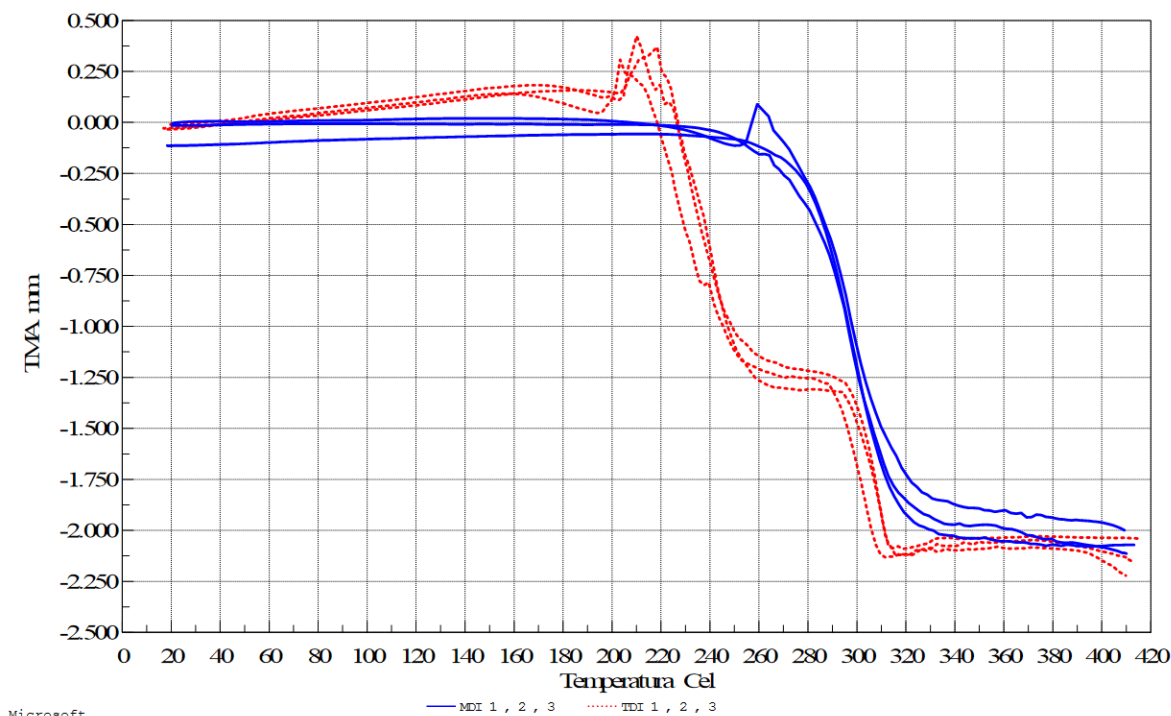


Figura 60: Gráfico compressão MDI e TDI.

Além dessas medidas uma temperatura de penetração é determinada para cada amostra conforme as Figura 99 - Figura 104 do anexo V. Um registro da temperatura no ponto de inflexão na região de transição vítrea, sendo ele medido ao fim da curva e início da reta de penetração indica a temperatura de penetração T_p .

Os valores para a temperatura de penetração estão na Tabela 24 - anexo V, onde os valores encontrados para a temperatura de penetração são próximos aos da temperatura de transição vítrea, porém valores ligeiramente maiores, com uma temperatura média de 280,91°C um erro de 0,95% em relação a temperatura de transição vítrea. Para a resina de TDI esses valores são de 221,32°C e 0,31%.

4.2 TMA - TESTE FLEXÃO

Os testes de flexão da análise térmica tiveram os mesmos parâmetros, com a mesma taxa de aquecimento e mesma força do que o TMA - TESTE COMPRESSÃO. Foram realizados três testes distintos para MDI e três também para TDI, nomeados de 1 à 3.

São coletados através do teste de flexão resultados referentes a temperatura de transição vítrea, T_g , a fim de compara-lo com os resultados de TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO

VÍTREA (T_g) dos testes de compressão, uma vez que são diferentes as dimensões das amostras entre os testes e também as dimensões da sonda que aplica a tensão.

O comportamento do MDI no teste de flexão é muito semelhante ao seu comportamento quando submetido ao teste de compressão, conforme suas curvas de deslocamento com o aumento da temperatura nas Figura 61, Figura 62 e Figura 63, para as amostras 1, 2 e 3 respectivamente.

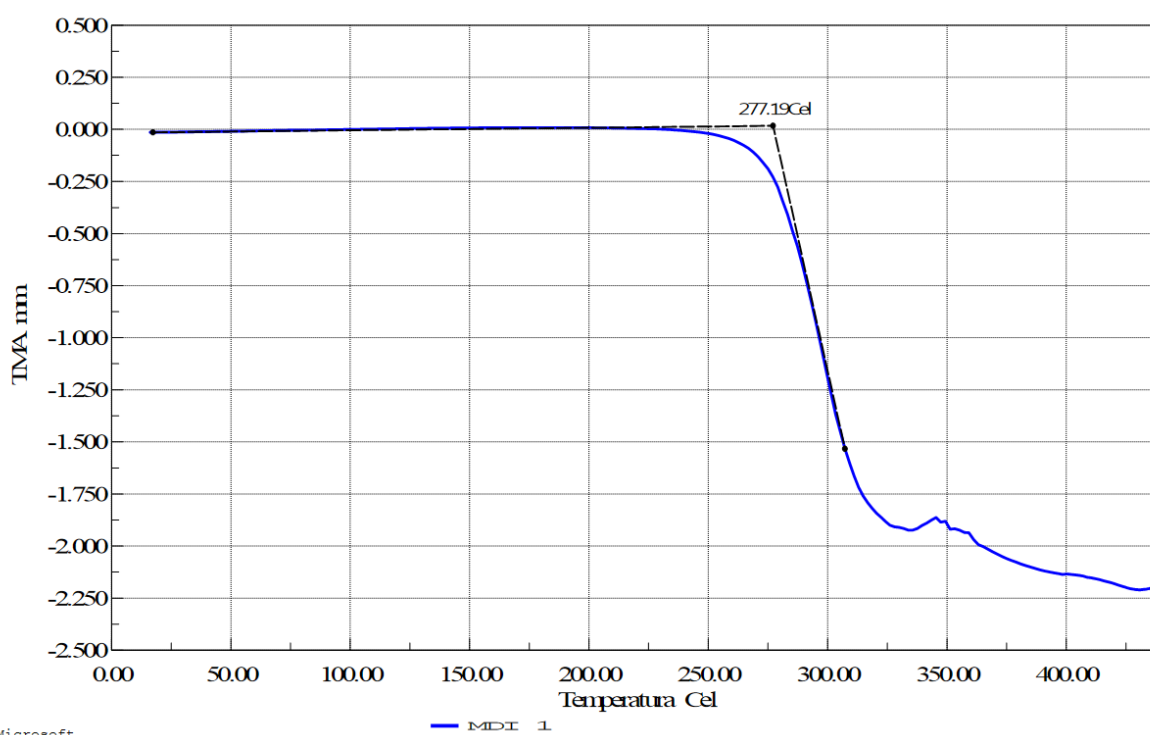


Figura 61: Gráfico flexão, T_g - MDI 1.

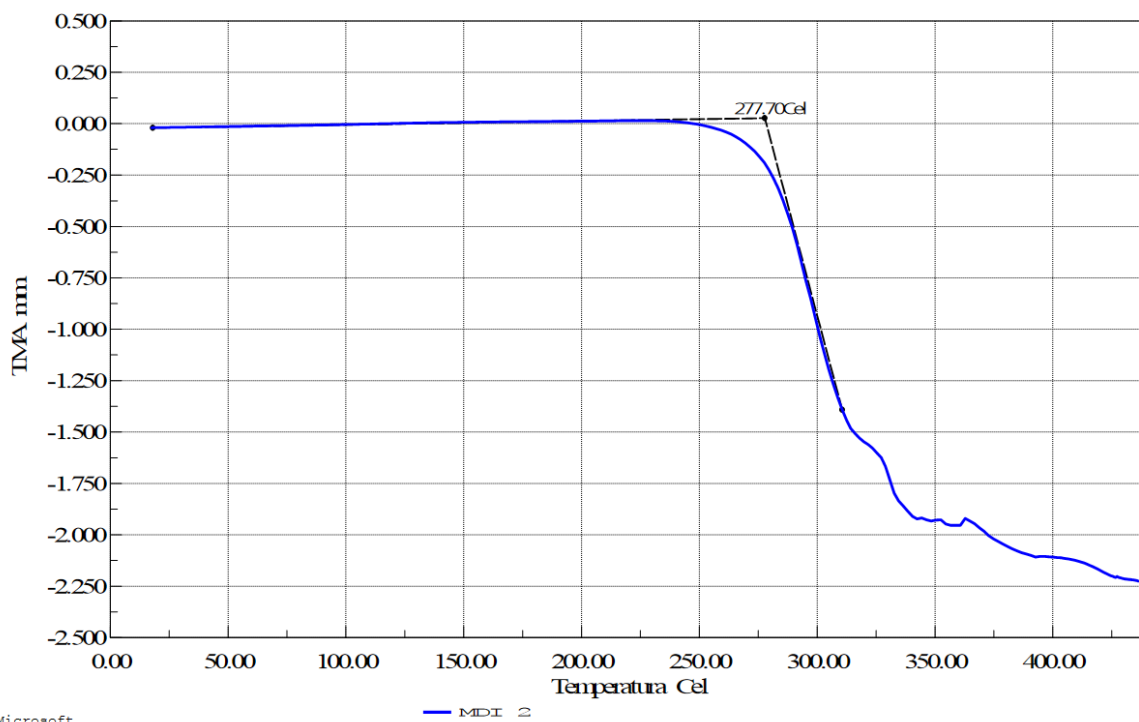


Figura 62: Gráfico flexão, T_g - MDI 2.

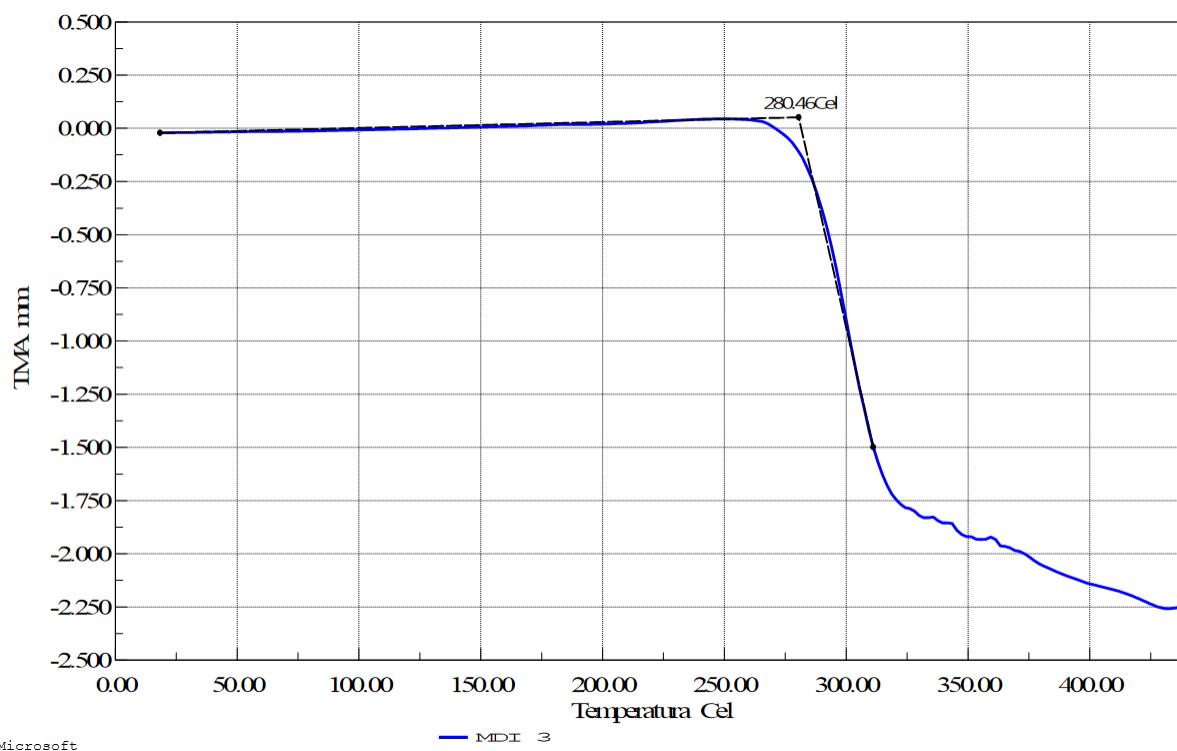


Figura 63: Gráfico flexão, T_g - MDI 3.

Os valores da temperatura da transição vítrea para as três amostras estão registrados na Tabela 17, assim como sua temperatura média de 278,45 °C. Ao comparar esta temperatura de

transição vítrea com a temperatura obtida no teste de compressão observou-se temperaturas extremamente próximas, com um erro de 0,08% utilizando a temperatura de transição vítrea do teste de compressão como referência, comprovando que a faixa de 278°C é uma temperatura de degradação para a resina de MDI.

Tabela 17: Temperatura de transição vítrea MDI - Flexão

Amostra	T_g (°C)	\overline{T}_g (°C)	S^2	$E_r (T_{g-comp/flex})$
1	277,19			
2	277,70	278,45	2,06	0,08
3	280,46			

Os gráficos de flexão para as três resinas de TDI são mostrados pelas Figura 64, Figura 65 e Figura 66 respectivamente. Suas curvas diferentemente do MDI não se apresentaram semelhantes quando comparadas ao teste de compressão, observa-se a região de transição vítrea ocorre em duas etapas também, porém a primeira possui inclinação muito maior.

Essa região pode ser explicada por o TDI ser um material flexível, nesta primeira etapa o TDI estar em um processo de amolecimento, conforme Figura 59, e por se tratar de um teste de flexão, com a amostra apoiada sobre dois pontos a força aplicada deformou a amostra na direção da base do teste no seu início de degradação.

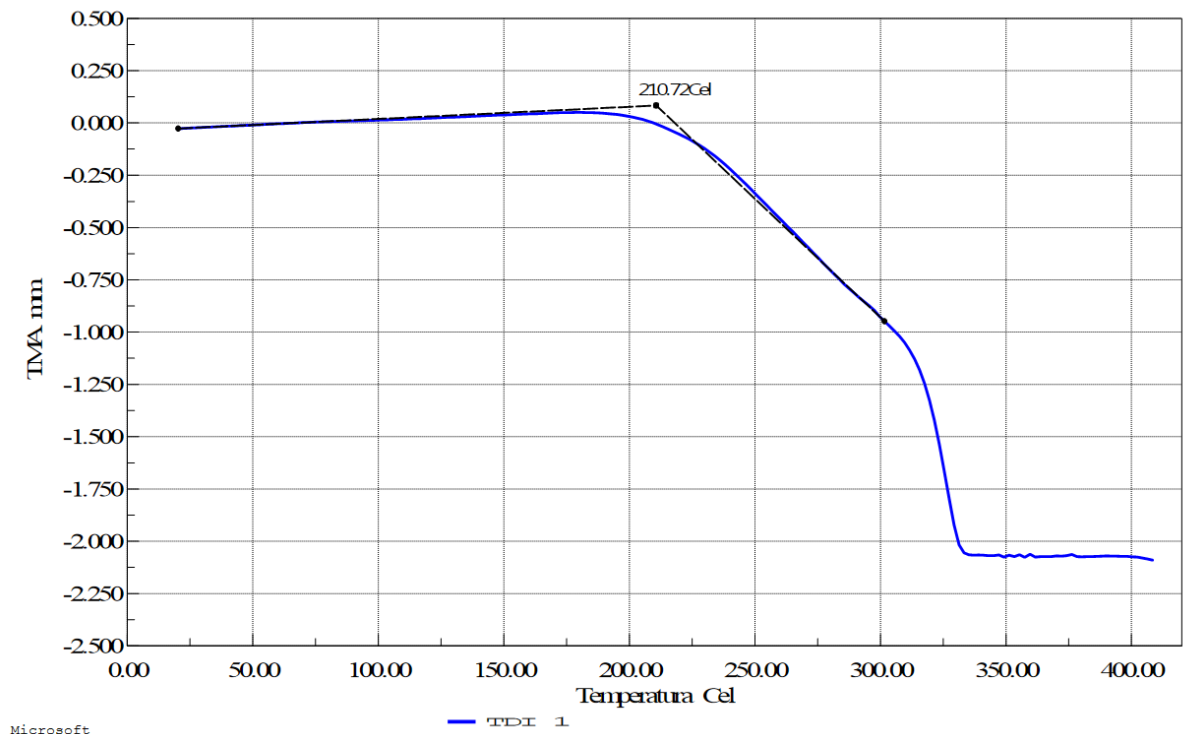


Figura 64: Gráfico flexão, T_g - TDI 1.

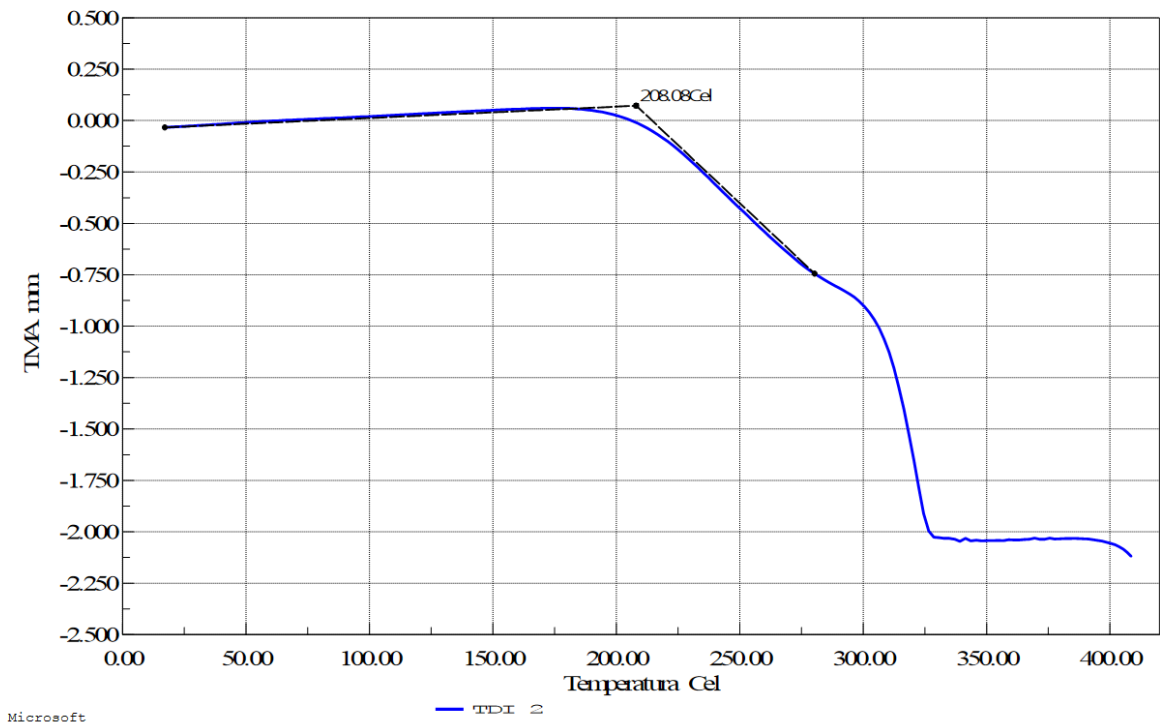


Figura 65: Gráfico flexão, T_g - TDI 2.

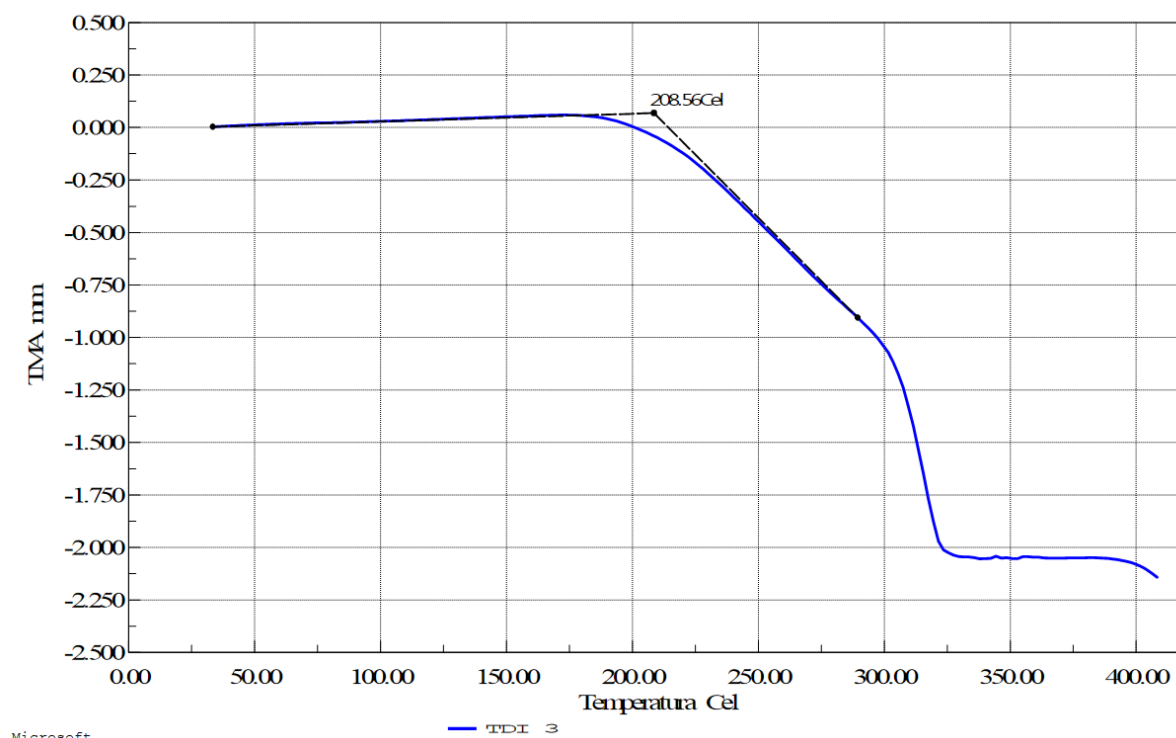


Figura 66: Gráfico flexão, T_g - TDI 3.

As temperaturas de transição vítrea para as amostras foram registradas na Tabela 18, com uma média de 209,12°C. Esse valor médio de temperatura de transição vítrea se apresenta um pouco abaixo do obtido no teste de compressão, com uma diferença de 11,5°C e um erro 5,5% entre os métodos de compressão e flexão.

Esta considerável diferença entre as temperaturas se justifica de forma a curvatura presente no teste flexão, por ser mais inclinada e deslocar a T_g para a esquerda e diminuir seu valor.

Tabela 18: Temperatura de transição vítrea TDI - Flexão

Amostra	T_g (°C)	\bar{T}_g (°C)	S^2	E_r ($T_{g-comp}/flex$)
1	210,72			
2	208,08	209,12	1,32	5,50%
3	208,56			

Devido a esta grande diferença entre as temperaturas de transição vítrea, a temperatura de penetração, T_p , é calculada no anexo II com a finalidade de obter valores mais aproximados. Assim como no anexo I é medida com um registro da temperatura no ponto de inflexão na região de transição vítrea, sendo ele medido ao fim da curva e início da reta de penetração.

A Figura 108, Figura 109 e Figura 110 presentes no anexo VI representam a temperatura de penetração nas amostras de TDI, sendo coletado dois pontos de T_p em cada amostra, uma em cada início de sua respectiva região de penetração ou amolecimento.

A Tabela 19 contém os valores das temperaturas de penetração com uma média de 220,82°C, e obtendo um erro relativo em relação à temperatura de transição vítrea no teste de compressão de 0,09%, o qual é um erro baixo e indica a comprovação para a faixa de temperatura encontrada para a resina de TDI.

Tabela 19: Temperatura de Penetração TDI - Flexão

Amostra	T_p (°C)	\bar{T}_p (°C)	S^2	$E_r (T_{g-comp} / T_{P-FLEX})$
1	221,74			
2	220,80	220,82	0,55	0,09%
3	219,92			

Por sua vez as Figura 105, Figura 106 e Figura 107 mostram a temperatura de penetração de cada amostras de MDI, conforme Tabela 20, nota-se uma semelhança quando comparadas à temperatura de penetração no teste de compressão como valor de referência, com erro de apenas 0,22%.

Tabela 20: Temperatura de Penetração MDI - Flexão

Amostra	T_p (°C)	\bar{T}_p (°C)	S^2	$E_r (T_{P-comp/flex})$
1	283,19			
2	283,52	283,55	0,09%	0,22%
3	283,93			

4.3 DMA – TESTE COMPRESSÃO

4.3.1 TEMPERATURA AMBIENTE ATÉ 400°C

Inicialmente foram realizados testes para uma varredura de temperatura constante, da temperatura ambiente até 400°C, contudo devido ao forno permanecer aquecido esta temperatura se estende até 420°C, conforme Figura 67, a fim de determinar as propriedades mecânicas, em especial o módulo de elasticidade das resinas.

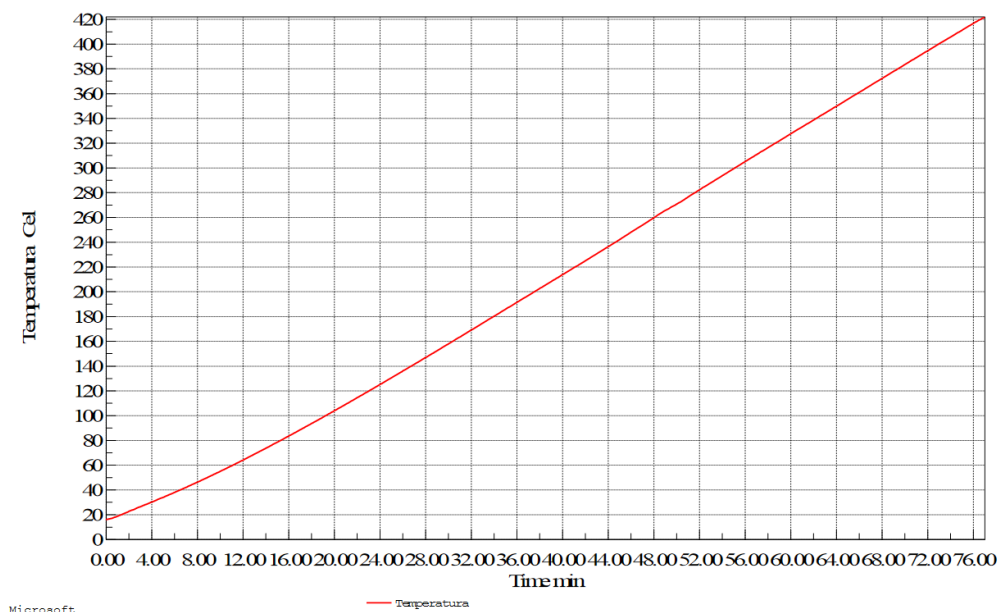


Figura 67: Gráfico temperatura com taxa de varredura constante – DMA.

A Figura 68 fornece graficamente a variação da força pela temperatura, onde podemos ver pelas ondas senoidais em verde que permanecem com uma amplitude constante de 75mN. Assim como a taxa da força em função da temperatura que também possui praticamente a mesma variação, em fúcsia, na qual pequenas diferenças podem ser explicadas por a taxa de aquecimento ter pequenas variações, como visto na Figura 67, na qual se aproxima muito de uma reta, porém não é uma reta perfeita.

Também é observado o deslocamento da sonda em azul, e sua taxa pela temperatura em vermelho, nas quais a variação de suas ondas aumentam a partir da região de transição vítrea, a qual indica a degradação da amostra.

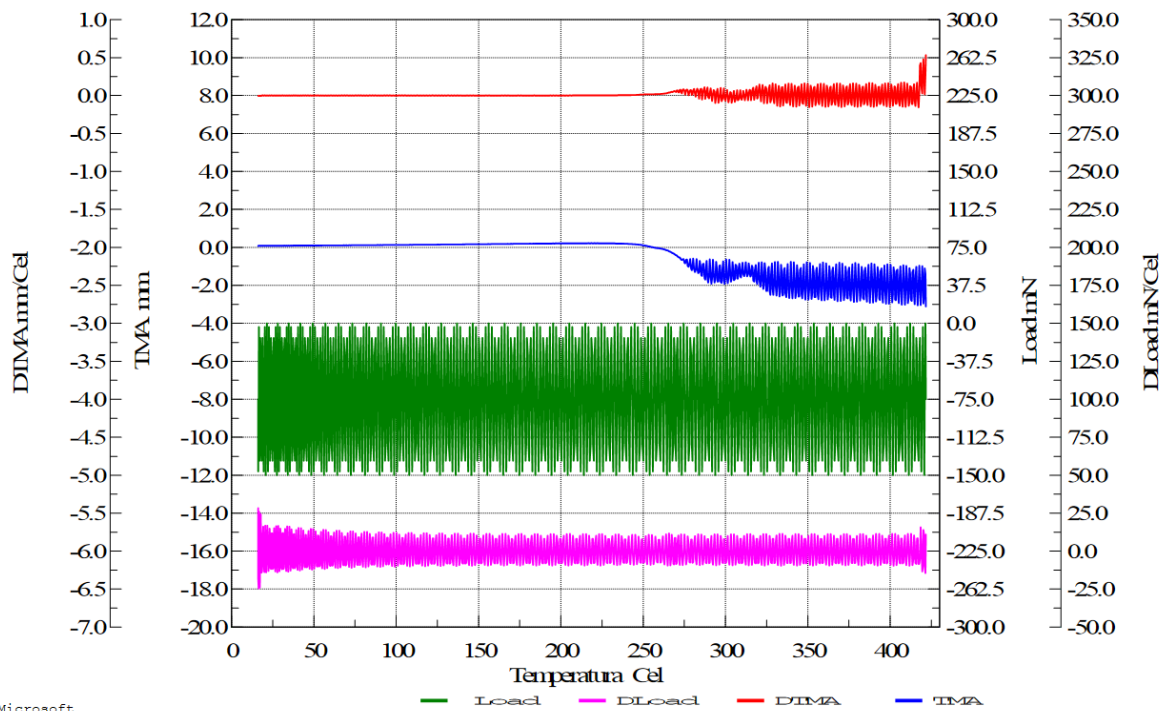


Figura 68: Carga e deformação à uma taxa de aquecimento constante, amostra de MDI 1.

O comportamento das amostras de MDI ao ser submetido a essas condições de variação de carga e um aquecimento desde a temperatura ambiente até 400°C, é mostrado nas Figura 69, Figura 70 e Figura 71. Nelas podemos observar no lado direito um conjunto de linhas verticais que indicam a região de expansão da resina que representa uma condição rígida da resina.

Na parte esquerda o deslocamento de elipse representa a parte elástica da resina, na qual ocorre um maior deslocamento da sonda e indica a degradação do material, e entre as duas regiões já citadas é a região de transição vítrea.

Com a existência de diversas curvas, diferentes entre si devido ao aumento da temperatura, é muito difícil de se obter dados sob condições de temperatura que se deseja analisar.

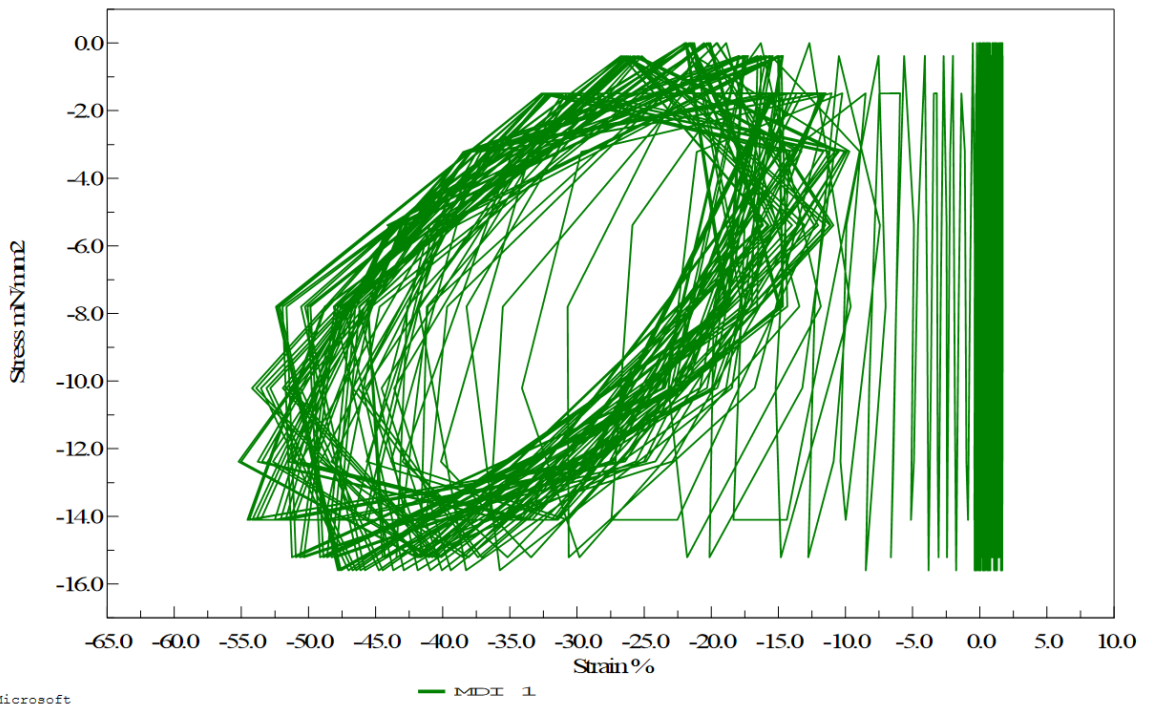


Figura 69: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - MDI 1.

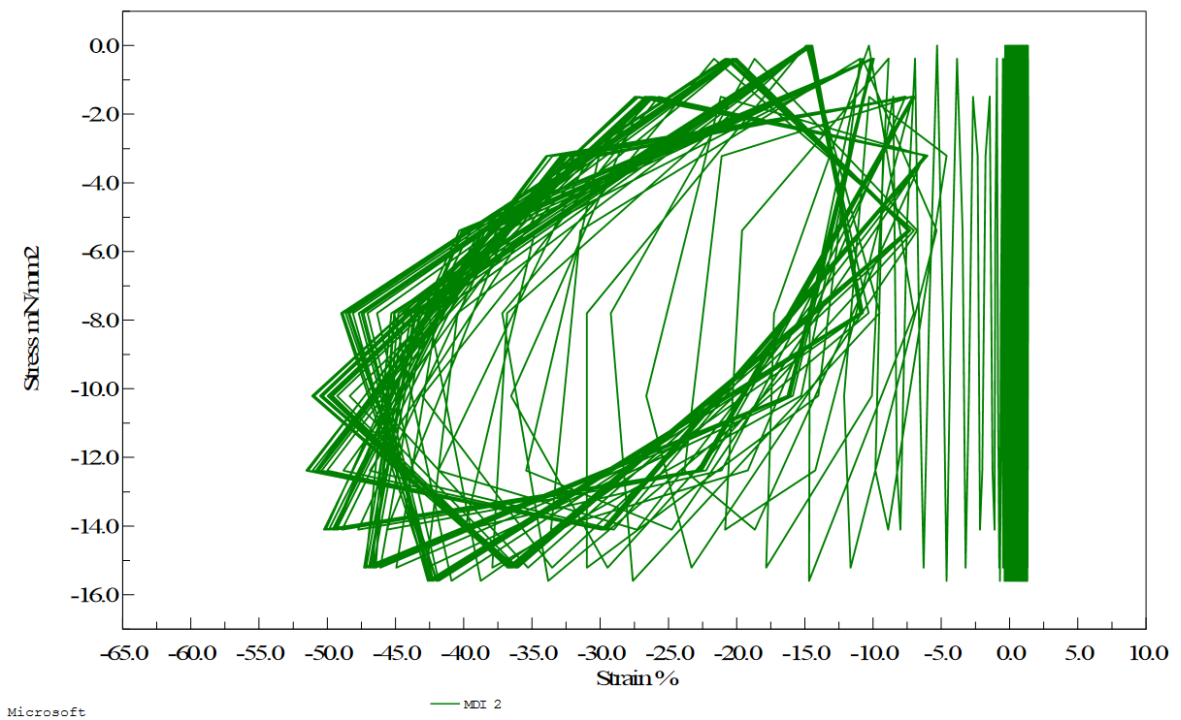


Figura 70: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - MDI 2.

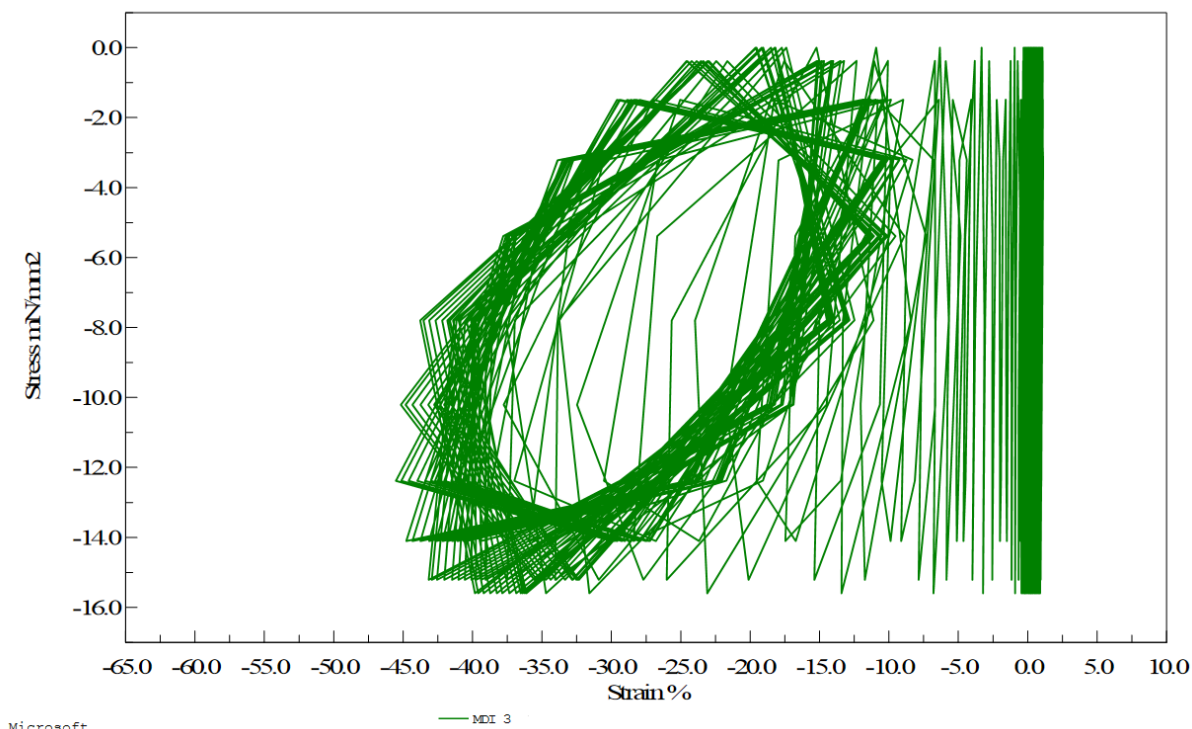


Figura 71: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - MDI 3.

Para a resina de TDI as formações das três regiões apresentam-se como nas resinas de MDI, conforme as Figura 72, Figura 73 e Figura 74, para as amostras de TDI 1, 2 e 3 respectivamente.

Entretanto a região à direita dos gráficos possui uma variação maior quando comparadas a resina de MDI devido ao fato do TDI ser mais flexível e proporcionar maior deslocamento da sonda do que o MDI.

A região na qual é formada uma elipse possui uma inclinação mais acentuada do que a resina de MDI, o que se deve ao fato do MDI estar como um material carbonizado e o TDI ser completamente degradada.

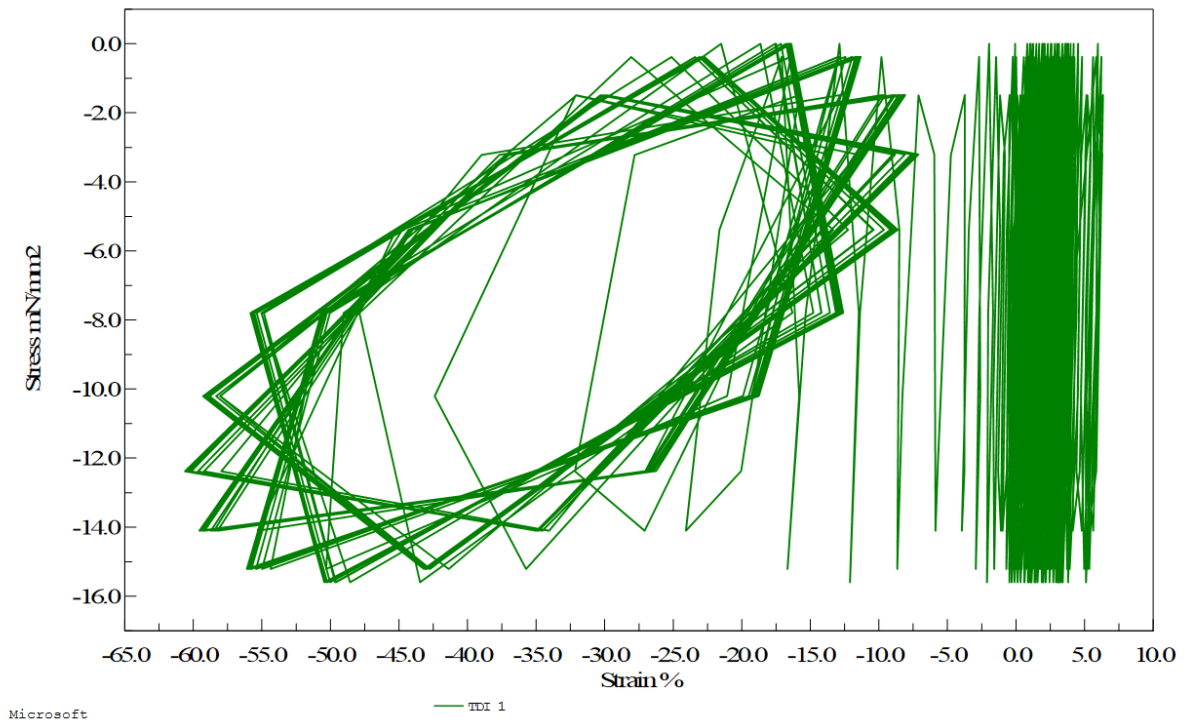


Figura 72: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - TDI 1.

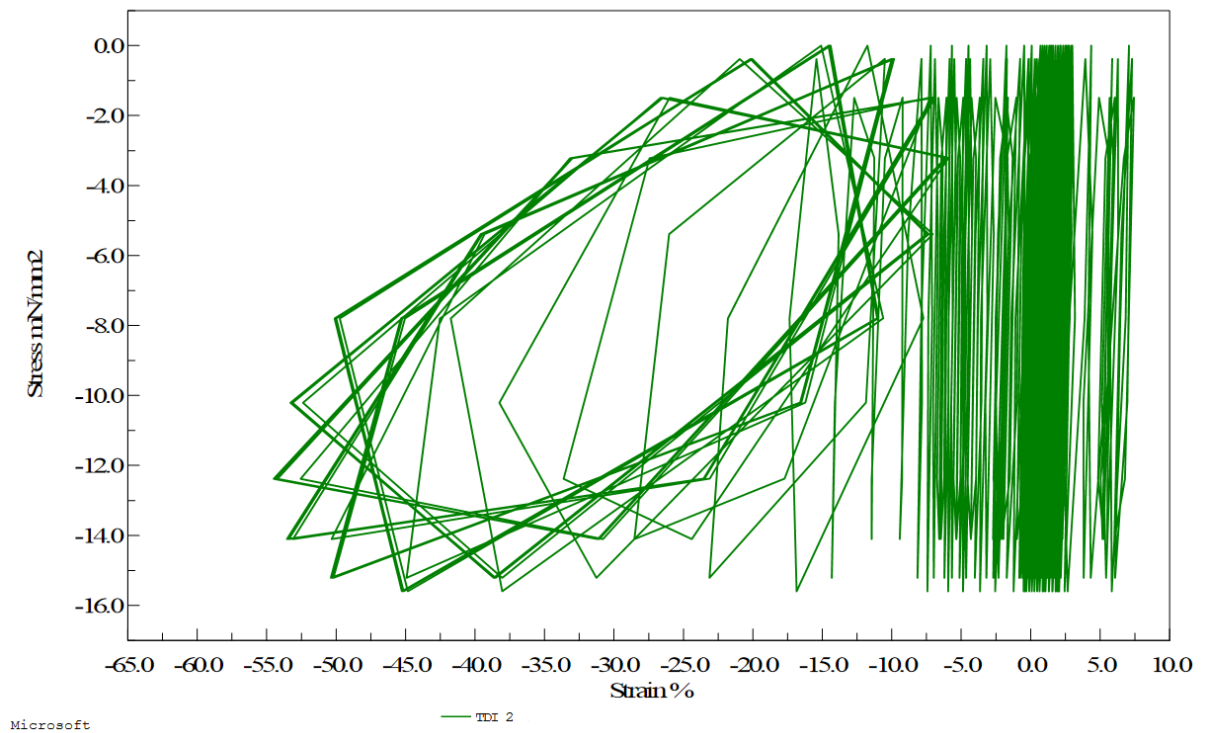


Figura 73: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - TDI 2.

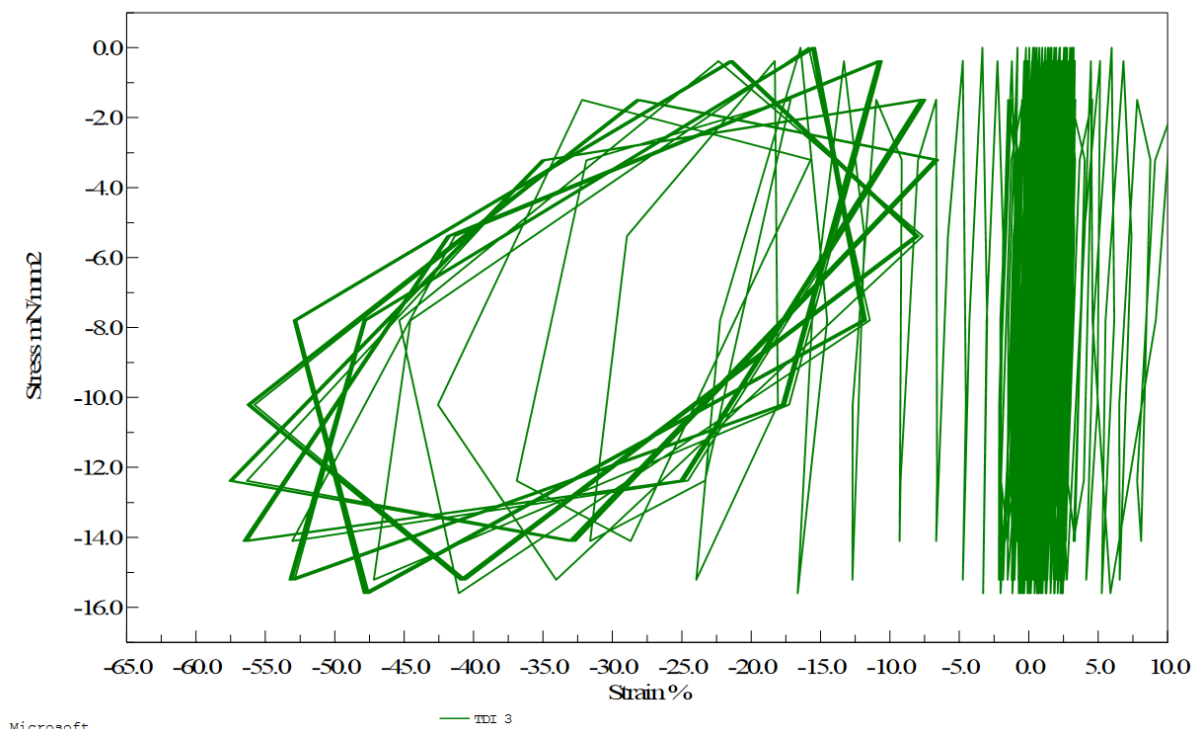


Figura 74: Gráfico DMA - 0 a 400 °C - TDI 3.

4.3.2 TEMPERATURA CONSTANTE EM 100 E 200°C

Com o objetivo de analisar o módulo de elasticidade nas temperaturas de 100°C e 200°C, um teste foi realizado com uma região de temperatura constante nas respectivas temperaturas. Contudo a temperatura do programa não coincidiu com a da amostra, uma vez que ocorreu um tempo até que a temperatura do forno se estabiliza-se.

A Figura 75 mostra que a região de 100°C se estabilizou entre 117°C e 119°C, por sua vez a região de 200°C chegou aos 230°C.

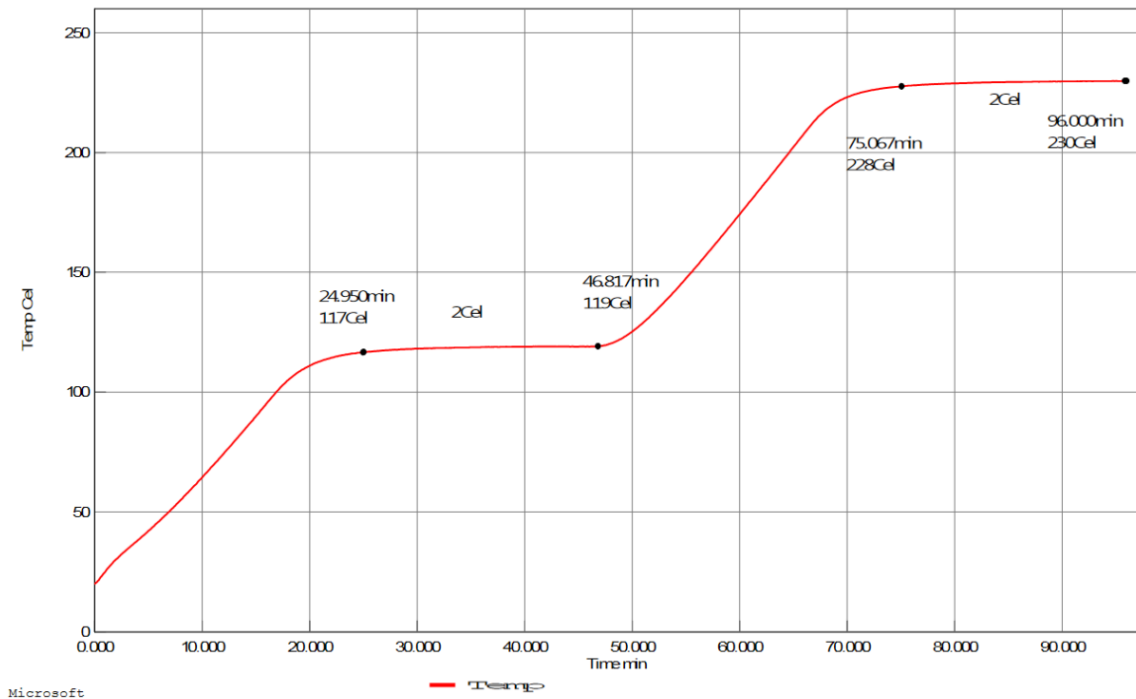


Figura 75: Temperatura constante em 100 e 200°C fora do esperado – DMA.

Após aplicar as correções de temperatura no método do teste foi obtido uma variação de 1°C próximo à faixa de temperatura desejava ao teste, conforme Figura 76, com uma variação de 96 à 97°C e de 194 à 196°C.

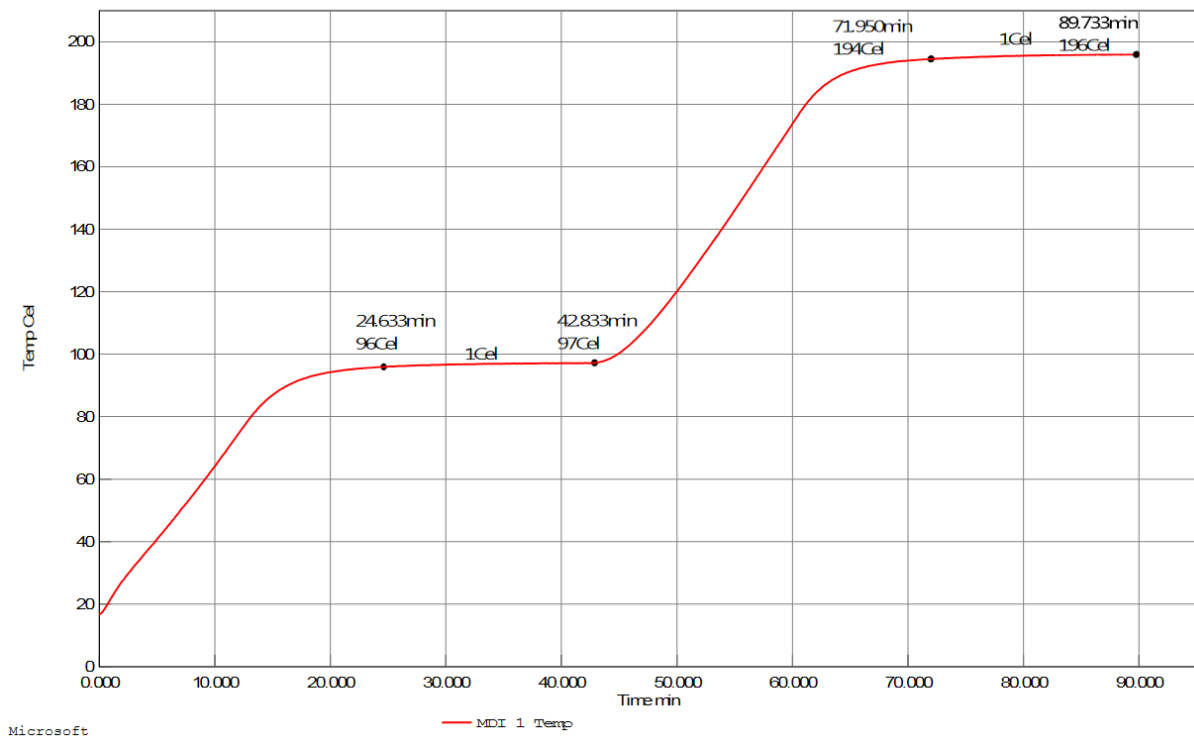


Figura 76: Temperatura constante em 100 e 200°C – DMA.

As Figura 77, Figura 78 e Figura 79 são os gráficos de tensão em mN / mm² pela deformação das amostras de 1 à 3 respectivamente na região de 96°C.

Nelas pode-se observar que se comportam também em formato de elipse, contudo em escalas de deformações pequenas, o que gera valores muito próximos para os pontos sendo possível a obtenção de um ponto para determinar o seu módulo de elasticidade, calculado a partir da inclinação da reta à curva.

As diferentes posições quanto à deformação se devem ao fato de as amostras não possuírem exatamente as mesmas alturas, e o deslocamento ser de uma grandeza pequena. Assim como suas inclinações não são idênticas devido a diferenças no coeficiente de expansão, como visto em COEFICIENTE DE EXPANSÃO E PENETRAÇÃO MÉDIO (α).

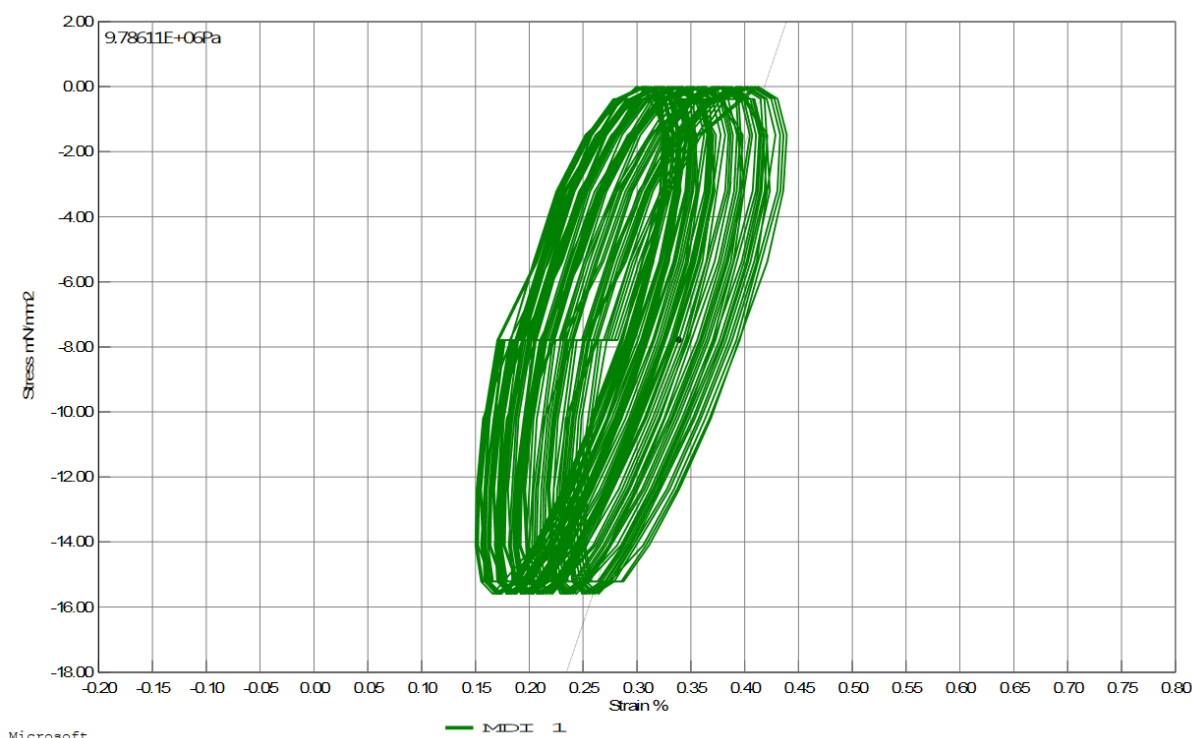


Figura 77: Gráfico DMA 100°C - MDI 1.

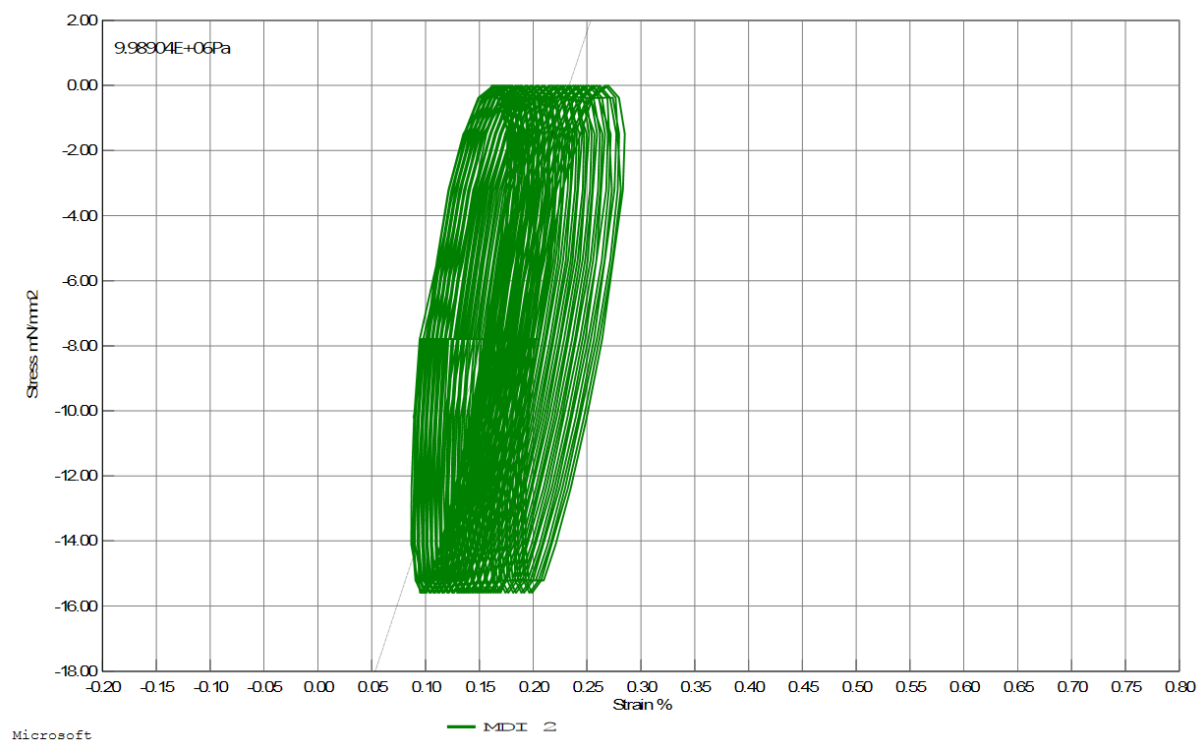


Figura 78: Gráfico DMA 100°C - MDI 2.

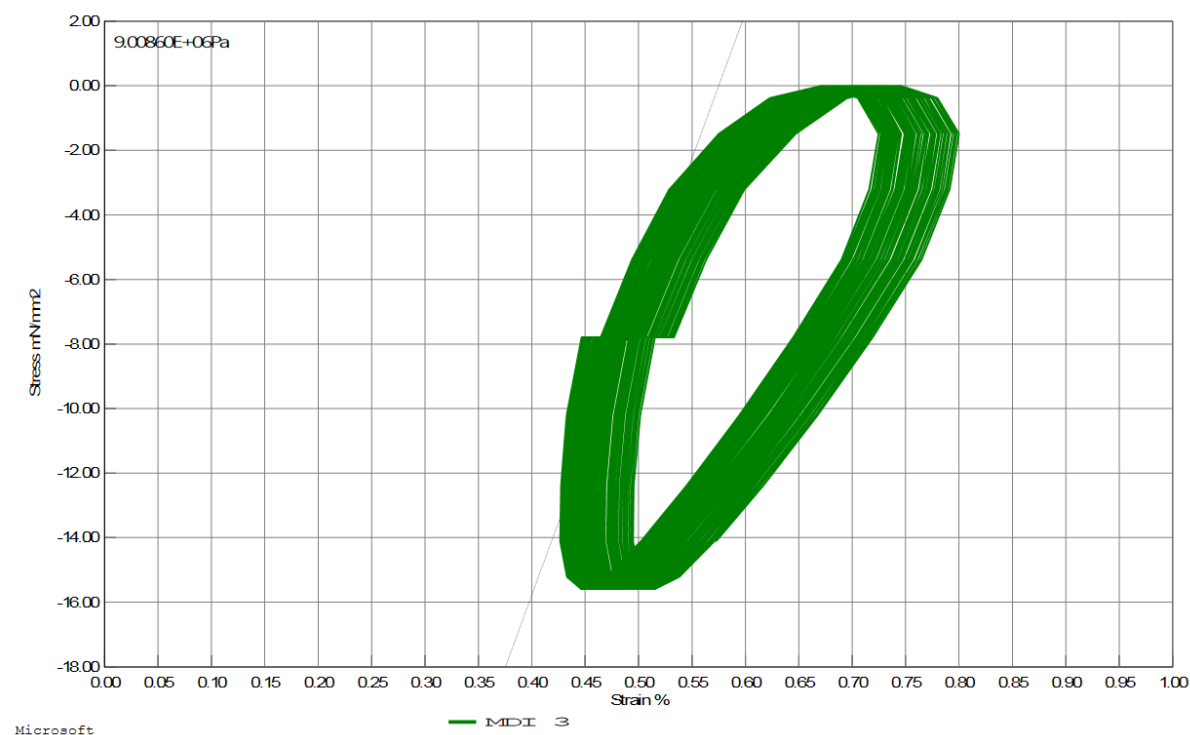


Figura 79: Gráfico DMA 100°C - MDI 3.

Da mesma maneira foi realizada a análise para as amostras de MDI quando permanecidas à temperatura de 196°C, conforme as Figura 80, Figura 81 e Figura 82. As curvas

a 200°C tendem a ser mais espaçadas uma das outra do que a 100°C, devido ao fato que suas propriedades estão alterando com maior velocidade, mesmo que com uma variação de temperatura muito pequena.

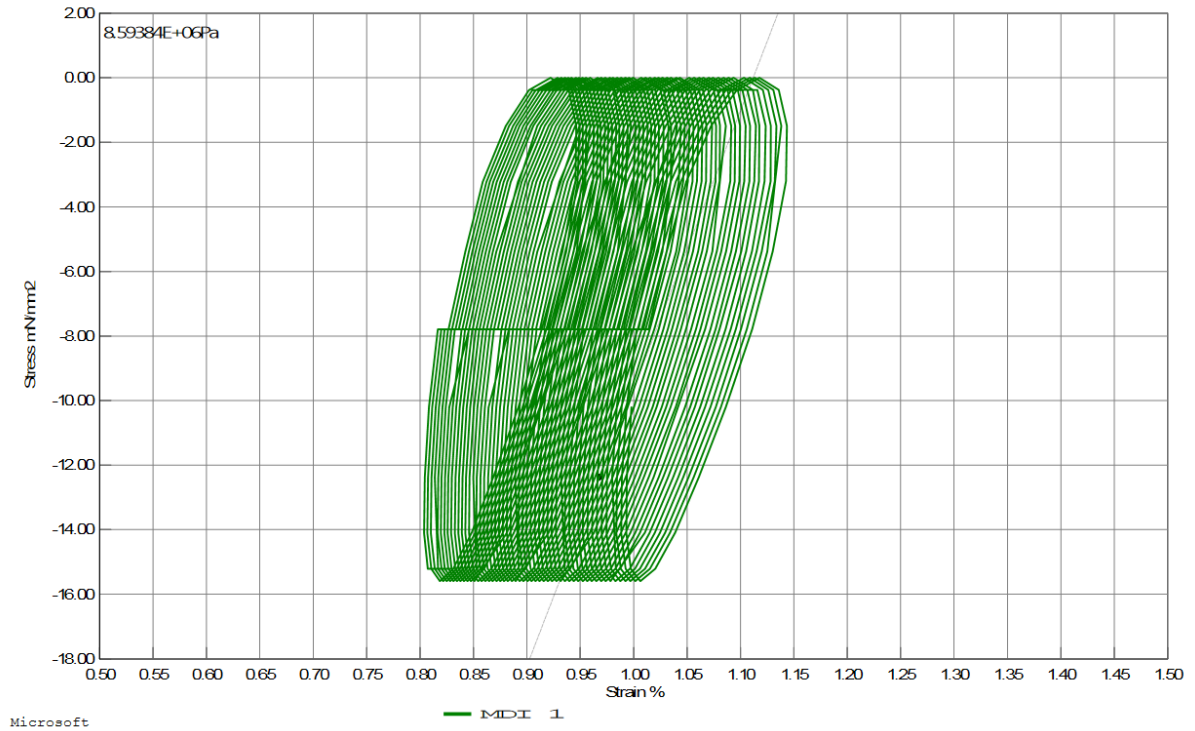


Figura 80: Gráfico DMA 200°C - MDI 1.

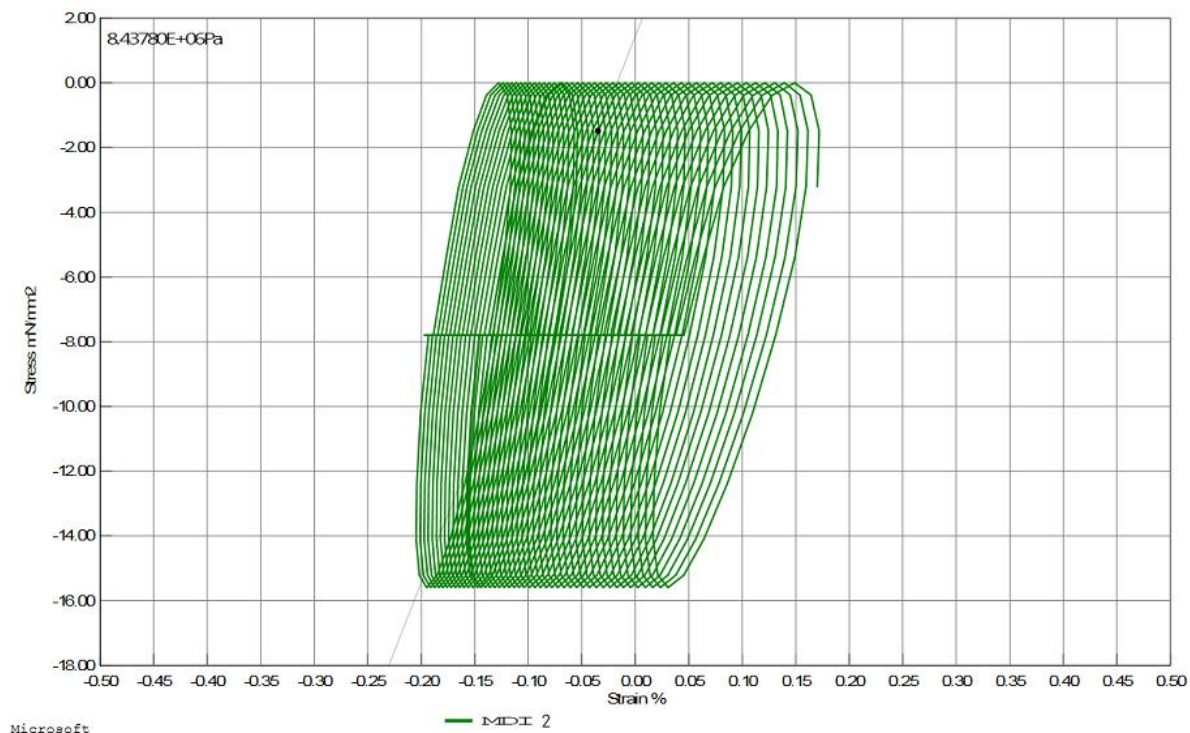


Figura 81: Gráfico DMA 200°C - MDI 2.

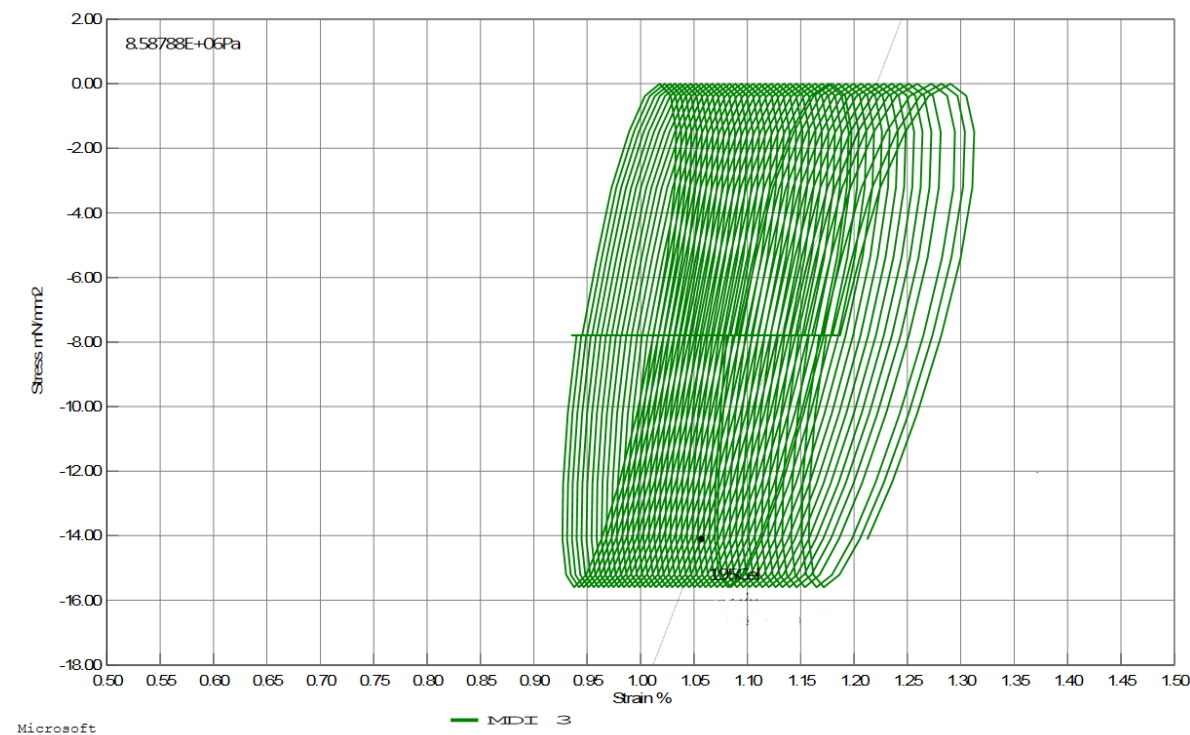


Figura 82: Gráfico DMA 200°C - MDI 3.

Os dados dos módulos de elasticidade foram registrados na Tabela 21, sendo possível observar que o módulo médio em 200°C diminuiu 1,05 MPa em relação ao seu módulo a 100°C. Demonstrando que o módulo de elasticidade diminuiu com o aumento da temperatura.

Tabela 21: Módulo de elasticidade, E - MDI.

Amostra	E (MPa)	\bar{E} (MPa)	S^2
100 °C			
1	9,79		
2	9,99	9,59	$1,79 \times 10^{11}$
3	9,01		
200 °C			
1	8,59		
2	8,44	8,54	$5,21 \times 10^9$
3	8,59		

As amostras de TDI obtiveram modelos de elipse mais definidas dos que as amostras de MDI, com uma maior facilidade em sua visualização devido a maior deslocamento e por ser um material com maior flexibilidade, como evidenciado nas Figura 83, Figura 84 e Figura 85 que são respectivamente amostras de TDI 1, 2 e 3.

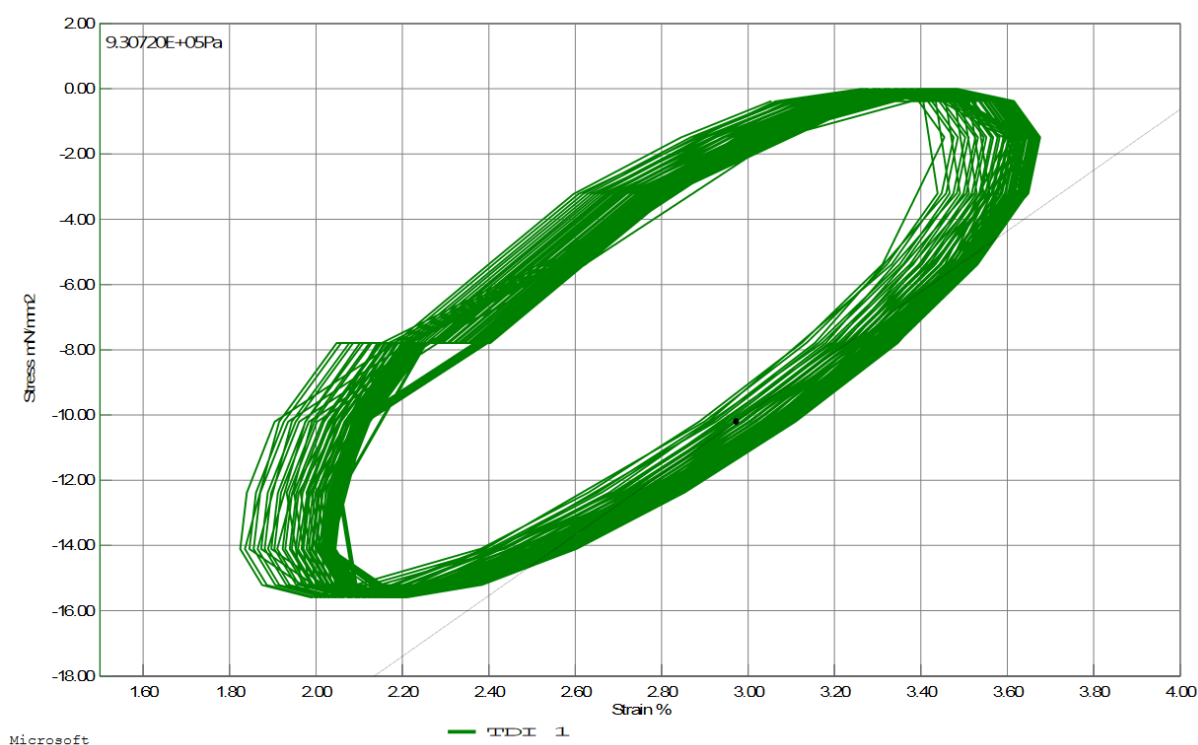


Figura 83: Gráfico DMA 100°C - TDI 1.

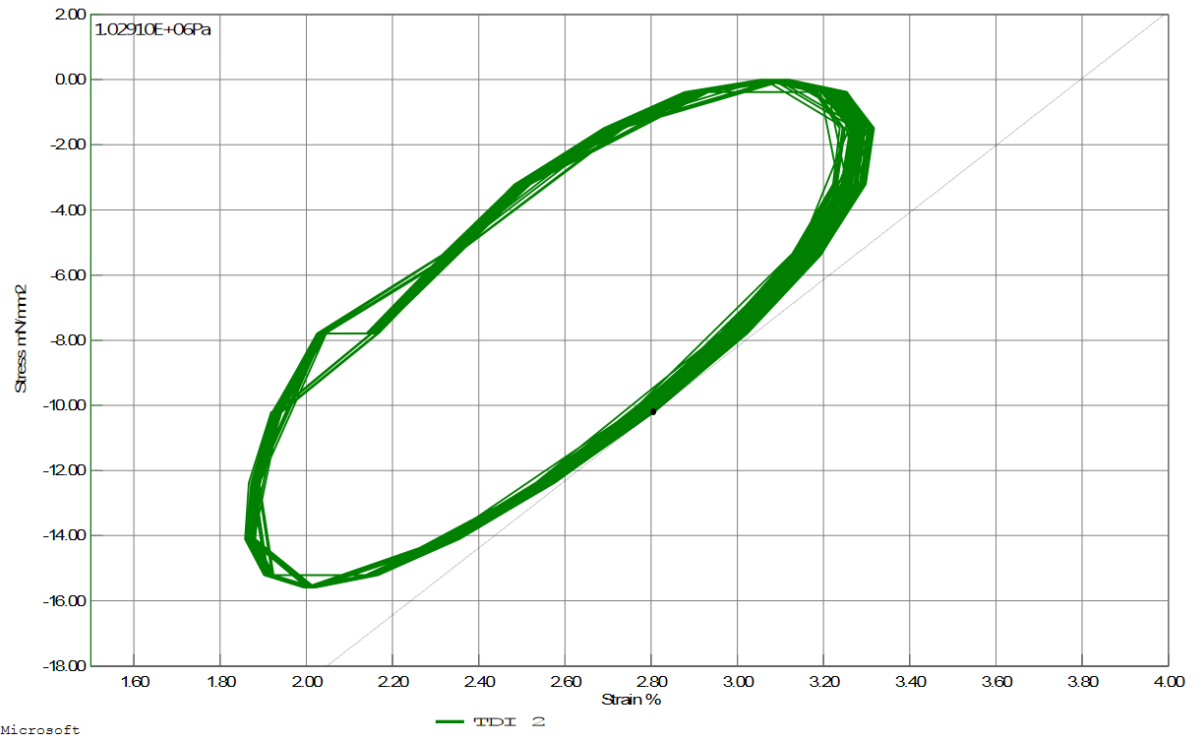


Figura 84: Gráfico DMA 100°C - TDI 2.

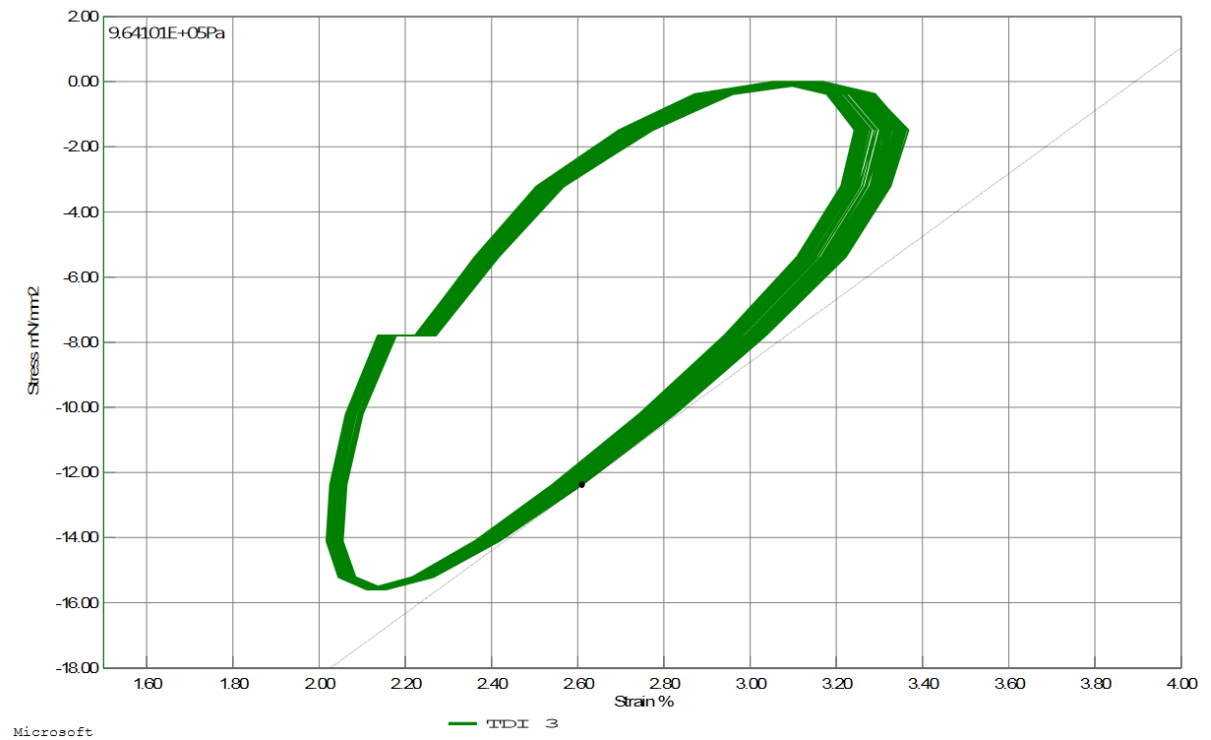


Figura 85: Gráfico DMA 100°C - TDI 3.

As Figura 86, Figura 87 e Figura 88 são referentes as curvas de tensão e deformação da resina de TDI a 196°C, e assim como ocorre com o MDI a esta temperatura também ocorre maior distanciamento entre suas curvas, deixando-as com um aspecto de espiral.

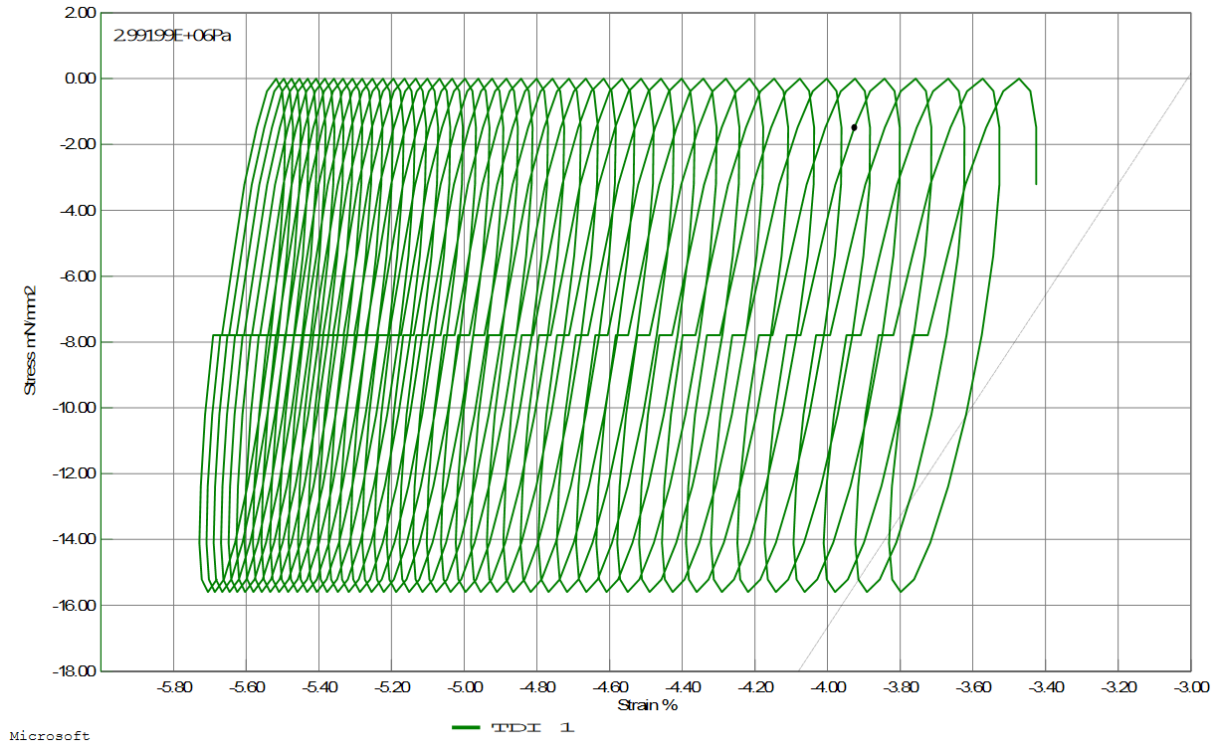


Figura 86: Gráfico DMA 200°C - TDI 1.

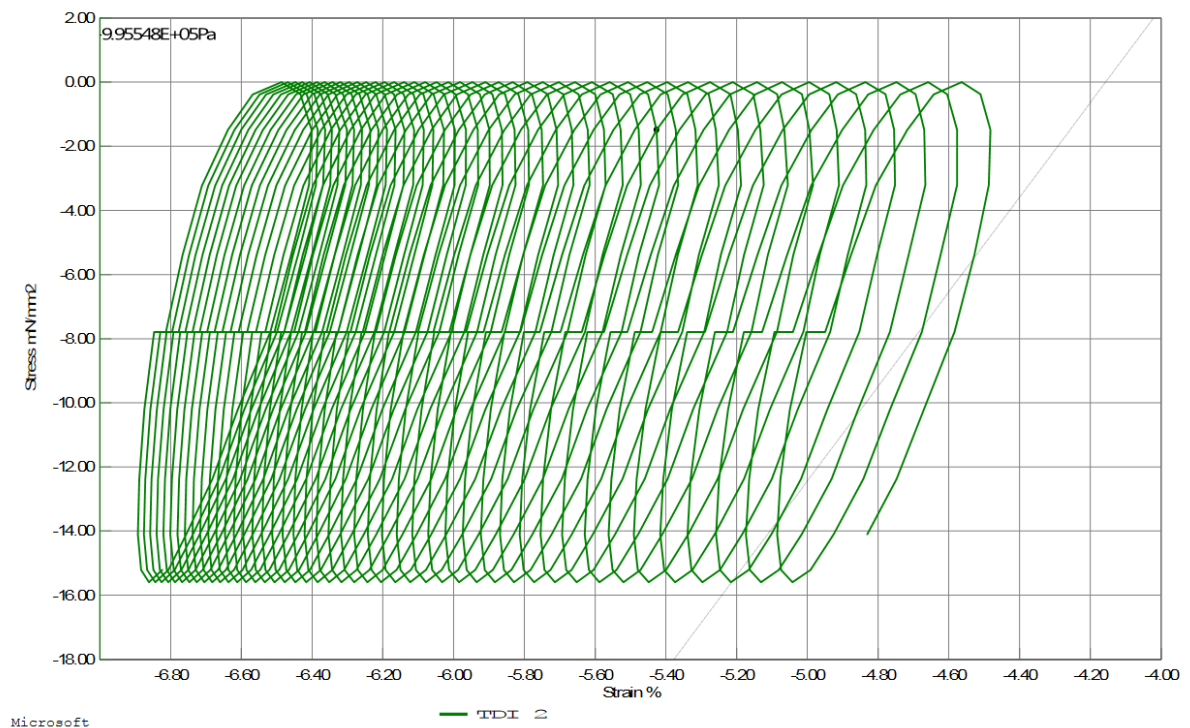


Figura 87: Gráfico DMA 200°C - TDI 2.

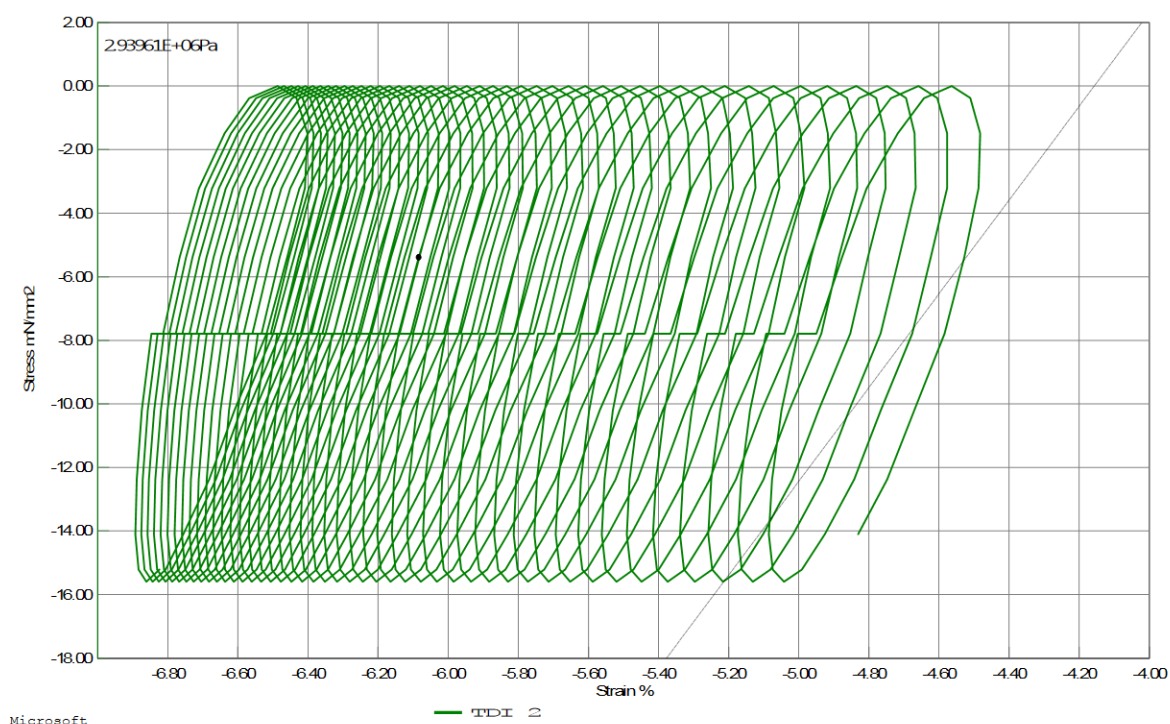


Figura 88: Gráfico DMA 200°C - TDI 3.

Todos os valores do módulo de elasticidade da resina de TDI estão na Tabela 22, com uma média de 0,975 MPa a 100°C e 2,94MPa a 200°C, esta grande diferença no valor da propriedade da resina indica que antes da região de transição vítrea, região entorno dos 200°C, o material passa por uma região onde ocorre maior rigidez quando compara a seu estado anterior.

Esta maior rigidez na temperatura de 200°C tem relação com a abrupta expansão do TDI nesta temperatura, exatamente ao início da região de transição vítrea.

Tabela 22: Módulo de elasticidade, E - TDI.

Amostra	E (MPa)	\bar{E} (MPa)	S^2
100 °C			
1	0,931	0,975	$1,67 \times 10^9$
2	1,03		
3	0,901		
200 °C			
1	2,99	2,94	$1,38 \times 10^9$
2	2,93		
3	2,90		

A diferença entre as ondas senoidais de carga e deslocamento é utilizada para determinar o ângulo δ . Foi escolhido uma faixa pequena de tempo para analisar a variação das ondas, sendo a partir dos 35,5 minutos por aproximadamente 1 minuto, região de temperatura constante em 100°C, Figura 89. Vale ressaltar que o comportamento das ondas senoidais se repete em todos os testes e para a região de 200°C constante.

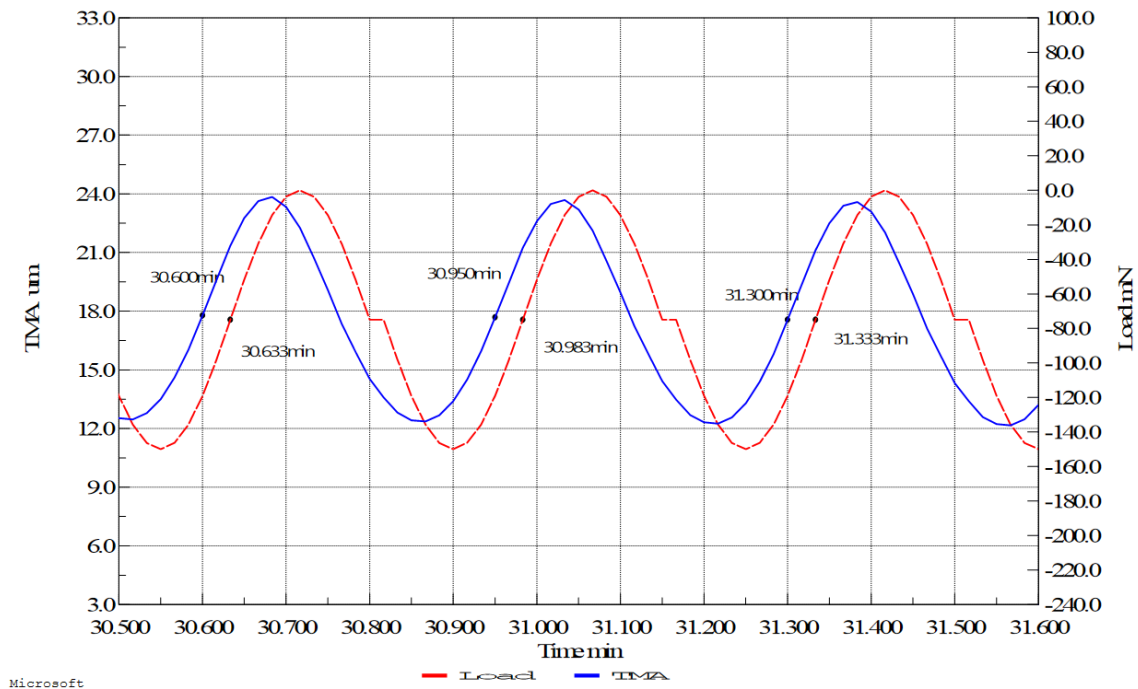


Figura 89: Diferença ondas senoidais força e deformação.

A aplicação da carga senoidal não ocorre de maneira perfeita, onde a cada início de um período há um pequeno tempo de espera até o início de seu novo período, visto como a linha horizontal em -75mN.

A diferença entre as ondas é de 0,033 minutos, que corresponde a 1,98 segundos. Com a variação de uma onda levando 0,35 min ou 21 segundos, aplicando método de proporcionalidade com esses 21 segundos equivalendo a 360°, temos que o ângulo δ é de 33,94°.

Segundo as Equação (11) para módulo de armazenamento e Equação (12) para o módulo de perda temos seus resultados segundo a Tabela 23, com $\cos(\delta)$ e $\tan(\delta)$ sendo respectivamente 0,829594861 e 0,673058413.

Tabela 23: E' e E'' para 100 e 200°C.

Amostra	E' (MPa)	\bar{E}' (MPa)	E'' (MPa)	\bar{E}'' (MPa)
MDI		100 °C		
1	8,12		5,46	
2	8,29	7,96	5,58	5,36
3	7,47		5,03	
MDI		200 °C		
1	7,13		4,80	
2	7,00	7,08	4,71	4,77
3	7,12		4,80	
TDI		100 °C		
1	0,772		0,520	
2	0,854	0,809	0,575	0,544
3	0,800		0,538	
TDI		200 °C		
1	2,48		1,67	
2	2,44	2,44	1,64	1,64
3	2,41		1,62	

O módulo de armazenamento E' indica a rigidez do adesivo, enquanto que o módulo de perda E'' indica a sua viscosidade.

Podemos observar a partir da Tabela 23 que os adesivos possuem maior viscosidade do que rigidez em ambas as temperaturas.

Capítulo 5: Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1 CONCLUSÕES GERAIS

As ligações de adesivos estruturais têm sido utilizadas em diversas aplicações industriais e setores da construção. No que se refere ao setor da construção, podem ser utilizadas na adesão de sistemas multicamada de elementos de diferentes espessuras, materiais distintos e em condições ambientais de temperatura que influenciam a sua capacidade resistente, como foi descrito ao longo deste trabalho.

Dessa forma este trabalho se propôs analisar o comportamento termomecânico de adesivos estruturais, o diisocianato de difenil metano (MDI) e diisocianato de tolueno (TDI), tendo como foco submeter os adesivos a elevadas temperaturas.

A análise termomecânica (TMA) realizada por meio de teste de compressão e flexão, seguindo recomendações da norma ISO 11359, teve sua metodologia e equipamento descritos neste trabalho. Os resultados de compressão obtiveram a temperatura de transição vítrea (T_g), coeficientes de expansão e penetração (α), e temperatura de penetração (T_p).

Resultados oriundos do teste de flexão resultaram na temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de penetração (T_p) para comprovar os valores obtidos no teste de compressão.

Análise Dinâmica mecânica (DMA) realizada por teste de compressão, seguindo recomendações da norma ISO 6721, teve sua metodologia e equipamento descritos neste trabalho. Os resultados de compressão obtiveram módulo de elasticidade (E), módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'').

Com isso foi possível concluir que a resina de MDI possui uma temperatura de transição vítrea maior do que a resina de TDI, desta forma a resina de MDI apresenta melhor desempenho quando submetida à alta temperaturas, tendo sua degradação a uma temperatura maior do que o TDI.

O adesivo de TDI é um material mais flexível enquanto que o MDI é um material mais rígido, essa característica sendo observada no comportamento do TDI no teste flexão e depois comprovado pelos valores do módulo de elasticidade obtido por meio dos testes dinâmicos, nos quais são relativamente menores para a o TDI.

O módulo de elasticidade do material diminui com o aumento da temperatura, devido à degradação dos adesivos, após o início da região de transição vítrea, contudo excepcionalmente no caso do TDI a 200°C, que corresponde ao início da região de transição vítrea, o se módulo de elasticidade aumenta, assim como o adesivo sofre uma rápida expansão.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

Com a conclusão deste estudo se abrem possibilidades para o desenvolvimento de trabalhos futuros que podem contribuir para a melhoria e maior conhecimento sobre adesivos estruturais submetidos a altas temperaturas.

O primeiro ponto que pode ser citado é a realização de ensaios a fim de determinar a perda de massa das resinas de MDI e TDI quando submetidas a altas temperaturas.

Estudo da capacidade de adesão do adesivo numa solicitação de corte, em amostras de diferentes materiais, painéis de derivados de madeira, madeira, chapas metálicas, painéis de poliuretano e sistemas multicamada.

Desenvolvimento de um modelo numérico de caracterização mecânica das juntas coladas em diferentes materiais, painéis de derivados de madeira, madeira, chapas metálicas, painéis de poliuretano e sistemas multicamada, com a finalidade de comparar a resultados obtidos experimentalmente.

Pode-se também melhorar a composição química dos adesivos, por meio da inserção de retardante que busquem aumentar a temperatura suportada pelos adesivos, e testar o quão significante são.

Referências

- [1] M. K. Budzik *et al.*, «Testing mechanical performance of adhesively bonded composite joints in engineering applications: an overview», *Journal of Adhesion*, vol. 98, n. 14. Taylor and Francis Ltd., pp. 2133–2209, 2022. doi: 10.1080/00218464.2021.1953479.
- [2] A. (Antonio) Pizzi e K. L. Mittal, *Handbook of adhesive technology*. M. Dekker, 2003.
- [3] L. Silva, A. Öchsner, e R. Adams, «Handbook of Adhesion Technology», 2011.
- [4] M. Tahani e S. A. Yousefsani, «On thermomechanical stress analysis of adhesively bonded composite joints in presence of an interfacial void», *Compos Struct*, vol. 130, pp. 116–123, Out. 2015, doi: 10.1016/j.compstruct.2015.04.036.
- [5] W. Tan, Z. Zhou, J. Na, e W. Mu, «Influence of Temperature, Humidity and Load Coupling on Mechanical Properties of Adhesive Joints and Establishment of Creep Model», *Polymers (Basel)*, vol. 15, n. 2, Jan. 2023, doi: 10.3390/polym15020339.
- [6] D. M. Banea, «High Temperature Adhesives for Aerospace Applications», 2011.
- [7] E. Petrie, «Handbook of Adhesives and Sealants», 2004. [Em linha]. Disponível em: www.digitalengineeringlibrary.com
- [8] A. Pocius, «Adhesion and Adhesives Technology», 2021. [Em linha]. Disponível em: www.hanser-elibrary.com
- [9] K. L. Mittal, «Progress in Adhesion and Adhesives», 2015.
- [10] A. C. Marques *et al.*, «Review on adhesives and surface treatments for structural applications: Recent developments on sustainability and implementation for metal and composite substrates», *Materials*, vol. 13, n. 24. MDPI AG, pp. 1–43, 1 de Dezembro de 2020. doi: 10.3390/ma13245590.
- [11] European Standard, «Adhesives - Terms and definitions», 2015. [Em linha]. Disponível em: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1cddb25f-344b-448b-902f->

- [12] J. J. Bianche *et al.*, «Improving the understanding of wood bonding: Behavior of different adhesives on the surface of eucalyptus and pine wood», *Int J Adhes Adhes*, vol. 112, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2021.102987.
- [13] Q. Chen, H. Guo, K. Avery, X. Su, e H. Kang, «Fatigue performance and life estimation of automotive adhesive joints using a fracture mechanics approach», *Elsevier*, 2017.
- [14] J. L. S. Esteves, «Estudo do comportamento de adesivos estruturais», Faculdade de engenharia, Universidade do Porto, 1990.
- [15] M. Ângelo e P. Figueiras, «Caracterização das propriedades mecânicas de um adesivo estrutural reforçado com partículas de cortiça expandida», 2020.
- [16] R. D. Adams, *Adhesive bonding: science, technology and applications*. CRC Press, 2005.
- [17] M. Szyher, *Szyher's handbook of Polyurethanes*, Second edition. 2013.
- [18] Y. Li, X. Luo, e S. Hu, «Bio-based Polyols and Polyurethanes», 2015. [Em linha]. Disponível em: <http://www.springer.com/series/10045>
- [19] A. C. Lima, «Produção de espumas flexíveis de poliuretano», Instituto Municipal de ensino Superior de Assis, 2011.
- [20] K. Crouvisier-Urien, J. P. Bellat, R. D. Gougeon, e T. Karbowski, «Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size», *Compos Struct*, vol. 203, pp. 789–796, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2018.06.116.
- [21] H. N. Cheng, R. F. Furtado, C. R. Alves, M. do Socorro Rocha Bastos, S. Kim, e A. Biswas, «Novel polyurethanes from xylan and TDI: Preparation and characterization», *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 22, n. 1, pp. 35–42, Jan. 2017, doi: 10.1080/1023666X.2016.1222491.
- [22] L. Moreira, V. A. F. Costa, e F. Neto da Silva, «Effect of moisture content on curing kinetics of agglomerate cork», *Mater Des*, vol. 82, pp. 312–316, Out. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.01.001.
- [23] P. T. Santos, S. Pinto, P. A. A. P. Marques, A. B. Pereira, e R. J. Alves de Sousa, «Agglomerated cork: A way to tailor its mechanical properties», *Compos Struct*, vol. 178, pp. 277–287, Out. 2017, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.07.035.
- [24] A. Tejado, G. Kortaberria, C. Peña, J. Labidi, J. M. Echeverria, e I. Mondragon, «Isocyanate curing of novolac-type ligno-phenol-formaldehyde resins», *Ind*

- Crops Prod*, vol. 27, n. 2, pp. 208–213, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.indcrop.2007.07.009.
- [25] V. H. de Souza Rodrigues, A. Estêvão Carrara, S. S. Rossi, L. Mattos Silva, R. de Cássia Lazzarini Dutra, e J. C. N. Dutra, «Synthesis, characterization and qualitative assessment of self-healing capacity of PU microcapsules containing TDI and IPDI as a core agent», *Mater Today Commun*, vol. 21, Dez. 2019, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100698.
- [26] W. Du *et al.*, «Preparation and characterization of nano-SiO₂/paraffin/PE wax composite shell microcapsules containing TDI for self-healing of cementitious materials», *Constr Build Mater*, vol. 231, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117060.
- [27] B. Wu *et al.*, «Room temperature curing of acrylate-functionalized polyurethanes based on the solvent-free redox polymerization», *Prog Org Coat*, vol. 124, pp. 16–24, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.07.007.
- [28] M. Delucia, A. Catapano, M. Montemurro, e J. Pailhès, «Determination of the effective thermoelastic properties of cork-based agglomerates», *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 38, n. 16, pp. 760–776, Ago. 2019, doi: 10.1177/0731684419846991.
- [29] R. Zhang, H. Dai, e G. D. Smith, «Investigation of the high temperature performance of a polyurethane adhesive used for structural wood composites», *Int J Adhes Adhes*, p. 102882, Abr. 2021, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2021.102882.
- [30] P. Šedivka, J. Bomba, M. Böhm, e P. Boška, «Influence of Temperature on the Strength of Bonded Joints», 2015.
- [31] W. Tan, J. Na, G. Wang, Q. Xu, H. Shen, e W. Mu, «The effects of service temperature on the fatigue behavior of a polyurethane adhesive joint», *Int J Adhes Adhes*, vol. 107, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2021.102819.
- [32] E. A. S. Marques, L. F. M. Da Silva, M. D. Banea, e R. J. C. Carbas, «Adhesive joints for low- and high-temperature use: An overview», *Journal of Adhesion*, vol. 91, n. 7. Taylor and Francis Inc., pp. 556–585, 1 de Janeiro de 2014. doi: 10.1080/00218464.2014.943395.
- [33] J. Na, W. Mu, G. Qin, W. Tan, e L. Pu, «Effect of temperature on the mechanical properties of adhesively bonded basalt FRP-aluminum alloy joints in the automotive industry», *Int J Adhes Adhes*, vol. 85, pp. 138–148, Out. 2018, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2018.05.027.

- [34] Y. Boutar, S. Naïmi, S. Mezlini, R. J. C. Carbas, L. F. M. da Silva, e M. ben Sik Ali, «Fatigue resistance of an aluminium one-component polyurethane adhesive joint for the automotive industry: Effect of surface roughness and adhesive thickness», *Int J Adhes Adhes*, vol. 83, pp. 143–152, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2018.02.012.
- [35] T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E. L. Charsley, P. Van Eckeren, e D. J. Burlett, «ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 86, n. 4, pp. 545–553, Abr. 2014, doi: 10.1515/pac-2012-0609.
- [36] Hitachi High-Tech Corporation, «Principle of Thermal Analysis - Definition of Thermal Analysis», 2023. <https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/ta.html> (acedido 1 de Fevereiro de 2023).
- [37] Hitachi High-Tech Corporation, «The Anisotropy of Thermal Expansion and Shrinkage». Maio de 1985.
- [38] N. Saba e M. Jawaid, «A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 67. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, pp. 1–11, 25 de Novembro de 2018. doi: 10.1016/j.jiec.2018.06.018.
- [39] D. M. Price, *Thermomechanical, Dynamic mechanical and dielectric methods*, vol. 94. 2002. doi: 10.1039/BK9781782620518-00164.
- [40] K. P. Menard, «Thermomechanical Analysis Basics: Part 1 It's All Free Volume», 2013.
- [41] Hitachi High-Tech Corporation, «Principle of Thermomechanical Analysis (TMA) - Description of TMA», 2023. <https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/tma.html> (acedido 1 de Fevereiro de 2023).
- [42] Hitachi High-Tech Corporation, «TMA Measurements of Glass». 1986.
- [43] K. P. Menard, «Thermomechanical Analysis Basics: Part 2 Mechanical Testing», 2003.
- [44] B. Harbor, «Standard Test Method for Indentation Softening Temperature by Thermomechanical Analysis», 2011, doi: 10.1520/E2347-11.
- [45] S. T. Sousa, *Ensaaios mecânicos de materiais metálicos - fundamentos teóricos e práticos*, 5ª edição. São Paulo - Brasil: Editora Edgard Blücher LTDA., 1982.

- [46] V. D. Marques, «Apostila - Ensaios mecânicos destrutivos e não destrutivos». Universidade Federal de Pelotas , 2022.
- [47] F. Stoeckel, J. Konnerth, e W. Gindl-Altmutter, «Mechanical properties of adhesives for bonding wood-A review», *Int J Adhes Adhes*, vol. 45, pp. 32–41, 2013, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2013.03.013.
- [48] A. Luiz *et al.*, «Evaluation of resistance to compression of composite resins», *Arquivos em Odontologia* , vol. 43, 2007.
- [49] J. C. (Joost C. Walraven e Dick. Stoelhorst, *Tailor made concrete structures : new solutions for our society*. CRC Press, 2008.
- [50] B. Areal De Santana, «Análise experimental e computacional para ensaio de flexão de materiais», Instituto de Ciências exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2016.
- [51] D. Mulligan, S. Gnaniah, e G. Sims, «Measurement Good Practice Guide No. 62 Thermal Analysis Techniques for Composites and Adhesives Second Edition», 2003. [Em linha]. Disponível em: www.npl.co.uk
- [52] K. P. Menard e N. Noah Menard, *Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*, 3rd Edition. 2020. doi: <https://doi.org/10.1201/9780429190308>.
- [53] Hitachi High-Tech Corporation, «Viscoelastic Measurement of Polymer Material by TMA/SS». 1987.
- [54] Hitachi High-Tech Corporation, «Example of Thermal Analysis which is necessary for Ceramics Products Design». 2008.
- [55] Hitachi High-Tech Corporation, «tan δ Measurement by TMA/SS». 1985.
- [56] Hitachi High-Tech Corporation, «Viscoelastic Measurement of Polymer Material by TMA/SS». 1987.
- [57] Hitachi High-Tech Corporation, «Penetration Measurement of Polymer Film by TMA». 1990.
- [58] Hitachi High-Tech Corporation, «Thermal Analysis of Polyvinyl Chloride-Influence of Plasticizer on Glass Transition». 1995.
- [59] Hitachi High-Tech Corporation, «Thermal Analysis of Lead-free Solder». 2003.
- [60] Hitachi High-Tech Corporation, «Thermoconstrictive stress measurement of shrink film». Setembro de 2007.
- [61] Hitachi High-Tech Corporation, «Dynamic Mechanical Measurements by TMA/SS». 1986.
- [62] Hitachi High-Tech Corporation, «Dynamic Viscoelasticity Analysis Using TMA/SS Software». 1991.

- [63] International Organization for Standardization, «Plastics — Thermomechanical analysis (TMA) — Part 1:General principles», 2014.
- [64] International Organization for Standardization, «Plastics-Thermomechanical analysis (TMA)- Part 2: Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature», 2021. [Em linha]. Disponível em: www.iso.org
- [65] International Organization for Standardization, «Plastics — Thermomechanical analysis (TMA) — Part 3:Determination of penetration temperature», 2019.
- [66] International Organization for Standardization, «Plastics-Determination of dynamic mechanical properties-Part 1: General principles», 2019. [Em linha]. Disponível em: www.iso.org
- [67] International Organization for Standardization, «Plastics-Determination of dynamic mechanical properties-Part 5: Flexural vibration-Non-resonance method», 2019. [Em linha]. Disponível em: www.iso.org
- [68] European Standart, «Plastics Determination of dynamic mechanical properties art 3: Flexural vibration — Resonance-curve method», 1996.
- [69] International Organization for Standardization, «Plastics-Determination of dynamic mechanical properties-Part 12: Compressive vibration-Non-resonance method», 2022. [Em linha]. Disponível em: www.iso.org
- [70] International Organization for Standardization, «Plastics-Determination of dynamic mechanical properties-Part 11: Glass transition temperature», 2019.
- [71] S. A. Flexpur – Polímeros de Poliuretano, «Flexpur 151 Ficha técnica», 2016.
- [72] S. A. Flexpur –Polímeros de Poliuretano, «Flexpur 160 Ficha técnica», 2015.
- [73] Hitachi High-Tech Corporation, «The New World in TMA/SS». [Em linha]. Disponível em: www.thass.net
- [74] hitachi-hightech, «Analisador termomecânico série TMA7000», 2023. <https://www.hitachi-hightech.com/global/en/products/analytical-systems/thermal-analysis/tma7000.html> (acedido 20 de Dezembro de 2022).
- [75] M. Harri Tabacniks e P. Dra Ewa Shibulska, «Conceitos básicos da teoria de erros», 2003.

Anexos

Anexo I – Procedimento teste TMA compressão

Anexo II – Procedimento teste TMA Flexão

Anexo III – Procedimento teste DMA Compressão taxa de aquecimento constante

Anexo IV – Procedimento teste DMA Compressão para 100°C e 200°C

Anexo V – Temperatura de Penetração - Compressão

Anexo VI – Temperatura de Penetração - Flexão

Anexo I – Procedimento teste TMA compressão

1. Ligar TMA pelo botão *ON*, Figura 39;
2. Se necessário deslocar o forno para baixo pelo botão *DOWN* no TMA, Figura 39;
3. Abrir *software Thermal analysis TA7000*;
4. Em *Open Conect* selecionar o TMA 7000;
5. Ir em opção *module*, e depois clicar em *Inicializate*;
6. Ir em opção *module*, e depois abrir *Sample Lenght Measurement*;
7. Em *Move Sample Tube* selecionar uma altura superior à altura da amostra e clicar em *Move*;
8. Posicionar a amostra na base do tubo;
9. Em *Sample Lenght > Load During Measuremet (mN)* colocar 75 mN força necessária para fixar a amostra, deixando à em contato com a sonda;
10. Clicar em *Set to sample lenght* para gravar a altura da amostra, Figura 90;

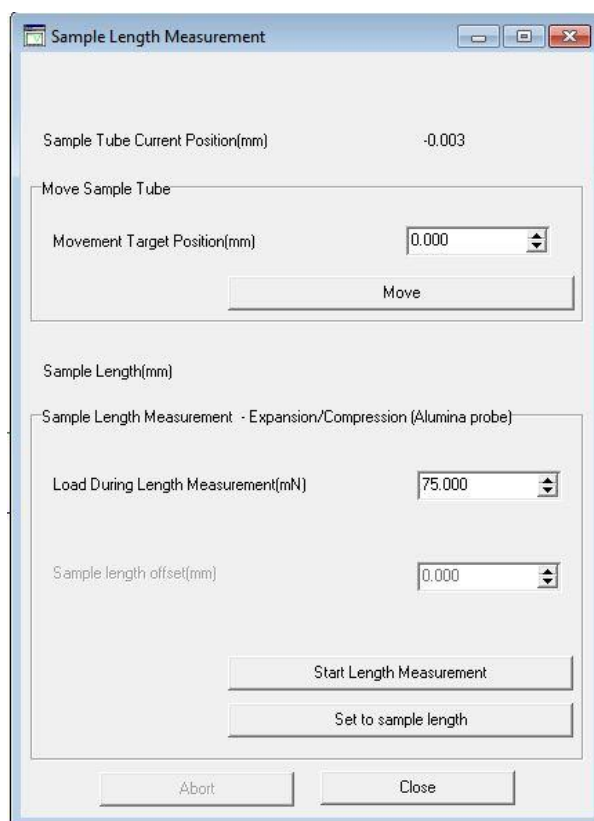


Figura 90: Sample Length Measurement.

11. Ir na opção *Conditions Editor > Options editor* para selecionar as condições do teste;
12. Em *Sample Condition* selecionar o nome da amostra na caixa *Sample Name*, sua área em *Sample Cross-section area*, local para salvar o arquivo em *Data File*, indicar o operador em *Operator* e selecionar gás de controle, Figura 91;

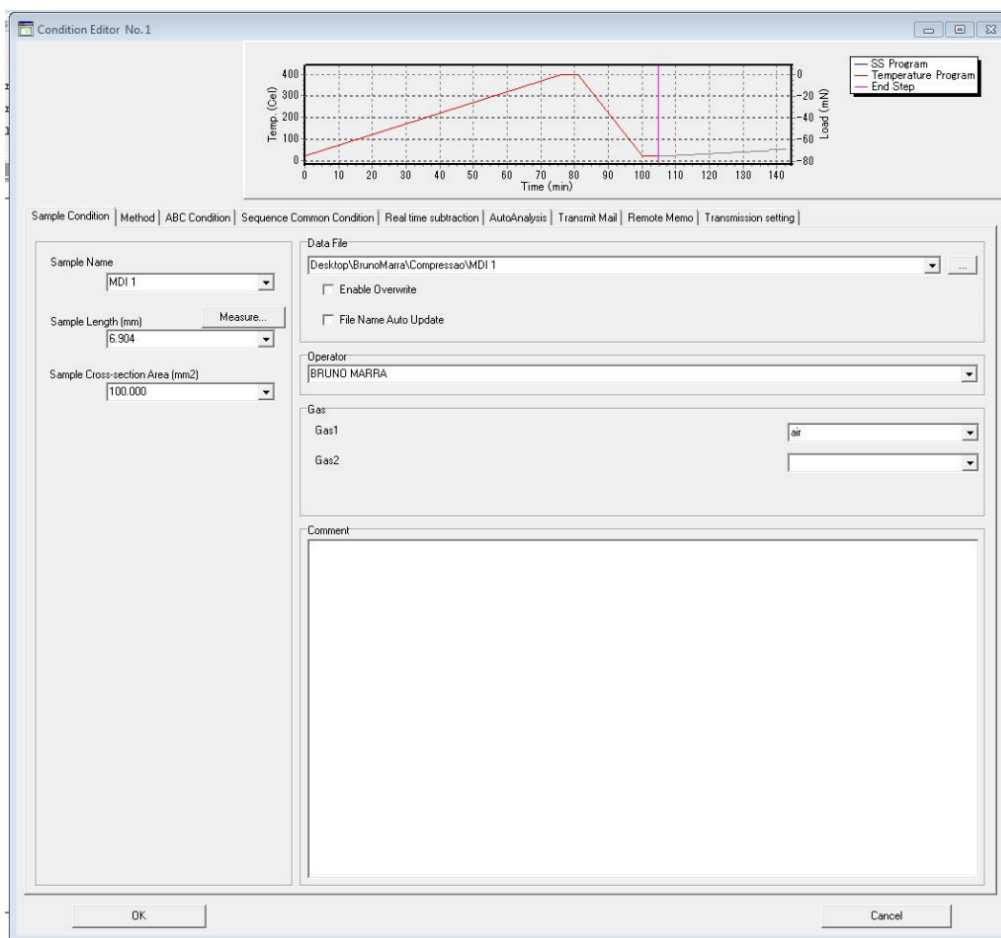


Figura 91: Conditions Editor - Sample conditions.

13. Em *Method > Measurement Mode* selecionar a sonda de alumínio para expansão / compressão na caixa *Measurement Mode*;
14. Na opção *Temperature Program* selecionar as condições de temperatura em *Normal Temp. Control*;
15. Na primeira linha colocar a temperatura de início (*Start*) em 20°C e a temperatura limite em 400°C (*Limit*), em *Rate* colocar uma taxa de aquecimento de 5 Cel/min e em *sampling* selecionar 1 s a fim de obter dados a cada segundo;
16. Na segunda linha preencher as condições de arrefecimento indo dos 400°C à 20°C, podendo utiliza uma taxa de varredura maior,
17. Selecionar a segunda linha da tabela para indicar o fim do teste, Figura 92;

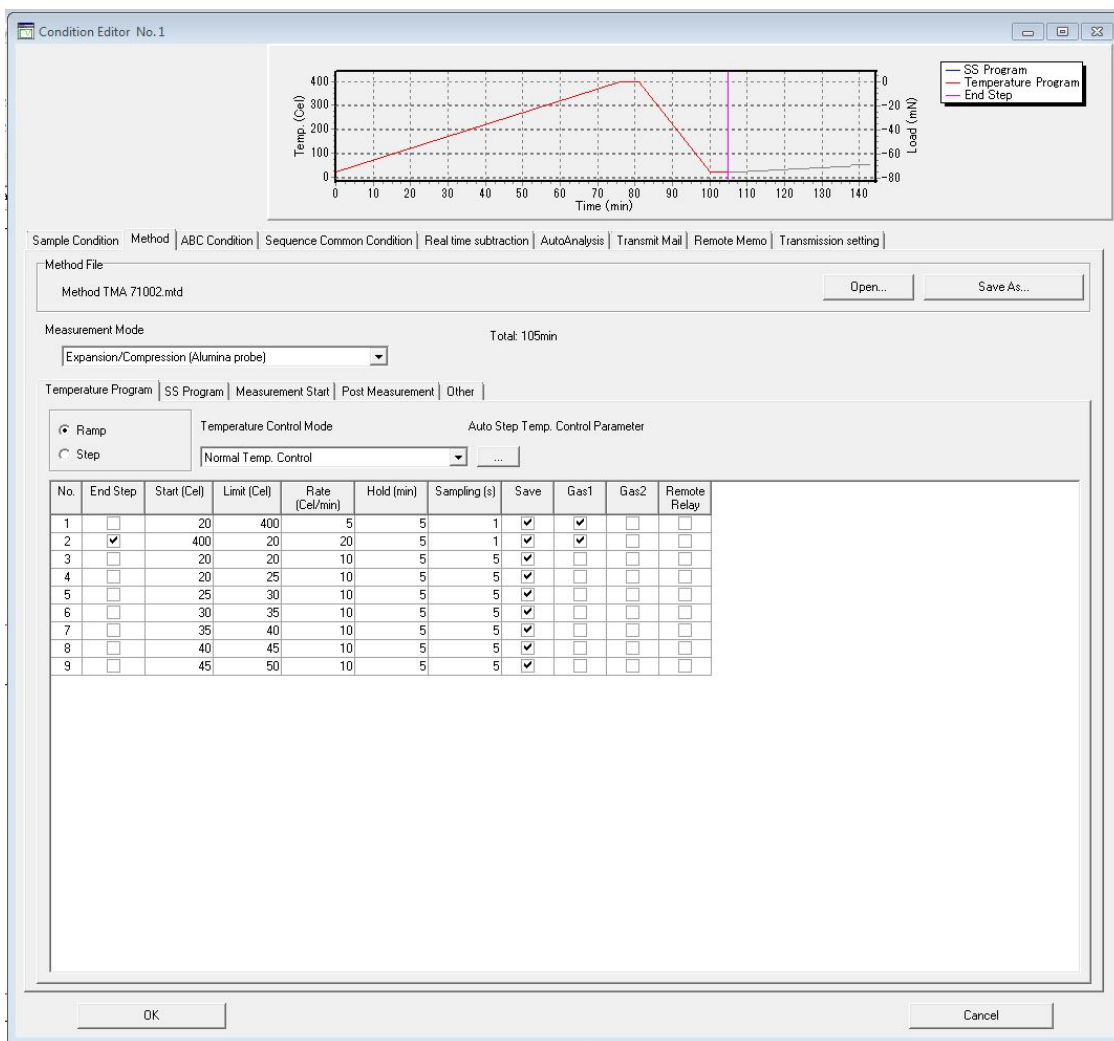


Figura 92: Conditions Editor – Method temperature.

18. Na opção *SS Program* selecionar as condições de carga, em *SS. Control Mode*, selecionar *F control Composite* para uma carga constante durante o teste;
19. Colocar uma força de -75 mN para que a força aplicada com sinal negativo corresponda ao teste de compressão, Figura 93;
20. Pressionar ok para gravar dados do *Conditions editor*;

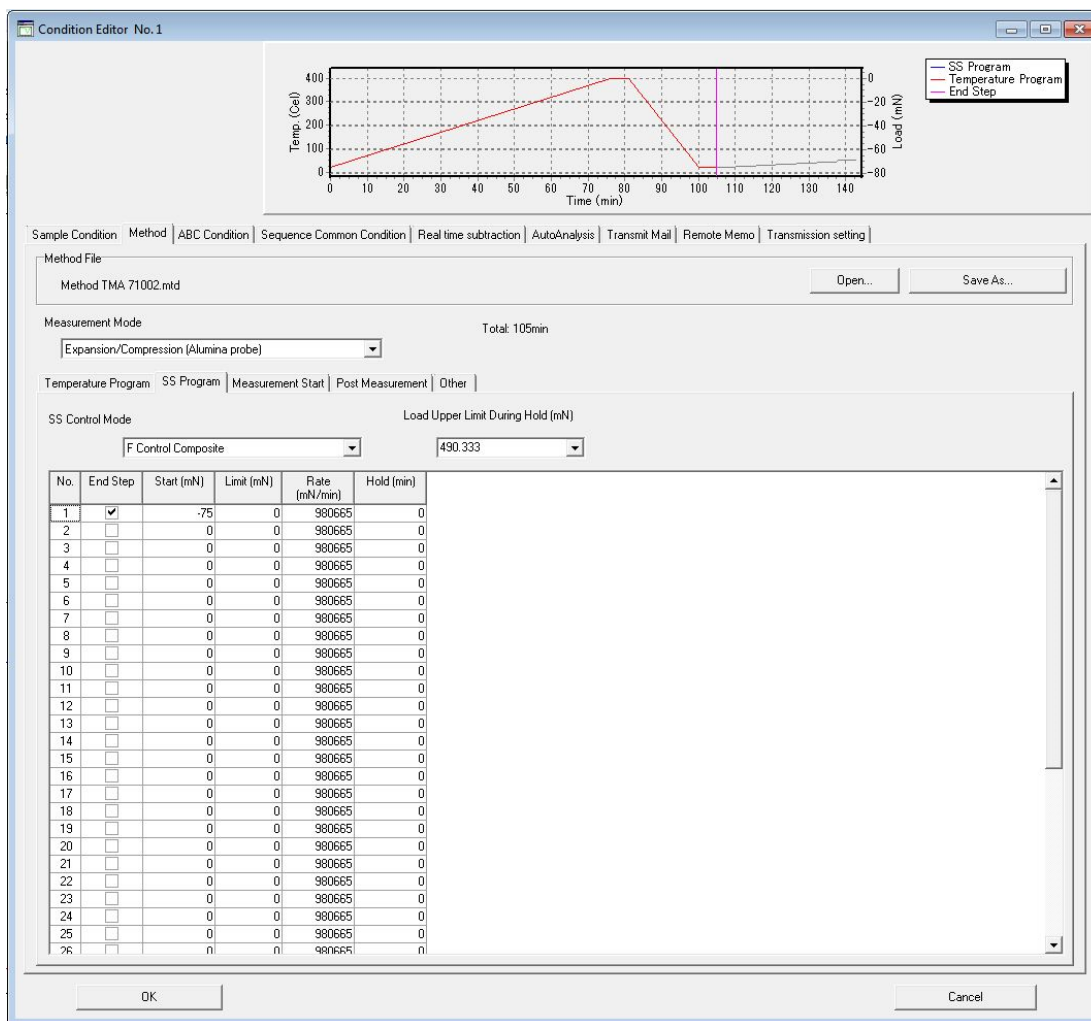


Figura 93: Conditions Editor - Method SS program.

21. Deslocar o forno para cima com o botão UP até vedar, Figura 38;
22. Pressionar o botão Play e iniciar o teste, Figura 94;
23. Durante a realização do teste as medidas de força, deslocamento e temperatura podem ser observadas ao longo do tempo instantaneamente no software com uma exibição gráfica, Figura 94;
24. Após o término do teste seus dados são salvos automaticamente no local escolhido.

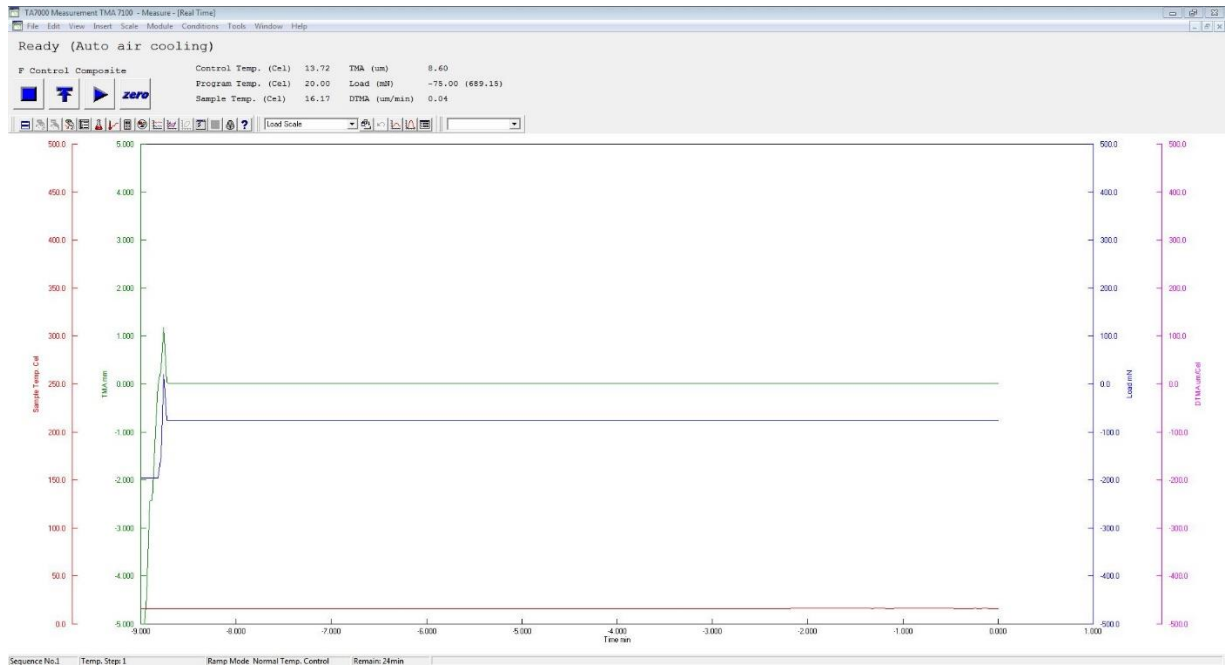


Figura 94: Layout TA7000 Measurement.

Anexo II – Procedimento teste TMA Flexão

1. Repetir o procedimento de 1 – 7 do Anexo I;
2. Posicionar a amostra com a base para teste de flexão no tubo;
3. Repetir o procedimento de 9 – 12 do Anexo I;
4. Em *Method > Measurement Mode* selecionar a sonda de Quartzo para expansão / compressão na caixa *Measurement Mode*, Figura 95;
5. Repetir o procedimento de 14 – 24 do Anexo I.

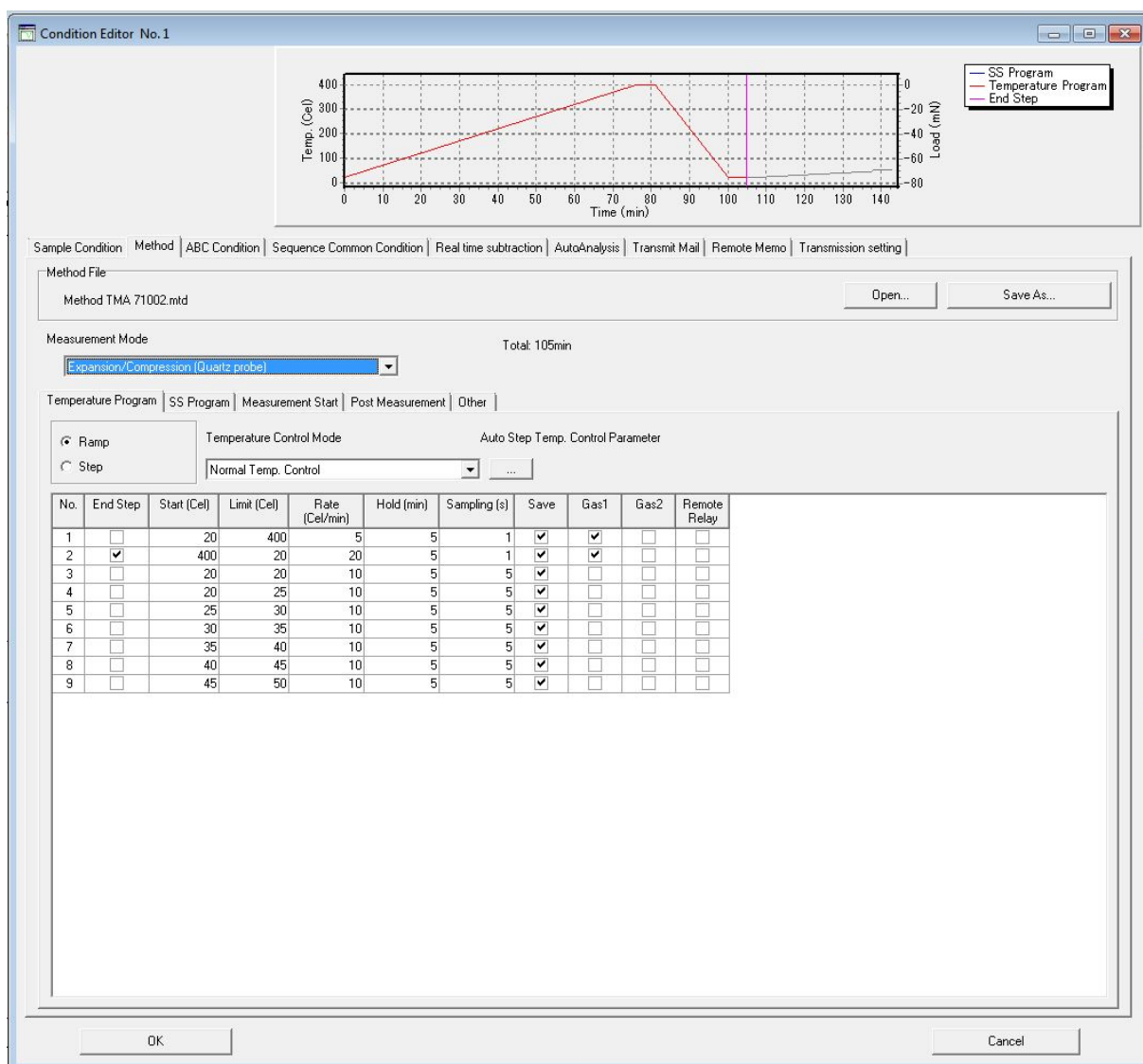


Figura 95: Conditions Editor – Method temperature Quartz.

Anexo III – Procedimento teste DMA Compressão taxa de aquecimento constante

1. Repetir o procedimento de 1 – 17 do Anexo I;
2. Na opção *SS Program* selecionar as condições de carga, em *SS. Control Mode*, selecionar *F Sine Control* para uma carga senoidal durante o teste;
3. Colocar uma força com Amplitude de -75 mN e um *Offset* também de -75 mN, para que a força aplicada sempre esteja aplicando uma compressão;
4. Selecionar uma frequência de $0,05$ Hz, Figura 96;
5. Repetir o procedimento de 20 – 24 do Anexo I.

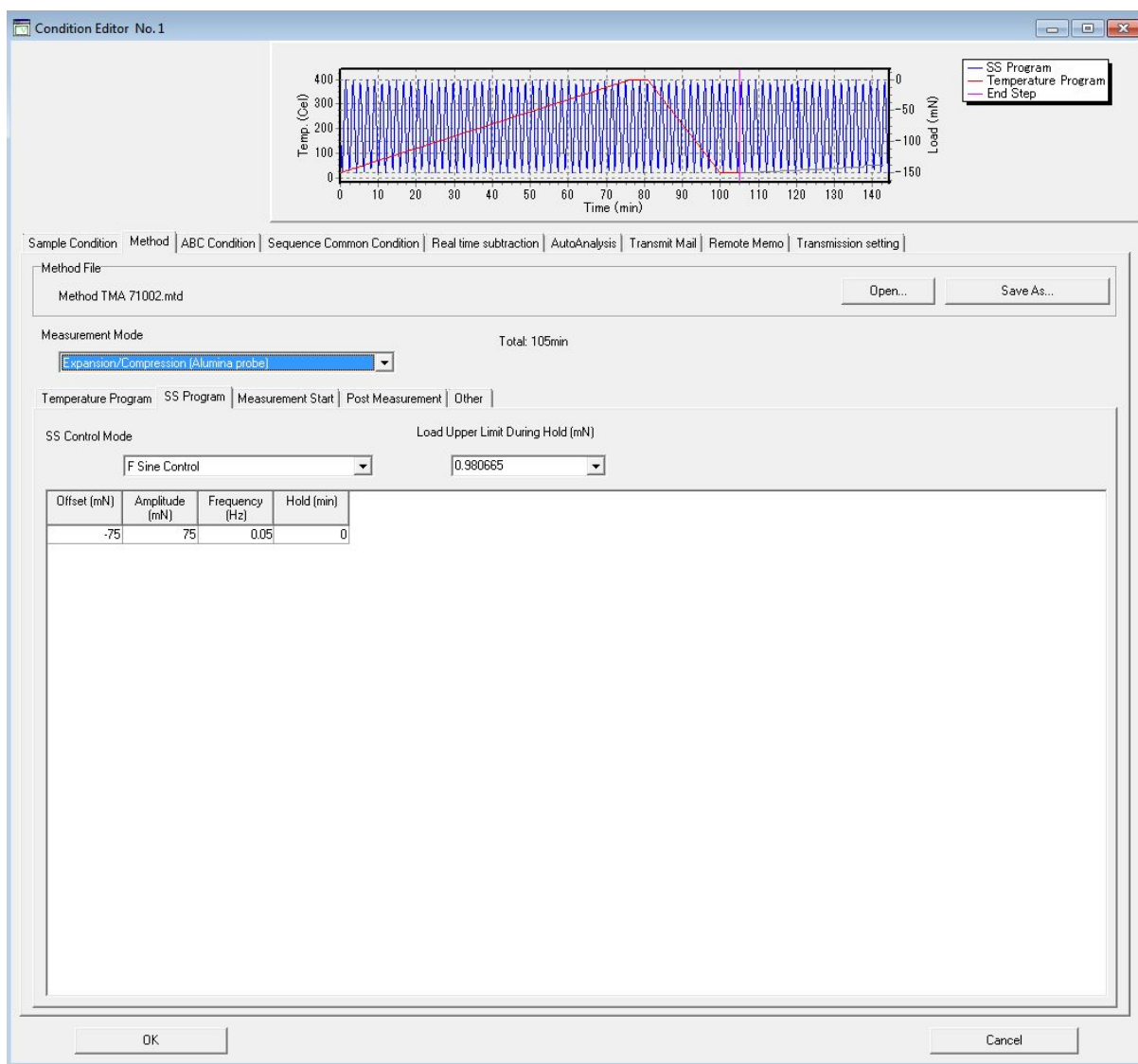


Figura 96: Conditions Editor - Method SS program F sin.

Anexo IV – Procedimento teste DMA Compressão para 100°C e 200°C

1. Repetir o procedimento de 1 – 14 do Anexo I;
2. Na primeira linha colocar a temperatura de início (*Start*) em 20°C e a temperatura limite em 80°C (*Limit*), em *Rate* colocar uma taxa de aquecimento de 5 Cel/min, em *sampling* selecionar 1 s a fim de obter dados a cada segundo e em *Holding* colocar 30 minutos para que permaneça meia hora constante à temperatura;
3. Na segunda linha preencher a temperatura de 80°C à 170°C, em *Rate* colocar uma taxa de aquecimento de 5 Cel/min, em *sampling* selecionar 1 s a fim de obter dados a cada segundo e em *Holding* colocar 30 minutos para que permaneça meia hora constante à temperatura, Figura 98;
4. Repetir o procedimento de 17 do Anexo I;
5. Repetir o procedimento de 2 - 4 do Anexo III;
6. Repetir o procedimento de 20 – 24 do Anexo I.

A Figura 97 Traz as condições para o teste em 100 e 200°C constantes sem realizar o ajuste de temperatura.

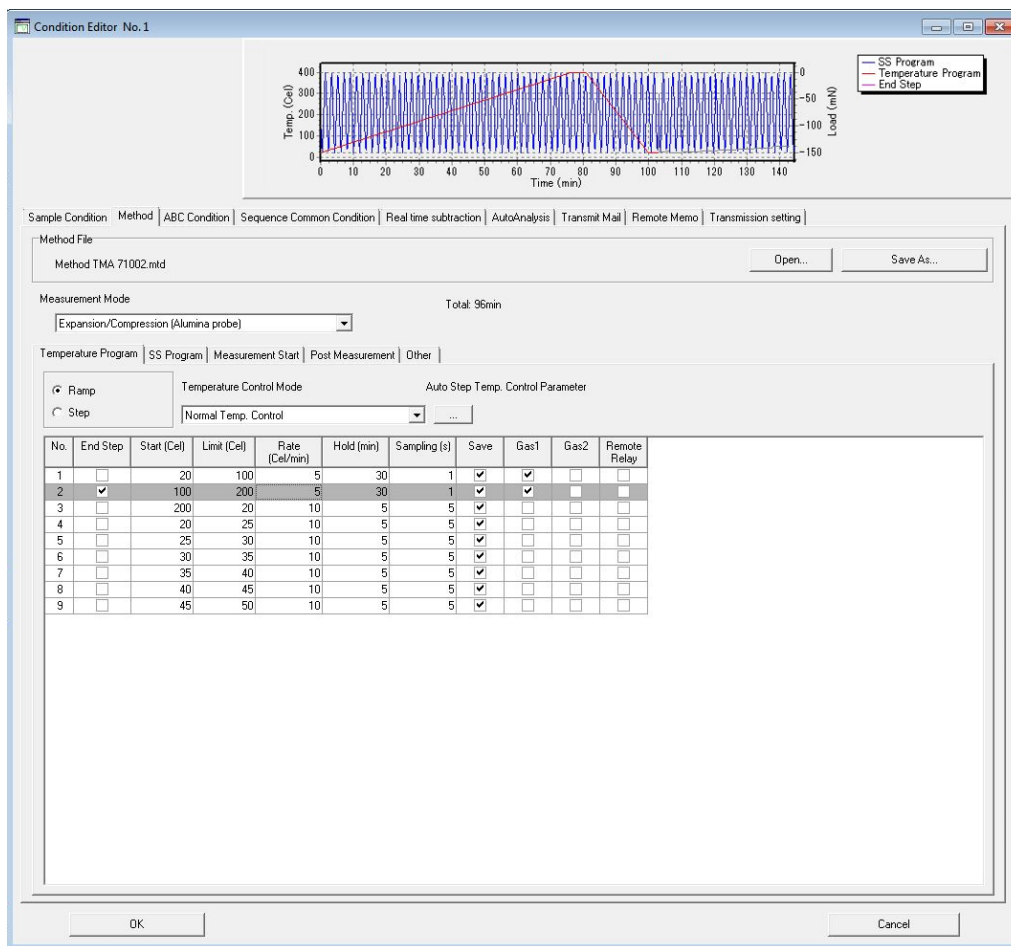


Figura 97: Conditions Editor – Method temperature - Temperatura constante em 100°C e 200°C.

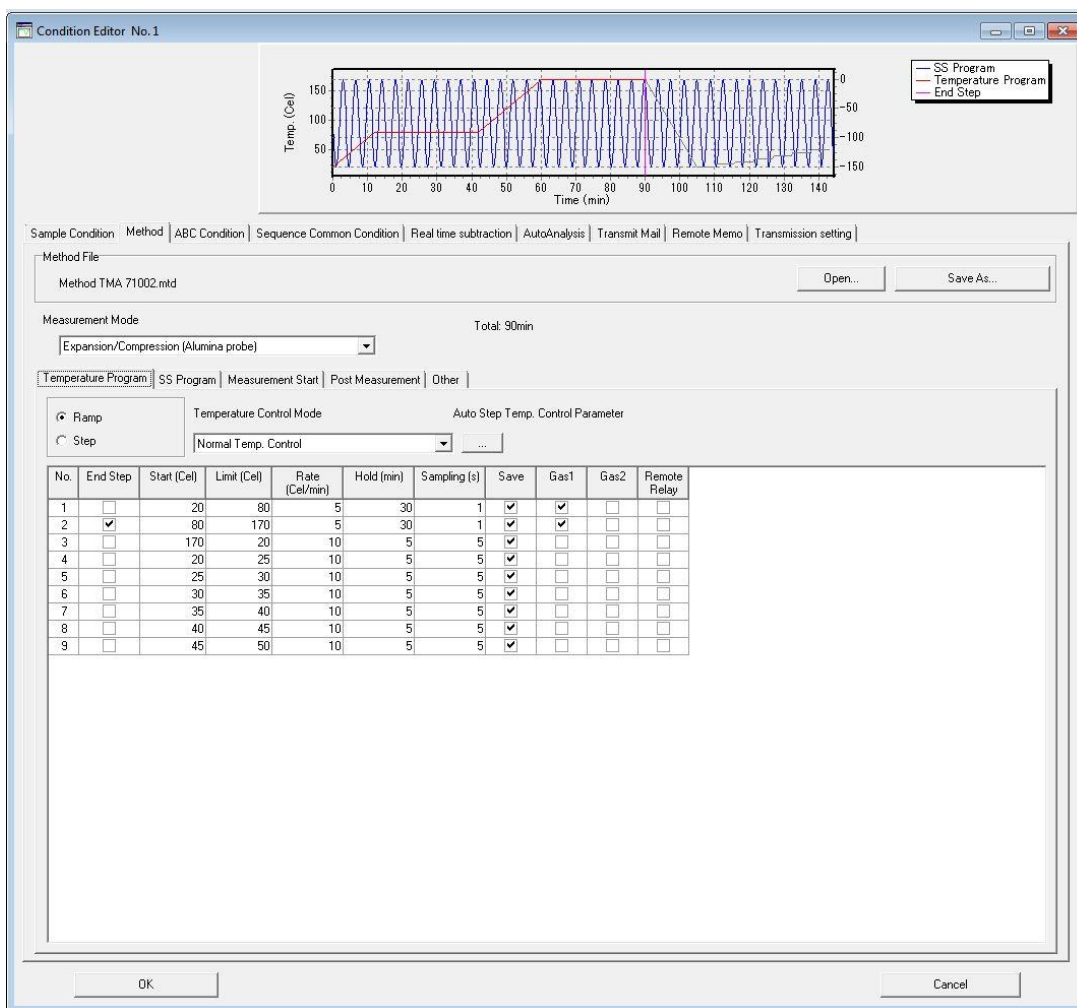


Figura 98: Conditions Editor – Method temperature - Temperatura constante ajustada.

Anexo V – Temperatura de Penetração - Compressão

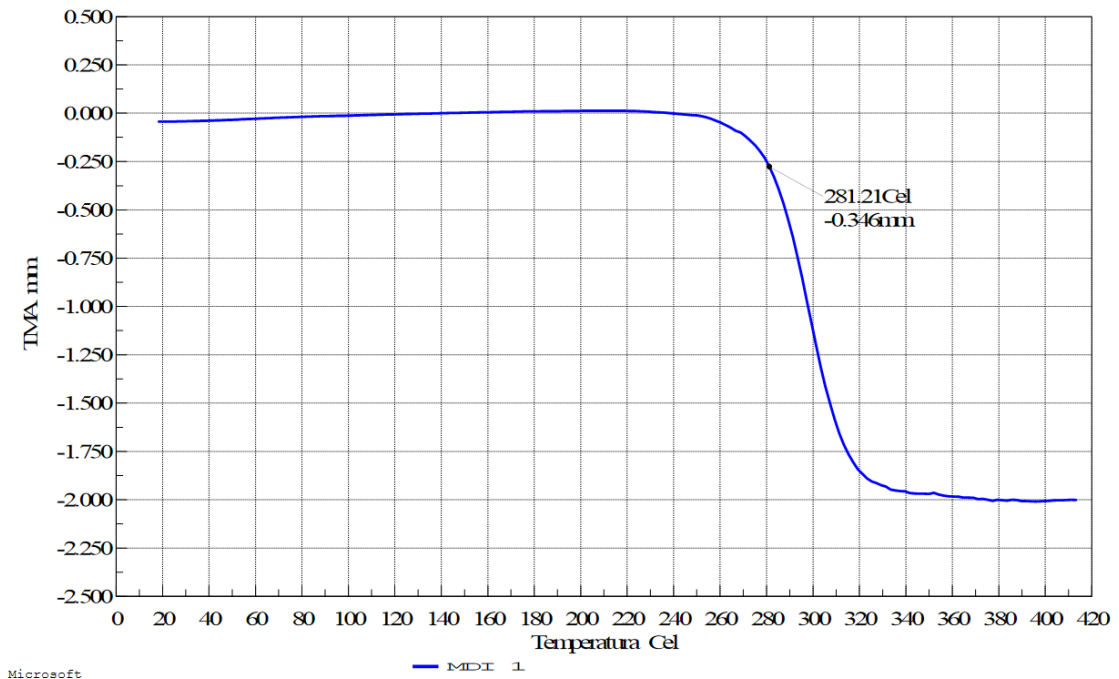


Figura 99: Gráfico compressão, T_p - MDI 1.

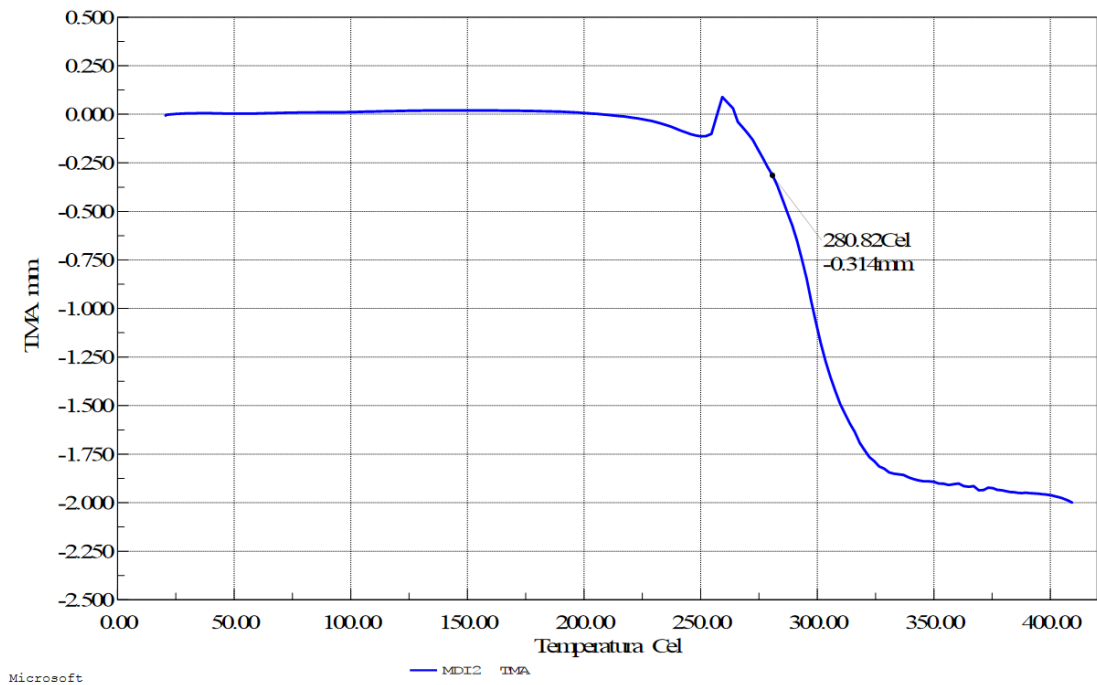


Figura 100: Gráfico compressão, T_p - MDI 2.

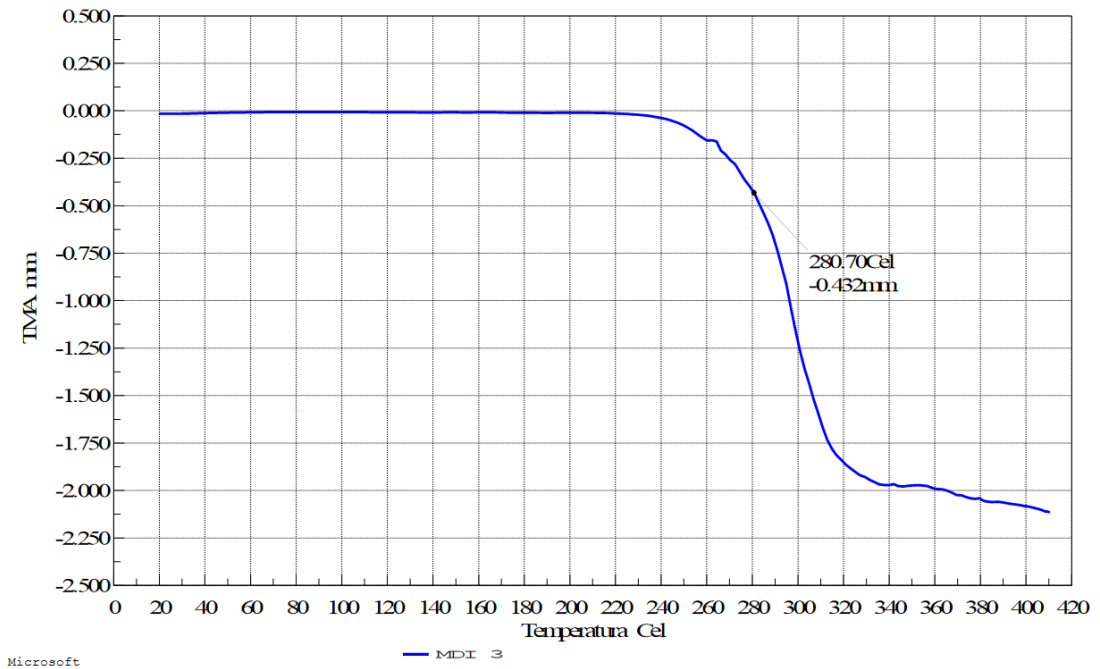


Figura 101: Gráfico compressão, T_p - MDI 3.

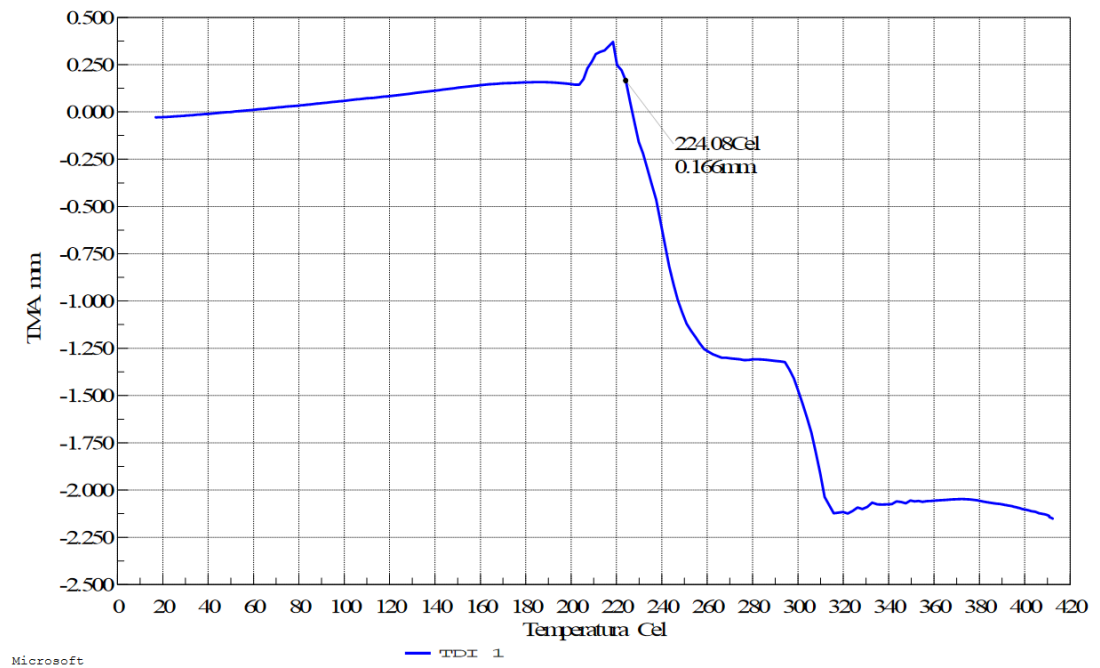


Figura 102: Gráfico compressão, T_p - TDI 1.

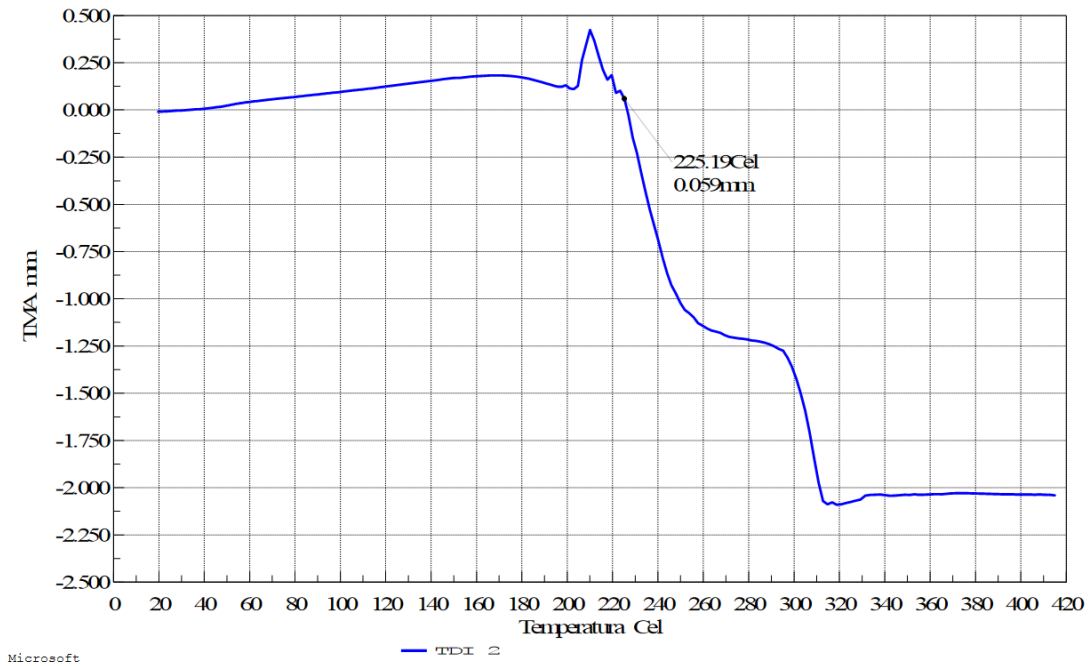


Figura 103: Gráfico compressão, T_p - TDI 2.

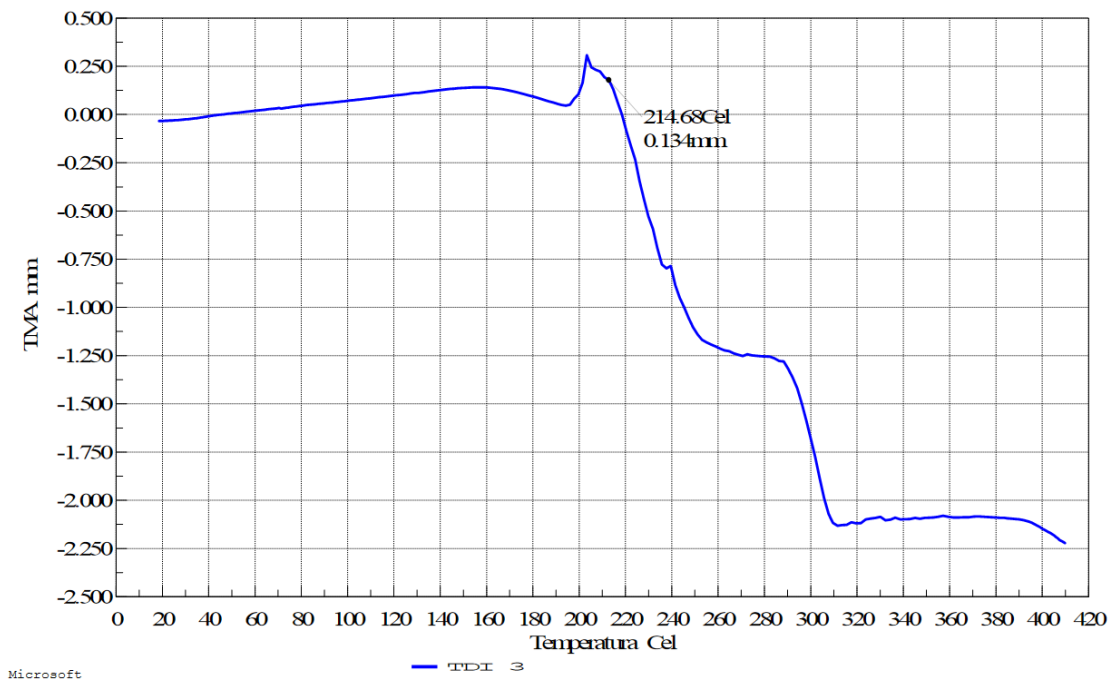


Figura 104: Gráfico compressão, T_p - TDI 3.

Tabela 24: Temperatura de Penetração - Compressão

Amostra	T_P (°C)	\bar{T}_P (°C)	S^2	$E_r (T_g - T_P)$
MDI 1	281,21			
MDI 2	280,82	280,91	0,05	0,95%
MDI 3	280,70			
TDI 1	224,08			
TDI 2	225,19	221,32	22,23	0,31%
TDI 3	214,68			

Anexo VI – Temperatura de Penetração - Flexão

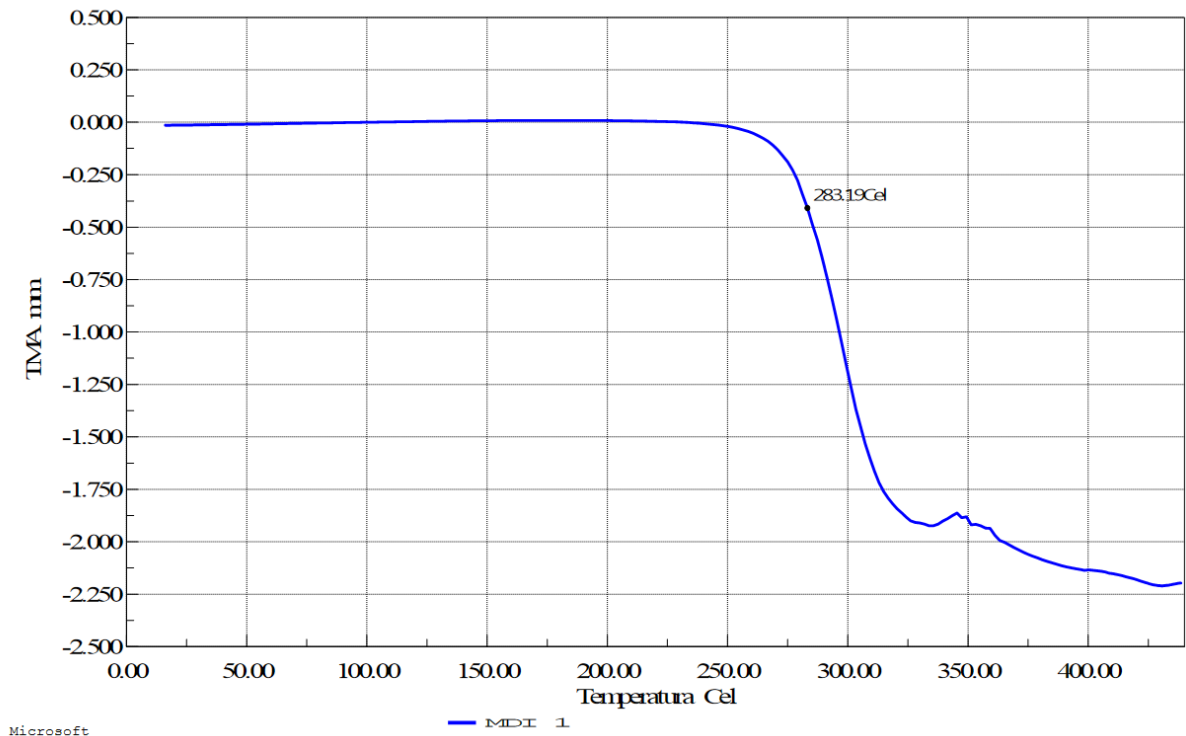


Figura 105: Gráfico flexão, T_p - MDI 1.

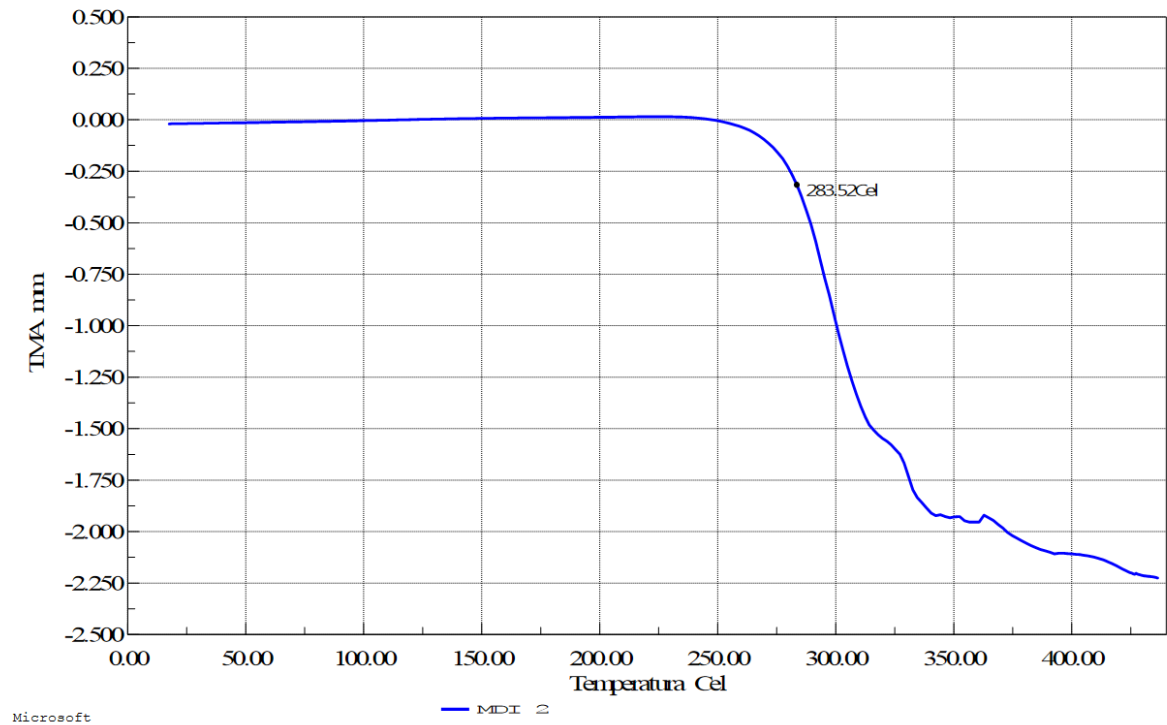


Figura 106: Gráfico flexão, T_p - MDI 2.

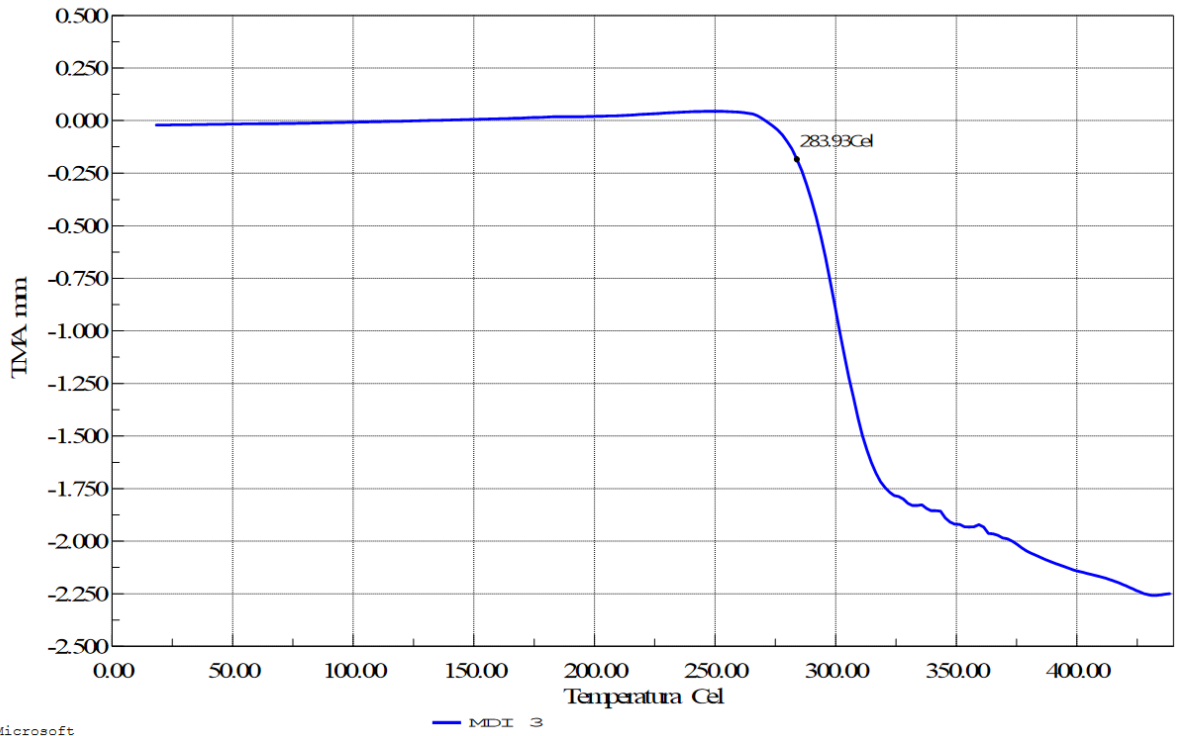


Figura 107: Gráfico flexão, T_p - MDI 3.

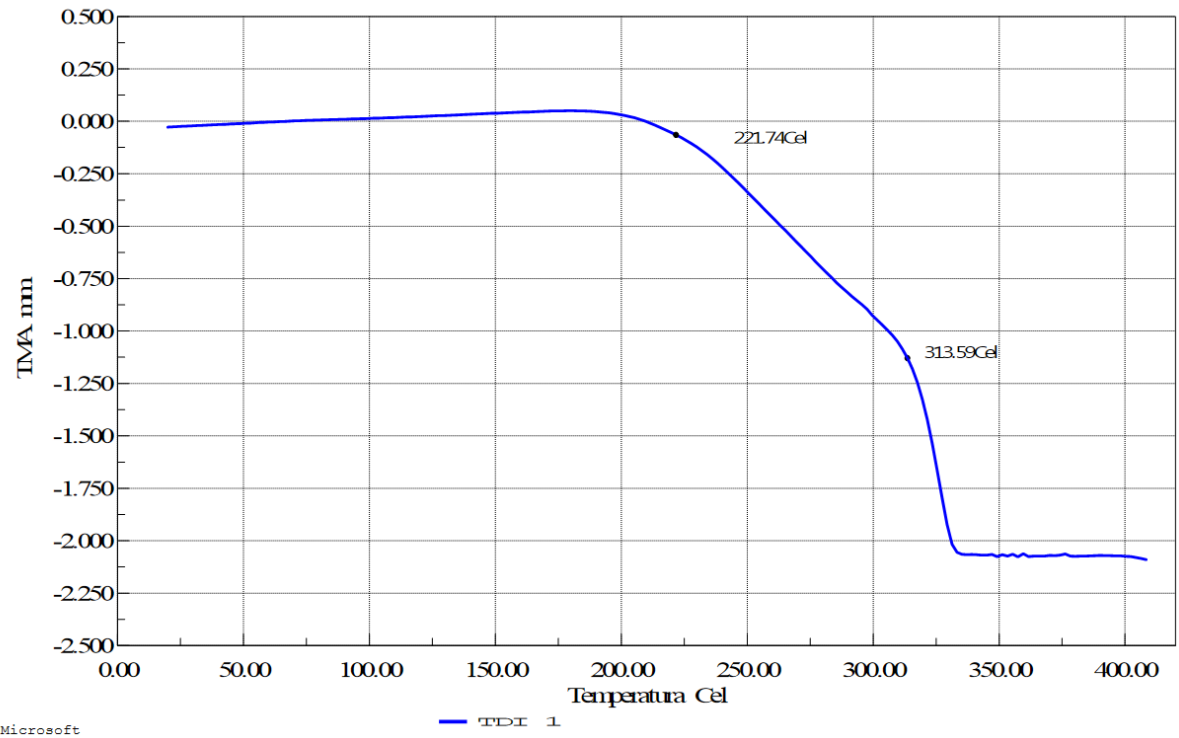


Figura 108: Gráfico flexão, T_p - TDI 1.

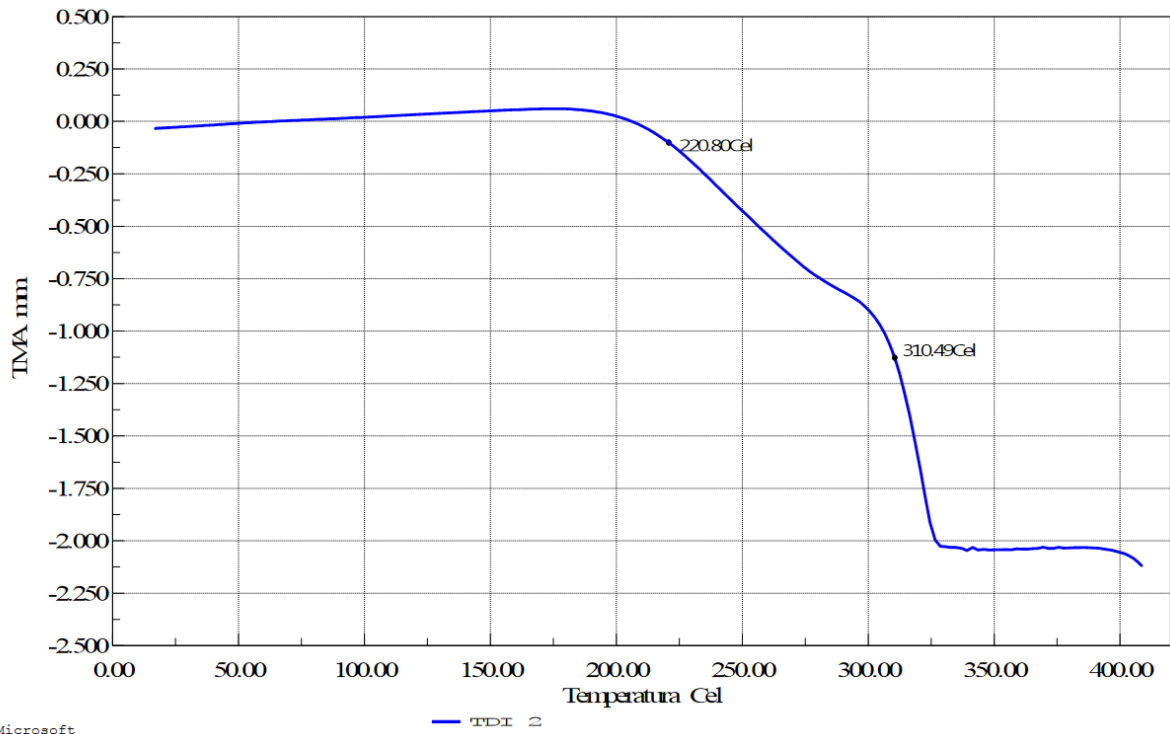


Figura 109: Gráfico flexão, T_p - TDI 2.

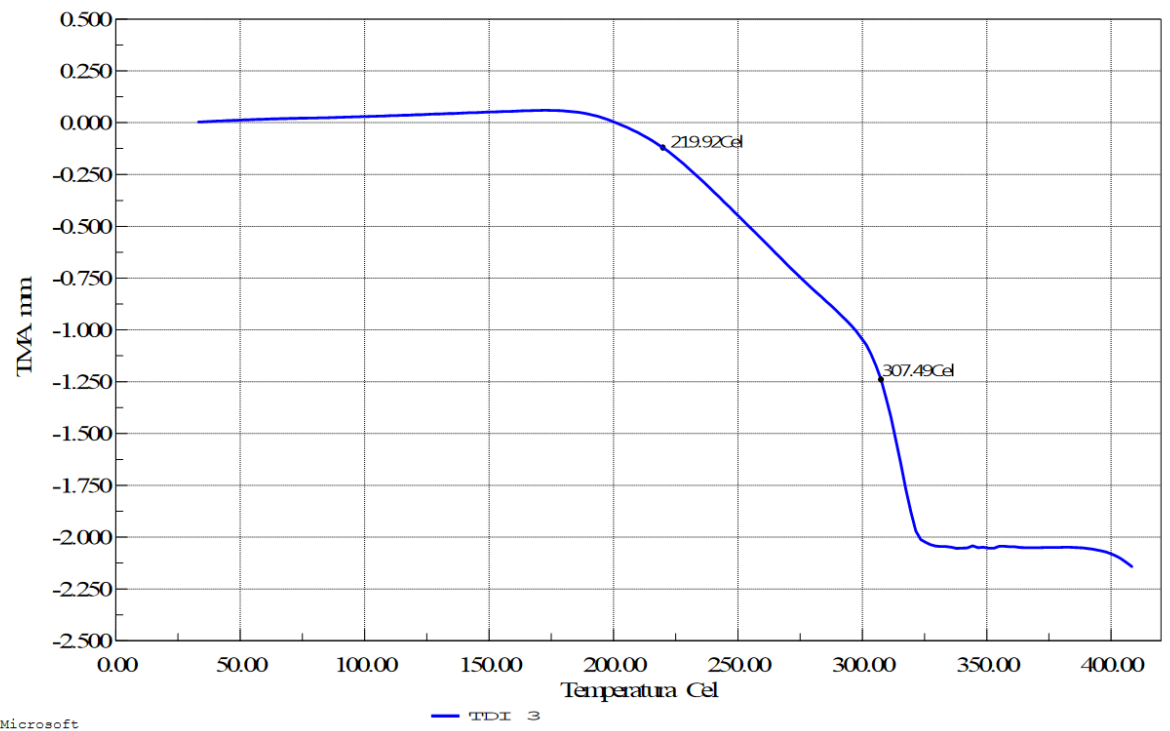


Figura 110: Gráfico flexão, T_p - TDI 3.