

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ADESIVOS DE POLIURETANO EM SUBSTRATOS METÁLICOS

Cassiano Sperafico, Mara Zeni*, Diego Piazza, Ana M. C. Grisa

Laboratório de Polímeros, Universidade de Caxias do Sul. Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Caxias do Sul (Brazil).
Correo electrónico: mzandrad@ubrcs.br

Recibido: Noviembre 2017; Aceptado:

RESUMO

A indústria automobilística têm se voltado para o desenvolvimento de novas alternativas em relação ao uso de adesivos na linha de produção, com a finalidade de melhorar a produtividade e reduzir custos. Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de um adesivo à base de poliuretano (PU) (adesivo A) em substratos metálicos sem preparação de superfície (*primerless*) e um adesivo à base de poliuretano (PU) (adesivo B) com necessidade de preparação da superfície. O desempenho mecânico das amostras foram avaliadas por meio do teste de cisalhamento e, a observação das juntas adesivas foi realizada por análise morfológica. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram problemas quanto à aderência do adesivo B sobre o primer galvânico, com falha no adesivo. Observou-se que o adesivo A introduziu uma melhor resistência ao cisalhamento nos substratos avaliados, indicando o adesivo para uso em adesão envolvendo substratos metálicos.

Palavras chaves: adesivos, substratos metálicos, poliuretano

RESUMEN

La industria automotriz se enfoca en el desarrollo de nuevas alternativas con respecto al uso de adhesivos en la línea de producción para mejorar la productividad y reducir los costos. El objetivo de este trabajo es evaluar la eficacia de un adhesivo a base de poliuretano (PU) (adhesivo A) en sustratos metálicos sin preparación de superficie (sin imprimación) y un adhesivo a base de sustratos de poliuretano (PU) (adhesivo B) con preparación de superficie. Se evaluó una superficie metálica mediante la prueba de cizallamiento y se realizó la observación de las uniones adhesivas por análisis morfológico. Los resultados de propiedades mecánicas mostraron problemas en cuanto a la adherencia de adhesivo B sobre la galvánica, con falla del adhesivo. Se observó que el adhesivo A presentó una mejor resistencia al corte en los sustratos evaluados, lo que indica el adhesivo para uso en la adhesión que implica sustratos metálicos.

Palabras clave: adhesivo, sustratos metálicos, poliuretano

INTRODUÇÃO

Adesivos são substâncias capazes de manter dois substratos unidos através do contato das superfícies [1]. Os adesivos, nas diversas aplicações, podem ser classificados de acordo com suas composições, sua forma, seu tipo e a sua capacidade de carga [2]. Os adesivos de poliuretano (PU) são muito utilizados na indústria automobilística devido às boas propriedades de adesão, devido apresentarem maior alongamento dentre os adesivos estruturais, além da boa molhabilidade e flexibilidade [1]. O alto desempenho de adesão está relacionado às forças estruturais secundárias presentes nos adesivos estruturais [3]. Os adesivos devem apresentar uma energia de coesão menor que a energia de adesão no momento de sua aplicação e possuir uma boa afinidade química com o substrato [4]. Um processo de colagem satisfatório se torna eficaz se ocorrer uma boa molhagem da superfície por meio do adesivo líquido. O tratamento de superfície inadequado ou indevido é provavelmente a principal razão de falhas adesivas. Para obter-se uma adesão satisfatória, a superfície do substrato deve estar limpa ou transformada para uma condição apropriada antes do processo de colagem [5]. Os tratamentos superficiais possuem a função de aperfeiçoar as superfícies

de modo que elas fiquem mais resistentes. A resistência de uma junta aumenta significativamente quando a superfície a ser colada encontra-se livre de corrosão, pintura pouco aderente e outros contaminantes [1].

Os métodos de preparação de superfície incluem a simples limpeza da superfície, a abrasão mecânica, a alteração química por decapagem ou fosfatização, processos térmicos e físico-químicos especializados e, além disso, existem vários tipos de sistemas de tintas e revestimentos, que abrangem ativadores e *primes* [6].

Os principais adesivos utilizados nas etapas de produção de automóveis são os poliuretanos, compostos fenólicos, *hot-melts*, anaeróbicos, acrílicos, acrílicos temperados, epóxis entre outros. A seleção do tipo de adesivo a ser utilizado, fica a critério da natureza dos aderentes, das propriedades mecânicas necessárias sob condições de uso, das características de aplicação e da velocidade de cura [7]. Atualmente os adesivos estruturais utilizados na indústria automobilística devem atender uma série de requisitos, precisam ser capazes de unir duas superfícies expostas a condições adversas, como: altas taxas de produção em curtos tempos de espera; e uma limpeza mínima do substrato, que estão sujeitos a contaminações [8].

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho consiste em comparar um sistema de colagem que necessita de preparação superficial, com um sistema de colagem em que não é necessário nenhum tipo de tratamento superficial.

MATERIAS E EXPERIMENTAL

Os substratos utilizados foram chapas de alumínio, da liga 3105 (2,0 mm de espessura), fornecido pela empresa *Companhia Brasileira de Alumínio (CBA)*, e chapas de aço galvanizado de liga 2.541 (1,4 mm de espessura), fornecidos pela empresa *Companhia Siderúrgica Nacional (CSN)*.

O adesivo A, comercialmente identificado como *Sikaflex 252*, foi fornecido pela *Sika BRASIL* e o adesivo B, comercialmente identificado como *BETASEAL 838*, foi fornecido pela *Dow Chemical Company*. Ambos os adesivos utilizados são do tipo monocomponente e curam com a umidade.

Para limpeza dos corpos de prova foi utilizado, álcool isopropílico, fornecido pela *Brenntag Química Brasil Ltda* e o solvente de limpeza, fornecido pela *BASF Brasil*. Na preparação dos corpos de prova, foi utilizado o *primer Wegpóxi* galvânico bicomponente fornecido pela *WEG S.A.* e o *primer 206 G + P* e o ativador fornecido pela *Sika Brasil*.

Os corpos de prova de aço galvanizado (com dimensões de 100·25 mm) foram limpos com

solvente de limpeza e após aplicou-se o *primer* galvânico com o auxílio de uma pistola convencional de gravidade do fornecedor SGK. Em seguida os corpos de prova foram acondicionados por 72 horas à temperatura ambiente de 23°C e umidade relativa do ar de 50% e posteriormente foi realizada a aplicação do adesivo sobre os corpos de prova utilizando uma pistola pneumática da marca COX.

Para a aplicação do adesivo A nos corpos de prova de aço galvanizado, inicialmente a superfície foi limpa com ativador e posteriormente foi aplicado o adesivo A. Nos corpos de prova de aço galvanizado para aplicação do adesivo B, a superfície foi limpa com álcool isopropílico e posteriormente foi aplicado o adesivo.

Nos corpos de prova de alumínio (com dimensões de 100·25 mm) inicialmente foi realizada a limpeza da superfície dos corpos de prova com ativador, e após foi aplicado o *primer* (206 G + P) e após 15 minutos foi aplicado o adesivo A. Para aplicação do adesivo B nos corpos de prova de alumínio, a limpeza da superfície foi realizada com álcool isopropílico, e posteriormente ocorreu a aplicação do adesivo.

A caracterização morfológica das amostras foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Shimadzu modelo SSX – 550 Superscan, operando com tensão de aceleração de 5 kV.

Para o teste de ângulo de contato (θ) foram utilizados corpos de prova de alumínio e aço galvanizado, com suas respectivas preparações superficial. Para padronização do tamanho da gota foi utilizado uma micropipeta. O teste foi realizado em intervalos de 10 minutos durante uma hora. Valores baixos de θ indicam boa molhabilidade, enquanto que altos valores de θ , indicam pouca molhabilidade.

O ensaio de cisalhamento dos corpos de prova de alumínio e de aço galvanizado foi realizado no equipamento universal de ensaios EMIC DL DL10.000 com uma velocidade de separação de 50 mm·min⁻¹, segundo norma NBR 10458: 2004.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de MEV avaliou as interfaces entre o “metal/preparação superficial/adesivo”. Evidenciou-se a boa interação entre todas as interfaces (Figura 1a e 1b) e a aplicação do *primer* promoveu a correção das imperfeições superficiais do alumínio. Segundo Ricci [9], em seu estudo o tratamento de superfície também gerou uma melhor área de contato se comparado a superfície sem nenhum tratamento. O sistema “aço galvanizado/*primer* galvânico/ativador/adesivo A” apresentou

uma boa compatibilidade entre todas as interfaces, não se observando falhas de contato nas interfaces (Figura 1c).

Nas análises de MEV para o sistema alumínio e adesivo B (Figura 2a e 2b) foi possível identificar falhas de contato na linha de interface adesivo/substrato (indicadas por setas na figura). Possivelmente isso tenha ocorrido devido à ausência do *primer*, o adesivo não foi capaz de preencher as imperfeições superficiais do alumínio, comprometendo a eficiência da junta.

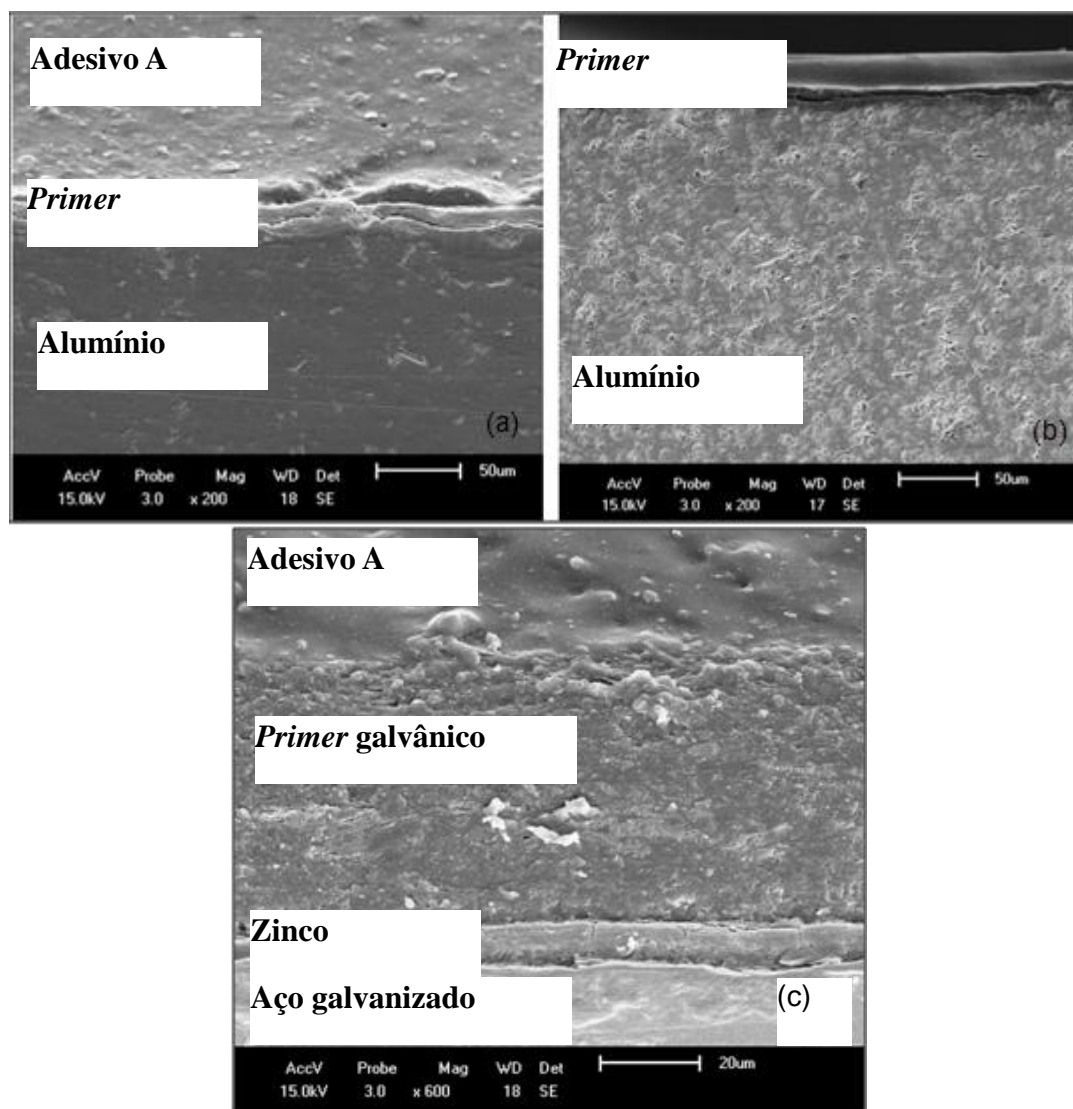


Figura 1. Micrografia de MEV (“a” e “b”) para o sistema alumínio + *primer* 206/adesivo A e (c) sistema aço galvanizado/*primer* galvânico/adesivo A

Para o sistema “aço galvanizado/*primer* galvânico/adesivo B”, de acordo com as micrografias de MEV apresentados na Figura 2c, verificam-se falhas de contato na linha de interface adesivo/*primer* (indicadas pela setas). Este comportamento evidencia uma fraca adesão, possivelmente pela baixa interação química dos constituintes do sistema avaliado.

Os valores do ângulo de contato da água com as respectivas superfícies aqui estudadas estão ilustrados na Figura 3.

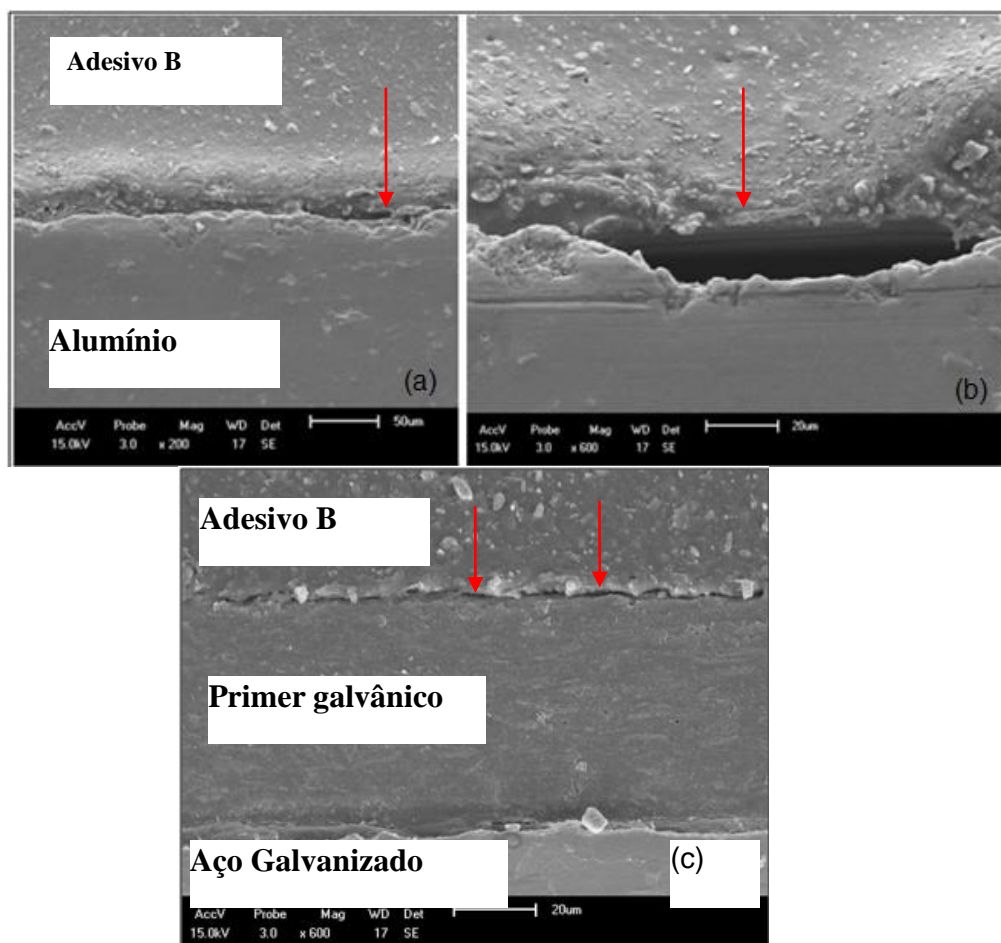


Figura 2. Micrografia de MEV (“a” e “b”) para o sistema alumínio/adesivo B e (c) o sistema aço galvanizado/primer galvânico /adesivo B.

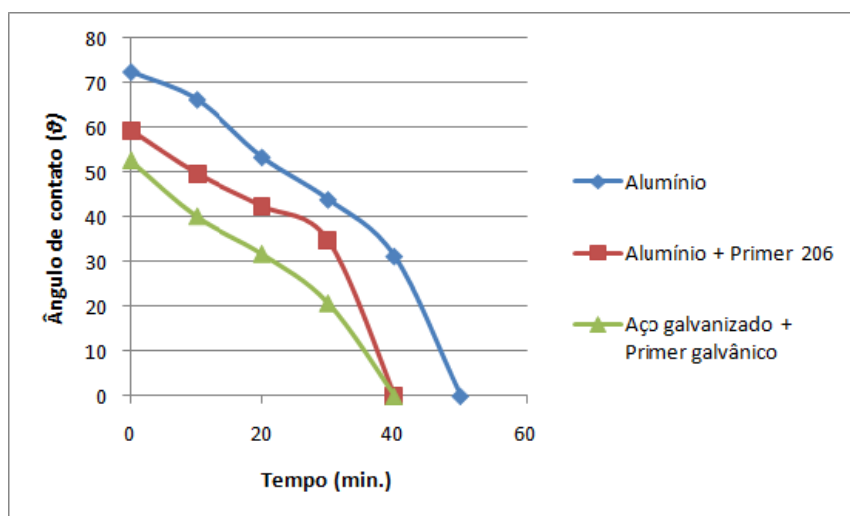


Figura 3. Medida do ângulo de contato para as diferentes superfícies estudadas no presente trabalho.

As superfícies de alumínio, limpo com álcool isopropílico depois de transcorridos 10 minutos de teste o ângulo de contato passou de 72,4° para 66,2°, após 20 minutos de teste o ângulo de contato diminuiu para 53,4°, após 30 minutos de teste o ângulo reduziu para 43,9°, após transcorridos 40 minutos de teste o ângulo reduziu para 31,2°, e ao final dos 50 minutos de teste obteve-se uma molhabilidade completa.

A superfície de alumínio com *primer* 206 apresentou uma melhor molhabilidade se comparado ao alumínio limpo com álcool isopropílico. Após 10 minutos de teste o ângulo de contato diminuiu de 59,3° para 49,71°, após 20 minutos de teste o ângulo de contato passou para 42,4°, após transcorridos 30 minutos de teste o ângulo de contato reduziu para 34,7°, e ao final dos 40 minutos de teste obteve-se a molhabilidade completa.

O *primer* galvânico apresentou a melhor molhabilidade se comparado às demais superfícies testadas. Após os primeiros 10 minutos de teste o ângulo de contato diminuiu de 52,7° para 40,1°, após 20 minutos de teste o ângulo de contato reduziu para 31,8°, após transcorridos 30 minutos de teste o ângulo de contato passou para 20,7°, e ao final dos 40 minutos de teste obteve-se a molhabilidade completa.

Zain [11] ao avaliar o ângulo de contato da água e o alumínio, constatou que o ângulo diminuiu após tratamento de superfície. Isso ocorre devido à energia superficial do alumínio ser menor do que a energia superficial do alumínio após aplicação do *primer*, a fraca atração entre as moléculas do adesivo e do alumínio resultam em ângulos de contato maiores, conseqüentemente uma menor molhabilidade.

O sistema “alumínio/ativador/*primer* 206/adesivo A” apresentou um valor de resistência ao cisalhamento de $3,21 \pm 0,23$ MPa, o sistema “alumínio + álcool isopropílico + adesivo B” o valor de cisalhamento foi de $2,82 \pm 0,53$ MPa. O aumento da resistência ao cisalhamento utilizando o adesivo A (13%) sobre o alumínio, pode ser devido pela alteração da irregularidade superficial do alumínio após aplicação do *primer* 206, visualizado na análise de MEV. Packham [10] afirma que a infiltração do adesivo para dentro das cavidades presente na superfície do substrato contribui para uma maior resistência da junta.

No sistema “aço galvanizado/*primer* galvânico/ativador/adesivo A”, a resistência ao cisalhamento foi de $3,12 \pm 0,43$ MPa e para o “sistema aço galvanizado/*primer*/galvânico/álcool

isopropílico/adesivo B”, a força de cisalhamento foi de $1,2 \pm 0,64$ MPa (Figura 4). Observou-se um aumento de resistência ao cisalhamento de 62% utilizando o adesivo A.

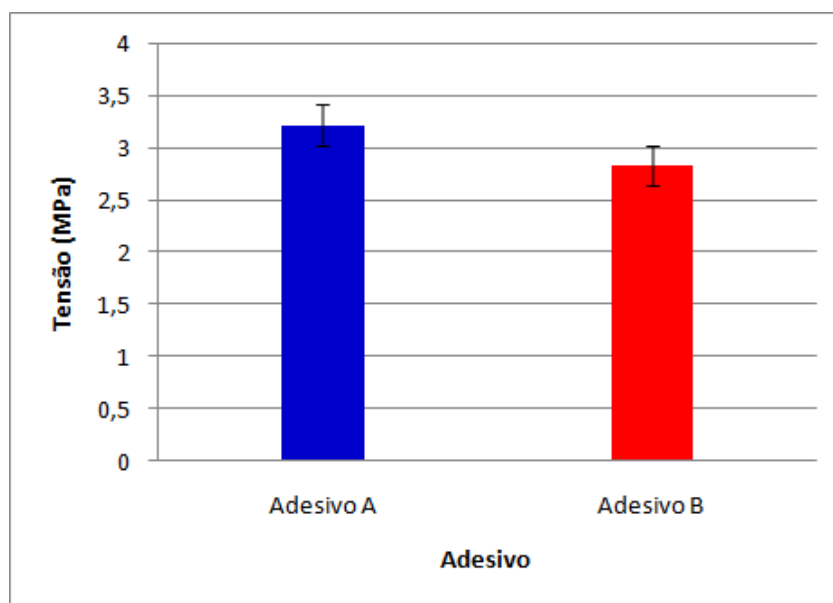


Figura 4. Resistência ao cisalhamento sobre aço galvanizado + *primer* galvânico.

A diferença de resultados obtidos no ensaio de cisalhamento sobre o *primer* galvânico pode ser evidenciado pela incompatibilidade do adesivo B com o *primer* galvânico e falhas de contato entre a interface *primer*/adesivo.

Nos corpos de prova ensaiados com o adesivo A verificou-se a presença de adesivo em ambos os lados das superfícies, caracterizando uma falha coesiva, este fenômeno é positivo em relação a uniões coladas, pois submete a junta a sua maior resistência [12]. Nos corpos ensaiados com o adesivo B, todo o adesivo aplicado permaneceu sobre uma das superfícies, indicando que a ruptura ocorreu na interface adesivo/substrato, caracterizando uma falha adesiva, este resultado é insatisfatório, pois o objetivo é sempre gerar um rompimento coesivo do adesivo, e não uma falha por falta de aderência entre o adesivo e o substrato.

O adesivo A apresenta uma boa interação com o substrato, mas com uma força coesiva pequena e o corpo de prova submetido ao esforço sofre uma falha coesiva [13].

CONCLUSÕES

Com relação à caracterização morfológica observou-se uma boa interação das interfaces utilizando o adesivo A, porém com a utilização do adesivo B foi evidenciado problemas de aderência sobre a superfície tratada com *primer* galvânico. A superfície do aço galvanizado tratada com *primer* galvânico e adesivo A apresentou menor ângulo de contato, consequentemente melhor molhabilidade e as superfícies unidas com adesivo A apresentaram melhores resultados quanto à

resistência ao cisalhamento o que o torna indicado para uso em colagens envolvendo substratos metálicos.

Agradecimentos. Agradecemos à *FAPERGS* e ao *CNPQ* pelo suporte financeiro e à *Universidade de Caxias do Sul (UCS)*.

REFERÊNCIAS

- [1] Josué Garcia Quini, “Adesivos estruturais uretânicos aplicados a combinação de compósitos, plástico e metais”, Dissertação Mestrado, IPT-USP, 2011, São Paulo- BR
- [2] Pinto MECB, Visconte LLY, Nunes RCR, *Polímeros*, **21(4)**, 265 2011
- [3] Quini JG “Adesivos estruturais uretânicos aplicados à composição de compósitos, plásticos e metais”, São Paulo, Brasil, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2011
- [4] Marques JLS “Desenvolvimento de adesivos nanocompósitos de poliuretano a base de óleo de mamona” Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, Brasil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009
- [5] Comyn J, *Adhesion Science*, The Royal Society of Chemistry Letchworth, 1997
- [6] José Augusto O.G.V.de Carvalho, “Durabilidade de ligações coladas com adesivos epoxídicos e de poliuretano entre perfis de PRFV, outubro, 2013, IST, Lisboa-PT.
- [7] Pizzi A; Mittal K L, *Handbook of Adhesive Technology*, 2ª edição. Marcel Dekker, New York, 2003
- [8] Skeist I, *Handbook of Adhesives*”, 3ª edição, Chapman &Hall Ltd, New York, 1989
- [9] Ricci RP. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba. 2012
- [10] Packham ED “*Handbook of Adhesion*”, John Wiley & Sons, United Kindon, 2005
- [11] Zain MN, Roslin EN “*Preliminary study on bio-base polyurethane adhesive/aluminium laminated composites form automotive applications*” *Intern. J. Adhesion & Adhesives*, **71**, 1 (2016)
- [12] Quini JG, Marinucci G, *Materials Research*, **15(3)**, 434 (2012)
- [13] Cognard P, *Handbook of Adhesives and Sealants*, Elsevier Science, 2005