

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**JUNTAS HÍBRIDAS TPU/AA6061-T6 MOLDADAS POR INJEÇÃO COM ALTA  
RESISTÊNCIA INTERFACIAL VIA TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE  
BASEADOS EM SILANO**

Rayana Larissa Vasconcelos

São Carlos – SP  
2025

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**JUNTAS HÍBRIDAS TPU/AA6061-T6 MOLDADAS POR INJEÇÃO COM ALTA  
RESISTÊNCIA INTERFACIAL VIA TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE  
BASEADOS EM SILANO**

Rayana Larissa Vasconcelos

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTORA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Leonardo Bresciani Canto

Coorientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88887.334837/2019-00

São Carlos – SP  
2025

## VITAE

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais (2019) e Bacharela em Engenharia de Materiais (2017) pela Universidade Federal de São Carlos.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Rayana Larissa Vasconcelos, realizada em 13/01/2025.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa (UFSCar)

Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto (USP)

Prof. Dr. Otávio Bianchi (UFRGS)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

## AGRADECIMENTOS

A todos os docentes do DEMa, que me acompanham desde 2012 nesta jornada pelo mundo da Engenharia de Materiais.

Aos professores Leonardo e Canevarolo, pela orientação no mestrado e doutorado.

Aos técnicos da Polímeros – Osvaldo, Osvaldinho, Lourival e Fernando – que me ajudaram, com muita alegria, a concretizar este trabalho.

À Renata, que acreditou em mim e me deu uma oportunidade de mudar minha vida.

Ao meu melhor amigo, Fernando (Zoio), que a Engenharia de Materiais me deu.

Ao Terick, que sempre tem uma palavra de carinho e apoio para me dar.

À minha mãe, Olga, que nunca me deixou cair.

À Mantoflex Indústria de Plásticos Ltda., pela doação do poliuretano termoplástico (TPU).

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – pelo apoio financeiro para realização deste trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.334837/2019-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A fabricação de estruturas híbridas de polímero-metal com elevado desempenho mecânico está relacionada aos materiais constituintes de tal estrutura, bem como aos tratamentos de superfície aplicados para promover a adesão polímero-metal. Neste trabalho, foram desenvolvidas juntas híbridas de poliuretano termoplástico (TPU) e liga de alumínio 6061-T6 de alta resistência interfacial pela técnica de sobremoldagem por injeção, com insertos metálicos tratados consecutivamente por abrasão, oxidação e silanização, utilizando diferentes concentrações e pH de solução, além de tratamento térmico pós-moldagem. Insertos metálicos tratados em 2% v/v e pH 10 apresentaram superfície mais hidrofílica em relação a insertos metálicos não tratados, o que contribuiu para a posterior adesão polímero-metal. A análise da seção transversal das juntas híbridas indicou a formação da camada de óxido de alumínio e a penetração parcial do TPU em microcavidades da superfície metálica. Em ensaio de cisalhamento, as juntas híbridas apresentaram comportamento mecânico assintótico, no qual a força aumentou continuamente até aproximadamente 3 mm de deslocamento e, a partir desse ponto, se manteve praticamente constante até a ruptura. Desse modo, pode-se inferir que, até 3 mm de deslocamento, a força mensurada equivale à resistência interfacial das juntas híbridas. A partir de 3 mm, a componente da resistência mecânica intrínseca do TPU passou a exercer influência mais significativa no comportamento mecânico das juntas híbridas, uma vez que o limite de escoamento do TPU foi atingido. De 3 mm até o momento da ruptura, a força mensurada passou a ser uma função da deformação plástica do TPU. Assim, a resistência interfacial das juntas híbridas foi maior que a resistência mecânica intrínseca do TPU, comprovando a eficiência dos tratamentos de superfície aplicados na adesão e no desempenho das juntas híbridas de TPU/AA6061-T6.

**Palavras-chave:** sobremoldagem por injeção; estrutura híbrida de polímero-metal; poliuretano termoplástico; adesão

## ABSTRACT

### INJECTION MOLDED TPU/AA6061-T6 HYBRID JOINTS WITH HIGH INTERFACIAL STRENGTH BY SILANE-BASED SURFACE TREATMENTS

The fabrication of polymer-metal hybrid structures with high mechanical performance is related to the constituent materials of such structure, as well as the surface treatments applied to promote polymer-metal adhesion. In this work, thermoplastic polyurethane (TPU) and 6061-T6 aluminum alloy hybrid joints with high interfacial strength were developed by injection overmolding, with metal inserts treated consecutively by abrasion, oxidation and silanization, using different solution concentrations and pH, and a post-molding heat treatment. Metal inserts treated with 2% v/v and pH 10 presented a more hydrophilic surface compared to untreated metal inserts, which contributed to the subsequent polymer-metal adhesion. Analysis of the hybrid joints cross-section indicated the formation of an aluminum oxide layer and a partial TPU infiltration into microcavities on the metal surface. In shear testing, the hybrid joints showed an asymptotic mechanical behavior, in which the force increased continuously up to approximately 3 mm of displacement and, from that point on, remained nearly constant until failure. This suggests that, up to 3 mm of displacement, the measured force is equivalent to the interfacial strength of the hybrid joints. From 3 mm, the TPU intrinsic mechanical strength began to show a more considerable influence on the mechanical behavior of the hybrid joints, since as the material reached its yield point. From 3 mm until the moment of failure, the measured force became a function of the plastic deformation of the TPU. Therefore, the interfacial strength of the hybrid joints was greater than the intrinsic mechanical strength of the TPU, proving the efficiency of the surface treatments applied in the adhesion and performance of the TPU/AA6061-T6 hybrid joints.

**Keywords:** injection overmolding; polymer-metal hybrid structure; thermoplastic polyurethane; adhesion

## PUBLICAÇÕES

VASCONCELOS, R. L. et al. Injection overmolding of polymer-metal hybrid structures: A review. **Polymer Engineering and Science**, v. 63, n. 3, p. 691-722, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pen.26244>>

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT .....	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	vi
ÍNDICE DE TABELAS .....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	3
2.1 Sobremoldagem por injeção.....	3
2.1.1 Conceitos gerais sobre adesão polímero-metal.....	3
2.1.2 Fundamentos da técnica de sobremoldagem por injeção.....	4
2.1.3 Fabricação de juntas híbridas de polímero-metal por sobremoldagem por injeção utilizando promotores de adesão.....	8
2.2 Materiais constituintes das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6 .....	15
2.2.1 Poliuretano termoplástico (TPU) .....	15
2.2.2 Liga de alumínio 6061-T6 .....	20
2.2.3 Organossilano AEAPS .....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Materiais .....	29
3.1.1 Poliuretano termoplástico (TPU) .....	29
3.1.2 Liga de alumínio 6061-T6 .....	29
3.1.3 Organossilano AEAPS .....	31
3.2 Procedimento experimental.....	32
3.3 Caracterização do TPU .....	32
3.3.1 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (NMR).....	32
3.3.2 Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	33

3.3.3	Moldagem por injeção.....	33
3.3.4	Termogravimetria (TG).....	35
3.3.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	35
3.3.6	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	37
3.3.7	Reometria de placas paralelas.....	37
3.3.8	Ensaio de tração.....	38
3.4	Modificação da superfície dos insertos metálicos de AA6061-T6.....	38
3.4.1	Tratamento de abrasão.....	39
3.4.2	Tratamento de oxidação.....	39
3.4.3	Tratamento de silanização.....	40
3.5	Caracterização da superfície dos insertos metálicos de AA6061-T6.....	41
3.5.1	Tensiometria óptica.....	41
3.5.2	Microscopia confocal a laser (CLSM).....	42
3.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	42
3.6	Fabricação das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6.....	43
3.6.1	Sobremoldagem por injeção.....	43
3.6.2	Tratamento térmico pós-moldagem.....	46
3.7	Caracterização mecânica, interfacial e fractográfica das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6.....	46
3.7.1	Ensaio de cisalhamento.....	46
3.7.2	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	Caracterização dos materiais componentes das juntas híbridas.....	48
4.1.1	Estrutura química do TPU.....	48
4.1.2	Análise da estabilidade térmica do TPU.....	56
4.1.3	Transições térmicas do TPU e efeito da temperatura máxima do fundido.....	59
4.1.4	Comportamento reológico do TPU em regime oscilatório.....	72
4.1.5	Efeito do tratamento térmico pós-moldagem nas propriedades mecânicas em tração do TPU.....	78
4.1.6	Efeitos dos tratamentos de superfície na rugosidade e molhabilidade dos insertos metálicos de AA6061-T6.....	81

4.2	Caracterização da seção transversal das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6 .....	90
4.3	Comportamento mecânico das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6 ..	97
4.3.1	Influência da concentração da solução de silano.....	97
4.3.2	Influência do pH da solução de silano.....	103
4.3.3	Influência do tratamento térmico pós-moldagem .....	105
4.4	Análise fractográfica das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6.....	108
5	CONCLUSÕES .....	115
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	117
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	118
	APÊNDICE A: Caracterização elementar da liga 6061-T6, obtida por espectrometria de fluorescência de Raios X (XRF).....	127
	APÊNDICE B: Parâmetros da função Lorentziana utilizada na deconvolução das curvas de DTG, obtidos do software Origin® .....	128
	APÊNDICE C: Cálculo do teor de segmentos rígidos do TPU .....	129
	APÊNDICE D: Parâmetros da função Gaussiana não linear utilizada na deconvolução da curva de $\tan \delta$ , obtidos do software Origin® .....	131
	APÊNDICE E: Curvas tensão-deformação para o TPU obtidas em ensaio de tração .....	132

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Principais teorias de adesão da literatura [18,22].	4
Tabela 2.2: Estruturas químicas dos promotores de adesão utilizados em juntas híbridas de polímero-metal fabricadas por sobremoldagem por injeção.	12
Tabela 2.3: Correlação entre promotores de adesão, tratamentos de superfície, parâmetros de processo e resistência adesiva em juntas híbridas de polímero-metal fabricadas por sobremoldagem por injeção.	13
Tabela 2.4: Condições de tratamento térmico ( <i>annealing</i> ) pós-processamento para TPUs de base poliéster.	19
Tabela 2.5: Valores limites dos elementos de liga presentes na composição química padrão da liga 6061 [50].	20
Tabela 2.6: Silanos comumente utilizados como promotores de adesão [9,62].	23
Tabela 3.1: Propriedades de interesse para o TPU <i>grade</i> 1065D (Mantoflex). Valores fornecidos pelo fabricante [16].	29
Tabela 3.2: Propriedades de interesse da liga 6061-T6. Valores obtidos da literatura [49].	30
Tabela 3.3: Composição química da liga de alumínio 6061-T6, determinada por espectrometria de fluorescência de Raios X (XRF).	30
Tabela 3.4: Estrutura química e propriedades físico-químicas do AEAPS.	31
Tabela 3.5: Parâmetros de processo utilizados na moldagem por injeção do TPU para fabricação de corpos de prova.	35
Tabela 3.6: Parâmetros de processo utilizados na moldagem por injeção do TPU para fabricação das juntas híbridas.	44
Tabela 4.1: Correlações entre os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) observados nos espectros de NMR 1D e 2D.	50
Tabela 4.2: Bandas de absorção identificadas no espectro de FTIR do TPU.	54

Tabela 4.3: Valores obtidos em termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) para o TPU. ....	57
Tabela 4.4: Valores obtidos a partir da deconvolução das curvas de termogravimetria derivada (DTG) para o TPU.....	57
Tabela 4.5: Valores das temperaturas dos picos de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ) do segundo aquecimento, obtidos em DSC para o TPU a 10 °C/min e 20 °C/min. ....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Representação esquemática de (a) uma injetora convencional e do ciclo de moldagem por injeção de uma estrutura híbrida, sendo (b) etapa de dosagem e plastificação, com o inserto metálico posicionado na cavidade do molde, (c) etapa de injeção, (d) etapa de empacotamento, (e) etapa de resfriamento e (e) etapa de extração da estrutura híbrida. Autoria própria, com adaptação de [5].....	6
Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura em segmentos de poliuretanos termoplásticos (TPUs). Autoria própria. ....	16
Figura 2.3: Estruturas químicas dos precursores utilizados na síntese de poliuretanos termoplásticos. Autoria própria. ....	17
Figura 2.4: Reações de síntese de poliuretanos termoplásticos de base poliéster pelo método (a) com dois pré-polímeros e (b) com um pré-polímero. Adaptado de [39]. ....	17
Figura 2.5: Estrutura da boemita ( $\gamma$ -AlO(OH)), com um átomo de alumínio coordenado por seis átomos de oxigênio em sítios octaédricos distorcidos e hidroxilas nas superfícies. Autoria própria, com adaptação de [57]. ....	22
Figura 2.6: Reações de (a) hidrólise e (b) condensação em silano com grupos alcóxi (OR') e (c) interação com superfície inorgânica contendo grupos hidroxila. Autoria própria, com adaptação de [5]. ....	24
Figura 2.7: Reatividade das moléculas de silano e silanol em função do pH. Adaptado de [66]. ....	25
Figura 2.8: Possíveis conformações de adsorção para um silano de função orgânica amina em ambiente aquoso, em função da relação entre pH e ponto isoelétrico da superfície (IEPS). Autoria própria, com adaptação de [69,70,73]. ....	27
Figura 3.1: Geometria e dimensões dos insertos metálicos de liga de alumínio 6061-T6, para fabricação de juntas de sobreposição simples com encaixe. ...	31

Figura 3.2: Representação esquemática do procedimento experimental adotado neste trabalho.....	32
Figura 3.3: Geometria e dimensões de corpo de prova de TPU moldado por injeção para ensaio de tração, com indicações dos locais de retirada das amostras para análises de TG, DSC e DMA.....	34
Figura 3.4: Representação esquemática do procedimento de preparação da superfície do rebaixo nos insertos metálicos.....	39
Figura 3.5: (a) Representação esquemática do molde de injeção utilizado na fabricação das juntas híbridas de TPU e liga de alumínio 6061-T6, com a válvula de fluxo bloqueando uma das cavidades. (b) Posicionamento do inserto metálico na cavidade utilizada, com a região do rebaixo voltada para o interior. Dimensões da cavidade utilizada: 100,3 mm (comprimento) × 24,8 mm (largura) × 3,2 mm (profundidade).....	43
Figura 3.6: Fotografia de uma junta híbrida de TPU e AA6061-T6 obtida pelo processo de sobremoldagem por injeção, ainda com a bucha e os galhos anexados.....	45
Figura 4.1: Espectros de ressonância magnética nuclear de (a) $^1\text{H}$ (400 MHz) e (b) $^{13}\text{C}$ (100 MHz) do TPU em $\text{DMSO-}d_6$ a 70 °C (*). A estrutura química proposta é apresentada junto aos espectros. ....	51
Figura 4.2: Espectros de ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ e DEPT-135 do TPU em $\text{DMSO-}d_6$ a 70 °C.....	52
Figura 4.3: Espectro de ressonância magnética nuclear 2D $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC do TPU em $\text{DMSO-}d_6$ a 70 °C.....	52
Figura 4.4: Espectro de ressonância magnética nuclear 2D $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY do TPU em $\text{DMSO-}d_6$ a 70 °C.....	53
Figura 4.5: Espectro de ressonância magnética nuclear 2D $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC do TPU em $\text{DMSO-}d_6$ a 70 °C.....	53
Figura 4.6: Espectro de FTIR do TPU entre 4000 $\text{cm}^{-1}$ e 400 $\text{cm}^{-1}$ . ....	55

- Figura 4.7: Curvas de termogravimetria (TG, linha sólida) e termogravimetria derivada (DTG, linha tracejada) para o TPU, obtidas a partir de amostras extraídas (a) de *pellet* e (b) de corpo de prova moldado por injeção. .... 58
- Figura 4.8: Deconvolução por função lorentziana das curvas de DTG (linha tracejada) para o TPU, obtidas a partir de amostras extraídas (a) de *pellet* e (b) de corpo de prova moldado por injeção. .... 59
- Figura 4.9: Curvas obtidas por DSC para o TPU (*pellets*) entre -50 °C e 230 °C, a 10 °C/min e 20 °C/min, sendo (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização..... 61
- Figura 4.10: Efeito da temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) estabelecida em DSC no pico de cristalização do TPU durante o resfriamento. Curvas de DSC obtidas a (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização..... 64
- Figura 4.11: Efeito da temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) estabelecida em DSC nos picos de fusão do TPU durante o segundo aquecimento. Curvas obtidas a (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min. As linhas tracejadas são extrapolações do comportamento das curvas. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização. .... 65
- Figura 4.12: Aspecto visual de corpos de prova de TPU, cujas temperaturas máximas estabelecidas em processamento (moldagem por injeção) foram 230 °C e 250 °C. .... 67
- Figura 4.13: Curvas obtidas por DSC para o TPU (moldado por injeção) entre -50 °C e 230 °C, a 20 °C/min, sendo (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização. .... 69
- Figura 4.14: Módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e fator de perda ( $\tan \delta$ ) para o TPU entre -100 °C e 180 °C a 3 °C/min, frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,1%. .... 71

Figura 4.15: Deconvolução por função gaussiana da curva de $\tan \delta$ para o TPU entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .	72
Figura 4.16: Módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da amplitude de deformação ( $\gamma$ ) para o TPU a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com frequência angular ( $\omega$ ) de $6,28\text{ rad/s}$ ( $1\text{ Hz}$ ).	73
Figura 4.17: Módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ) para o TPU a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O ponto de interseção ( $G' = G''$ ) ocorreu em $\omega = 33\text{ rad/s}$ .	73
Figura 4.18: Módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função do tempo ( $t$ ) para o TPU a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O ponto de interseção ( $G' = G''$ ) ocorreu em $t = 432\text{ s}$ .	74
Figura 4.19: Gráficos dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função do tempo ( $t$ ) para o TPU, obtidos em ensaios consecutivos de varredura de tempo até $1000\text{ s}$ a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após as etapas 1 e 2, a amostra foi submetida por $100\text{ s}$ a uma taxa de cisalhamento constante ( $1\text{ s}^{-1}$ ). O ponto de interseção ( $G' = G''$ ) ocorreu em (a) $t = 440\text{ s}$ , (b) $t = 597\text{ s}$ ( $1697\text{ s}$ no tempo total) e (c) $t = 619\text{ s}$ ( $2819\text{ s}$ no tempo total).	76
Figura 4.20: Gráficos dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função do tempo para o TPU, obtidos em ensaios consecutivos de varredura de tempo até $4000\text{ s}$ a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após as etapas 1 e 2, a amostra foi submetida por $100\text{ s}$ a uma taxa de cisalhamento constante ( $1\text{ s}^{-1}$ ). O ponto de interseção ( $G' = G''$ ) ocorreu apenas em (a), $t = 477\text{ s}$ .	77
Figura 4.21: Curvas tensão-deformação em ensaio de tração para o TPU sem tratamento pós-moldagem, após tratamento térmico ( $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por $20\text{ h}$ ) e após envelhecimento em temperatura ambiente por $4$ semanas.	79
Figura 4.22: Valores médios obtidos de tensão de escoamento, resistência à tração e deformação na ruptura para amostras de TPU sem tratamento térmico pós-moldagem, tratadas termicamente a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por $20\text{ h}$ e envelhecidas em temperatura ambiente (TA) por $4$ semanas.	80

- Figura 4.23: Seção transversal de corpos de prova moldados por injeção, demonstrando a camada congelada de TPU, formada quando o polímero fundido entrou em contato com o molde a 50 °C. Não foram observadas diferenças significativas na espessura dessa camada após o tratamento térmico pós-moldagem (110 °C por 20 h). Dimensões aproximadas da seção transversal: 13 mm × 3,2 mm. .... 81
- Figura 4.24: Representação gráfica e cálculo da rugosidade média de superfície ( $S_a$ ) [102]. .... 82
- Figura 4.25: (a) Topografia, mapa de altura e rugosidade média de superfície ( $S_a$ ), obtidas por CSLM, de insertos metálicos de AA6061-T6 tratados por abrasão. Área analisada: 258  $\mu\text{m}$  × 258  $\mu\text{m}$ . .... 83
- Figura 4.26: Micrografias obtidas por SEM para insertos metálicos de AA6061-T6 tratados por (a) abrasão e (b) abrasão e oxidação. Em (b), é possível notar a corrosão localizada em torno das partículas intermetálicas após o tratamento de oxidação, evidenciada como uma área mais escura e indicada por setas. Parâmetros: BSE, 20 kV, 1000 $\times$ . .... 85
- Figura 4.27: Mapeamento químico obtido por EDS para inserto metálico de AA6061-T6 tratado por abrasão e oxidação, evidenciando a presença de inclusão rica em Fe e o acúmulo de óxido em seu entorno. Parâmetros: SE, 20 kV, 4000 $\times$ . .... 86
- Figura 4.28: Micrografias obtidas por CLSM (área: 258  $\mu\text{m}$  × 258  $\mu\text{m}$ ) e SEM para insertos metálicos de AA6061-T6 tratados por abrasão, oxidação e silanização a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v. Parâmetros: BSE, 20 kV, 150 $\times$ . ... 86
- Figura 4.29: Molhabilidade dos insertos metálicos (a) sem tratamento (referência) e tratados (b) por abrasão, (c) abrasão e oxidação, (d) abrasão, oxidação e silanização a 0,5% v/v, (e) abrasão, oxidação e silanização a 1% v/v e (f) abrasão, oxidação e silanização a 2% v/v. .... 88
- Figura 4.30: Formação de nanoestruturas aciculares de pseudoboemita (AlO(OH)) após imersão dos insertos metálicos em água destilada a 95 °C por 15 min (tratamento de oxidação). Parâmetros: SE, 2 kV, 160000 $\times$ . .... 89

- Figura 4.31: Molhabilidade dos insertos metálicos tratados por abrasão, oxidação e silanização a 2% v/v em (a) pH 10 e (b) pH 5. .... 89
- Figura 4.32: Micrografia da seção transversal de junta híbrida de TPU/AA6061-T6, cujo inserto metálico foi tratado por abrasão, oxidação e silanização a 1% v/v, obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As setas indicam o óxido metálico formado, enquanto as regiões tracejadas indicam precipitados na matriz metálica. Parâmetros: SE, 20 kV, 600×. .... 90
- Figura 4.33: (a) Micrografia da seção transversal, obtida por SEM, para junta híbrida de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratado com solução de silano a 0,5% v/v e pH 10. Mapeamento químico dos elementos Al, Mg, C, O, Si e Fe, obtido por EDS. Parâmetros: SE, 20 kV, 5000×. .... 92
- Figura 4.34: Interações químicas propostas entre TPU, silano AEAPS e liga de alumínio AA6061-T6, responsáveis pela adesão entre as juntas híbridas desenvolvidas neste trabalho: (a) ligações de hidrogênio entre grupos amina do silano e grupos uretano do TPU, (b) reação de transuretização, que permite que (c) grupos isocianato livres interajam com grupos amina do silano, originando ligações ureia. Autoria própria. .... 95
- Figura 4.35: Curvas de força-deslocamento, obtidas em ensaio de cisalhamento, para juntas híbridas de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v, de pH 10. Gráfico inserido: força média ( $F$ ) calculada entre 3 mm de deslocamento e o ponto de ruptura e força máxima ( $F_{máx}$ ) obtida para cada réplica. .... 98
- Figura 4.36: Representação do comportamento de uma junta híbrida de TPU e AA6061-T6 durante ensaio de cisalhamento: (a) início do ensaio, com a região da junção polímero-metal sendo submetida a forças de cisalhamento, (b) início do escoamento do TPU e da deformação plástica por estrição na região próxima ao topo do inserto metálico, (c) descolamento do TPU da região do topo, (d) descolamento linha a linha do TPU aderido ao inserto metálico, formando um arco, e (e) propagação da falha e fratura do TPU a partir de uma das laterais ainda aderidas ao inserto metálico, finalizando o ensaio. .... 102

- Figura 4.37: Curvas de força-deslocamento, obtidas em ensaio de cisalhamento, para juntas híbridas de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratados com solução de silano a (a) 2% v/v e pH 10 e (b) 2% v/v e pH 5. Gráfico inserido: força máxima ( $F_{máx}$ ) obtida e força média ( $F$ ) calculada entre 3 mm de deslocamento e o ponto de ruptura. .... 104
- Figura 4.38: Curvas de força-deslocamento, obtidas em ensaio de cisalhamento, para juntas híbridas de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratados com solução de silano a 2% v/v e pH 10 (a) sem tratamento térmico pós-moldagem e (b) com tratamento a 110 °C por 20 h pós-moldagem. Gráfico inserido: força máxima ( $F_{máx}$ ) obtida e força média ( $F$ ) calculada entre 3 mm de deslocamento e o ponto de ruptura. .... 106
- Figura 4.39: Fotografias da área do rebaixo (248 mm × 127 mm) após ensaio de cisalhamento para juntas híbridas fabricadas a partir de insertos metálicos tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v, com indicação das regiões analisadas por SEM e EDS. .... 109
- Figura 4.40: Micrografias de SEM e espectros de EDS das superfícies de fratura de juntas híbridas fabricadas a partir de insertos metálicos tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v, referentes às regiões indicadas na Figura 4.39. Os espectros de EDS das três regiões observadas (R1, R2 e R3) estão sobrepostos para comparação. Parâmetros: BSE, 15 kV, 35×. .... 110
- Figura 4.41: Micrografias obtidas com elétrons retroespalhados (BSE, lado esquerdo) e elétrons secundários (SE, lado direito) por SEM das superfícies de fratura do TPU, para juntas cujos insertos metálicos foram tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v. As três regiões (R1, R2 e R3) observadas no modo SE estão diretamente correlacionadas com as regiões das superfícies de fratura dos insertos metálicos. .... 111
- Figura 4.42: Mapeamento químico obtido por EDS da superfície de fratura de inserto metálico tratado com solução de silano a 1% v/v. Parâmetros: SE, 15 kV, 35×. .... 113

Figura 4.43: Mapeamento químico obtido por EDS da superfície de fratura do TPU, a partir de junta híbrida com inserto metálico tratado com solução de silano a 1% v/v. Parâmetros: SE, 15 kV, 35×. .... 114

**SÍMBOLOS E ABREVIações**

A	Área da superfície
AA5754	Liga de alumínio 5754
AA6061	Liga de alumínio 6061
AA6063	Liga de alumínio 6063
AEAPS	[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano
AISI 304	Aço inoxidável 304
ANOVA	Análise de variância
APS	(3-aminopropil)trietoxisilano
ASTM	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
BDO	Butano-1,4-diol
BSE	Elétrons retroespalhados
BTSE	Bis-1,2-(trietoxisilil)etano
CLSM	Microscopia confocal a laser
COSY	Espectrometria de correlação
D	Diâmetro da rosca
DC01	Aço de baixo carbono
DEPT-135	Intensificação sem distorção por transferência de polarização a 135°
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido deuterado
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
EDS	Espectrometria de Raios X por dispersão de energia
FTIR	Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
GPS	(3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano
HDI	1,6-diisocianato de hexametileno

HMBC	Correlação heteronuclear de longa distância com detecção de hidrogênio
HSQC	Correlação heteronuclear de um único quantum
IEPS	Ponto isoelétrico da superfície
IPN	Rede polimérica interpenetrante
$J$	Constante de acoplamento
L	Comprimento da rosca
$\bar{M}$	Massa molar relativa
MDI	4,4'-diisocianato de difenilmetano
MPS	(3-metacriloxipropil)trimetoxissilano
NCO	Isocianato
NMR	Ressonância magnética nuclear
OH	Hidroxila
$p$	Valor-p, probabilidade de significância
PA 6	Poliamida 6
PPS-30GF	Poli(sulfeto de fenileno) reforçado com 30% de fibras de vidro
PVC	Poli(cloreto de vinila)
$S_a$	Rugosidade média de superfície
SE	Elétrons secundários
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
t	Tempo
$T_{5\%}$	Temperatura na qual ocorre 5% de perda de massa em termogravimetria
TA	Temperatura ambiente
$\tan \delta$	Fator de perda
$T_c$	Temperatura de cristalização
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TDI	2,4-diisocianato de tolueno
TESPA	6-(3-trietoxissililpropil)amino-1,3,5-triazina-2,4-ditiol monossódico
TG	Termogravimetria
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_m$	Temperatura de fusão cristalina

$T_{ODT}$	Temperatura de transição ordem-desordem
TPU	Poliuretano termoplástico
$T_{máx}$	Temperatura máxima do polímero fundido
TT	Tratamento térmico
XPS	Espectrometria de fotoelétrons excitados por Raios X
XRF	Espectrometria de fluorescência de Raios X
$\beta$	Transição relativa à relaxação secundária do TPU
$\gamma$	Amplitude de deformação
$\delta$	Deslocamento químico (NMR); dobramento das ligações (FTIR)
$\Delta m_T$	Perda de massa total em termogravimetria
$\theta$	Ângulo de contato
$\nu$	Estiramento das ligações
$\omega$	Frequência angular

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas, tem-se observado um crescente interesse científico no desenvolvimento de estruturas híbridas de polímero-metal, motivado pela possibilidade de combinar, em uma única peça, a elevada resistência mecânica dos metais e a leveza e moldabilidade dos polímeros [1]. O setor de transportes é, sem dúvida, o de maior demanda para esse tipo de estrutura, dada a necessidade de fabricação de veículos mais leves, que efetivamente contribuam para a redução do consumo de combustíveis fósseis e da emissão de gases do efeito estufa. Segundo relatório das Nações Unidas [2], em 2023 o setor de transportes foi responsável por 15% das emissões globais desses gases.

Uma das técnicas de maior interesse para fabricação de estruturas híbridas de polímero-metal é a sobremoldagem por injeção, baseada na moldagem por injeção de polímeros. Em seu processo convencional, o polímero fundido preenche furos passantes previamente feitos em uma peça metálica posicionada na cavidade do molde da injetora, formando rebites poliméricos após o resfriamento. No entanto, esses rebites tendem a atuar como concentradores de tensão e, frequentemente, constituem a parte mais frágil e suscetível à falha da estrutura híbrida. Além disso, a realização de furos nem sempre é viável no projeto de uma dada peça [3,4].

Uma alternativa promissora ao processo convencional é a sobremoldagem por injeção com adesão direta, foco do presente trabalho. Nessa técnica, a adesão entre o polímero e o metal ocorre em escala micro e/ou nanométrica, sendo promovida por modificações na topografia e/ou na composição química da superfície metálica [12-15]. Nesse último caso, promotores de adesão, principalmente os organossilanos, são amplamente utilizados, uma vez que esses materiais possuem dois tipos de grupos reativos, capazes de interagir tanto com a superfície metálica quanto com as cadeias poliméricas, unindo-as quimicamente [9].

Ao considerar a sobremoldagem por injeção com adesão direta, têm-se investigado a combinação entre poliuretanos termoplásticos (TPU) com aços [10-14] ou ligas de alumínio [13,15], sendo a superfície metálica submetida a

diferentes tratamentos. Entretanto, tais estudos concentram-se majoritariamente em sistemas híbridos com TPUs flexíveis, que favorecem a adesão aos metais. Por outro lado, a aplicação de TPUs rígidos permanece inexplorada na literatura e representa um desafio adicional, devido à sua menor capacidade de deformação e à maior suscetibilidade à delaminação interfacial.

Nesse contexto, o presente trabalho propõe uma abordagem inédita: o desenvolvimento de juntas híbridas entre um TPU de elevada rigidez e uma liga de alumínio de uso geral, utilizando tratamentos sequenciais da superfície metálica por abrasão, oxidação e silanização com um organossilano de função orgânica amina. A hipótese central é que a modificação da superfície metálica permitirá superar as limitações impostas pela rigidez do TPU, viabilizando a formação de juntas híbridas com elevada resistência mecânica interfacial.

Assim, o objetivo geral deste trabalho foi investigar as interações interfaciais em juntas híbridas de um TPU de base poliéster e elevada rigidez e liga de alumínio 6061-T6, fabricadas por sobremoldagem por injeção, utilizando tratamentos sequenciais da superfície metálica por abrasão, oxidação e silanização com [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano (AEAPS). Para isso, foram caracterizadas detalhadamente as principais propriedades do TPU, incluindo sua composição química, estabilidade térmica, alterações microestruturais sob fluxo, propriedades térmicas, correlações entre a temperatura máxima do polímero fundido com suas transições térmicas e de separação de fases, além das propriedades mecânicas em tração. A superfície dos insertos metálicos foi tratada por abrasão, oxidação e silanização, com variações na concentração e no pH da solução de AEAPS, sendo caracterizada quanto à rugosidade média, composição química e molhabilidade. As juntas híbridas foram fabricadas na geometria de juntas de sobreposição simples e sua resistência mecânica interfacial foi avaliada por ensaio de cisalhamento. As superfícies de fratura foram analisadas para determinar os modos de falha e a influência dos diferentes tratamentos de superfície, bem como de um tratamento térmico pós-moldagem, na resistência interfacial das juntas híbridas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Sobremoldagem por injeção

#### 2.1.1 Conceitos gerais sobre adesão polímero-metal

Na literatura, o fenômeno da adesão é explicado por seis principais teorias, resumidas na Tabela 2.1, que são baseadas em mecanismos pelos quais as superfícies mantêm-se ou não unidas. Na prática, a adesão é resultado da combinação entre os mecanismos propostos [18], a depender dos materiais empregados na junção.

Em juntas híbridas de polímero-metal fabricadas por sobremoldagem por injeção, a otimização da adesão entre esses materiais geralmente é obtida pelo tratamento da superfície metálica, modificando características como a rugosidade e a composição química da superfície. Assim, dependendo do tratamento de superfície utilizado, é esperado que ocorram, principalmente, mecanismos de intertravamento mecânico, difusão e/ou ligação química. Os principais tratamentos de superfície já aplicados para juntas híbridas de polímero-metal fabricadas por sobremoldagem por injeção foram recentemente discutidos em um artigo de revisão publicado pela autora e colaboradores [5].

O mecanismo de intertravamento mecânico é observado em superfícies metálicas tratadas, por exemplo, com jateamento abrasivo [19], estruturação a laser [20] e decapagem química [21]. Esses tratamentos modificam a topografia da superfície metálica, gerando cavidades de escala micro e/ou nanométricas, nas quais o polímero fundido pode penetrar e preencher, mantendo-se ancorado a elas ao ser resfriado. Já os mecanismos de difusão e ligações químicas geralmente ocorrem quando há modificação da composição química da superfície metálica, o que permite que interações químicas sejam estabelecidas entre as interfaces a serem unidas [4]. Embora não exclusivo, um modo comum de alterar a composição química da superfície metálica é pela utilização de promotores de adesão, como os organossilanos. Nesse tipo de tratamento, é esperado que ocorra a formação de ligações químicas na interface metal/promotor de adesão, e, ainda, a interdifusão de moléculas na interface

promotor de adesão/polímero, que devem possuir grupos funcionais similares [9].

Tabela 2.1: Principais teorias de adesão da literatura [18,22].

Teoria	Princípio
Intertravamento mecânico	Propõe que a adesão ocorre pela penetração (e posterior ancoramento) de um material nos poros, sulcos e outras cavidades presentes na superfície de outro material
Eletrostática	Propõe que a adesão ocorre pela interação eletrostática, isto é, pela diferença de potencial elétrico entre materiais com diferentes estruturas de bandas
Difusão	Propõe que a adesão ocorre pela interdifusão de moléculas de um material para outro através da interface formada
Molhabilidade	Propõe que a adesão ocorre pela capacidade de um material líquido entrar em contato com a superfície de um material sólido. Para isso, o líquido precisa possuir uma tensão de superfície inferior à tensão de superfície crítica do sólido
Ligação química	Propõe que a adesão ocorre pela formação de ligações covalentes, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e/ou interações ácido-base através da interface de dois materiais
Camada fraca de interface	Propõe que a falha na adesão ocorre pelo descolamento de uma camada fracamente ligada, em qualquer um dos materiais, próxima à interface de junção

### 2.1.2 Fundamentos da técnica de sobremoldagem por injeção

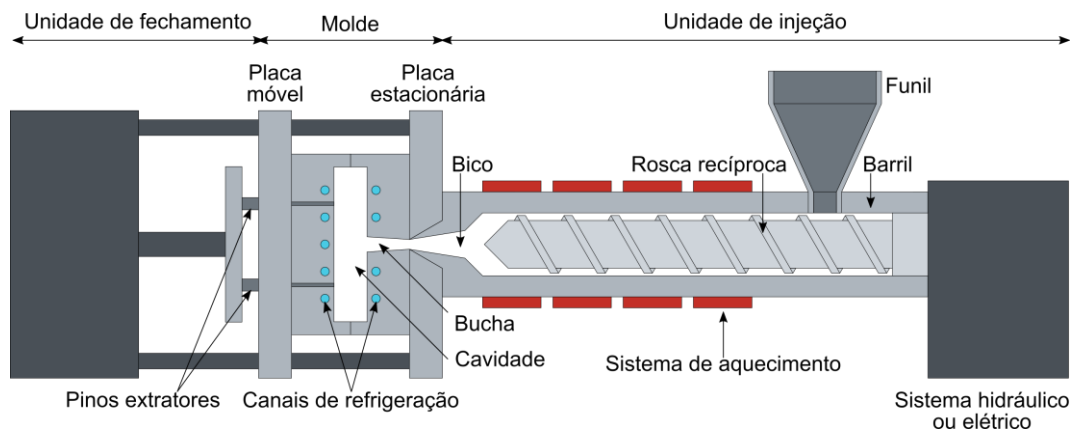
Desenvolvida e patenteada pela empresa Bayer® (atualmente Lanxess®), a sobremoldagem por injeção é uma técnica baseada na moldagem por injeção de polímeros, sendo reportada pela primeira vez em 1999 [23]. O processo original consiste na conformação de uma chapa metálica com furos passantes, que é então inserida na cavidade do molde da injetora. O polímero fundido é moldado sobre essa chapa, penetrando nos furos passantes e formando rebites poliméricos após o resfriamento. Desse modo, a junção polímero-metal ocorre por intertravamento mecânico em escala macroscópica [24,25].

Nos últimos anos, abordagens em escala micro e nanométrica têm sido utilizadas no emprego da técnica de sobremoldagem por injeção, eliminando a

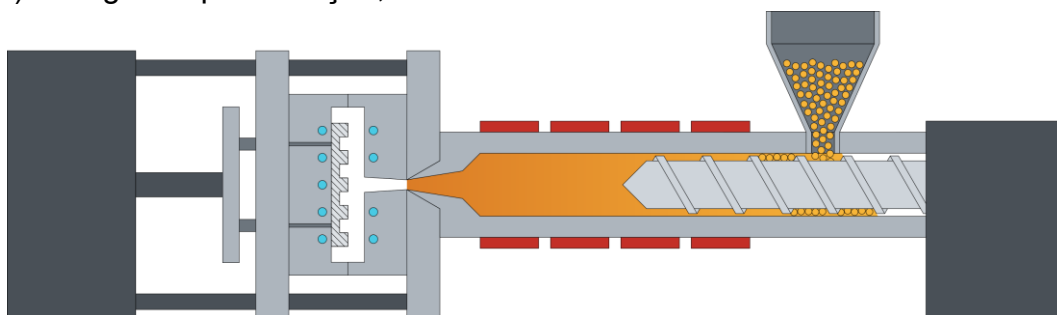
necessidade de furos passantes previamente feitos na peça metálica, que também é denominada como “inserto metálico”. Essas abordagens apoiam-se nos mecanismos de adesão apresentados anteriormente, de modo que a junção polímero-metal ocorre diretamente por interações mecânicas e/ou químicas entre as interfaces.

O princípio de operação da sobremoldagem por injeção é baseado no ciclo de moldagem por injeção em uma injetora convencional (Figura 2.1a-f), composto pelas etapas de (i) dosagem e plastificação, (ii) injeção, (iii) empacotamento, (iv) resfriamento e (v) extração. Pode-se definir como o início do ciclo o posicionamento do inserto metálico na cavidade do molde da injetora, durante a etapa de dosagem e plastificação. Nessa etapa, os *pellets* de polímero são alimentados pelo funil até o interior do barril, onde está a rosca recíproca. O movimento de rotação da rosca, com auxílio do sistema de aquecimento do barril, funde o polímero e transporta esse material para a região frontal da rosca. O acúmulo de polímero fundido nessa região força a rosca para trás, até que o volume necessário seja dosado. Na etapa de injeção, a rosca atua como um pistão, sem rotacionar, e transfere o polímero fundido dosado na região frontal para a cavidade do molde, onde o polímero é moldado sobre o inserto metálico. Na etapa de empacotamento, um volume adicional de polímero fundido é injetado na cavidade do molde, a determinados tempo e pressão, para evitar o retorno do fluxo e para compensar a contração térmica do polímero durante sua solidificação. A etapa de resfriamento ocorre com o molde fechado, até que a estrutura híbrida possa ser extraída sem distorcê-la ou danificá-la, ao mesmo tempo em que a etapa de plastificação e dosagem é novamente iniciada. Após o tempo de resfriamento, o molde é aberto e os pinos extratores retiram a estrutura híbrida da cavidade do molde, permitindo então que outro inserto metálico seja posicionado em seu interior [5,26].

## (a) injetora convencional



## (b) dosagem e plastificação, com o inserto metálico na cavidade do molde



## (c) injeção

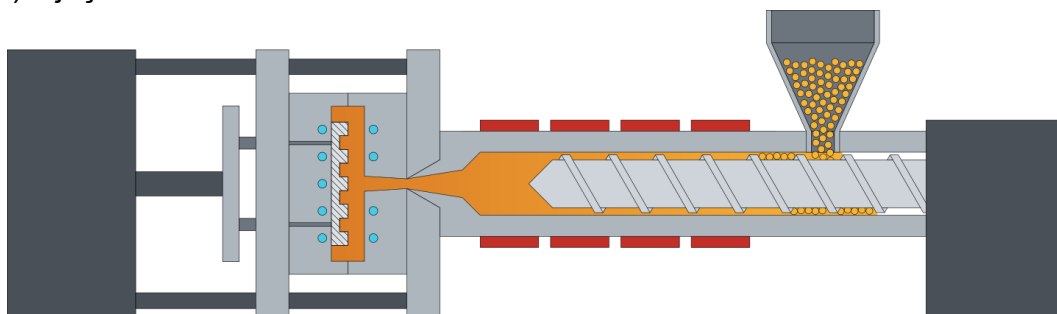
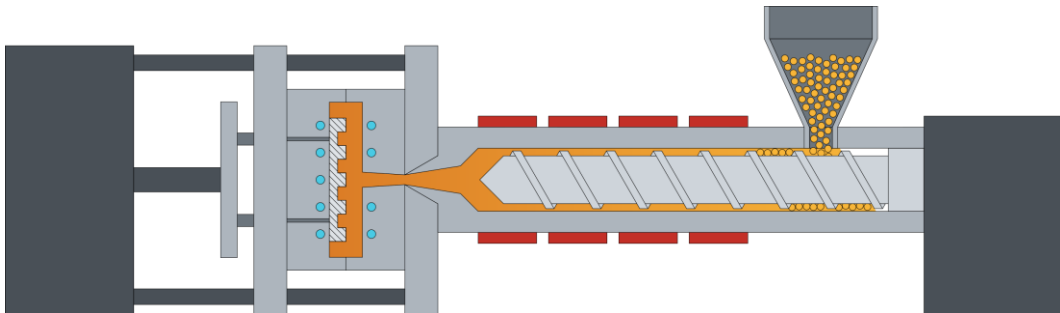
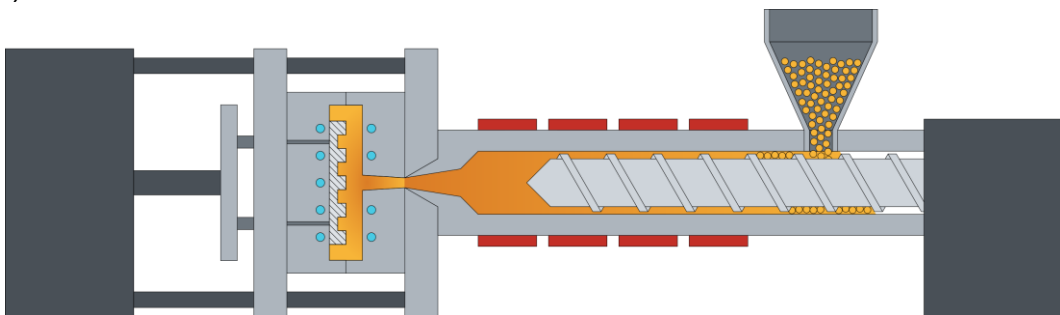


Figura 2.1: Representação esquemática de (a) uma injetora convencional e do ciclo de moldagem por injeção de uma estrutura híbrida, sendo (b) etapa de dosagem e plastificação, com o inserto metálico posicionado na cavidade do molde, (c) etapa de injeção, (d) etapa de empacotamento, (e) etapa de resfriamento e (e) etapa de extração da estrutura híbrida. Autoria própria, com adaptação de [5].

(d) empacotamento



(e) resfriamento



(f) extração da estrutura híbrida

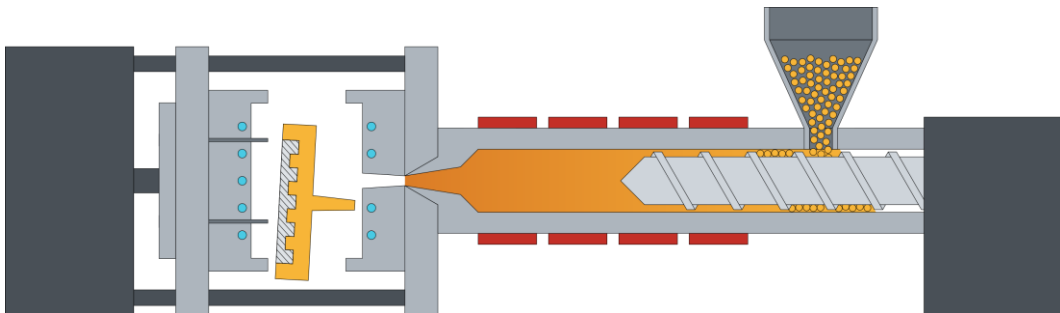


Figura 2.1 (cont.): Representação esquemática de (a) uma injetora convencional e do ciclo de moldagem por injeção de uma estrutura híbrida, sendo (b) etapa de dosagem e plastificação, com o inserto metálico posicionado na cavidade do molde, (c) etapa de injeção, (d) etapa de empacotamento, (e) etapa de resfriamento e (f) etapa de extração da estrutura híbrida. Autoria própria, com adaptação de [5].

### *2.1.3 Fabricação de juntas híbridas de polímero-metal por sobremoldagem por injeção utilizando promotores de adesão*

A aplicação de promotores de adesão em superfícies metálicas, combinada ou não a outros tratamentos de superfície, para fabricar juntas híbridas de polímero-metal sobremoldadas por injeção tem sido investigada e relatada na literatura. Uma revisão dos principais estudos é apresentada a seguir, com as estruturas químicas dos promotores de adesão utilizados ilustradas na Tabela 2.2. Na Tabela 2.3 é apresentada a correlação entre esses promotores de adesão, os tratamentos de superfície empregados, os parâmetros de processo e a resistência adesiva das juntas híbridas.

Boerio e Shah [27] fabricaram juntas híbridas de poli(cloreto de vinila) (PVC) e aço AISI 1018 (aço de baixo carbono), utilizando (3-aminopropil)triétoxissilano (APS) e [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano (AEAPS) como promotores de adesão. Os autores determinaram que a interface polímero/silano foi formada por reações entre grupos amino dos silanos e grupos cloreto de alila, gerados pela eliminação de ácido clorídrico (HCl) das cadeias de PVC durante sua desidrocloreção térmica. Para preparar as juntas híbridas, os insertos metálicos foram lixados com lixas de carvão de silício (SiC) de diferentes granulações, polidos com óxido de alumínio de 1  $\mu\text{m}$  e imersos por 2 min em soluções aquosas de AEAPS a 2% v/v, sendo então secos a diferentes temperaturas (23 °C, 60 °C, 79 °C, 93 °C ou 107 °C) por 1 h. Após a moldagem por injeção, as juntas híbridas foram termicamente tratadas a 170 °C por 10 min, 20 min ou 30 min. Análises por espectrometria de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) das superfícies de fratura das juntas híbridas indicaram uma relação direta entre o tempo de tratamento térmico e a concentração atômica de cloreto na superfície, indicando maior adesão polímero-metal. Fixando o tempo de tratamento térmico em 20 min, a maior resistência adesiva (até 4394 N/m) foi obtida sob a temperatura de secagem de 79 °C. Foi demonstrado pelos autores que, a partir dessa temperatura, os silanóis formaram siloxanos por condensação e que bicarbonatos de amina foram liberados, permitindo que as cadeias de PVC interpenetrassem com os siloxanos formados, e que grupos

cloreto de alila reagissem por interdifusão com grupos amino do silano, levando à adesão polímero-metal.

Uma série de estudos foram publicados acerca da utilização de AEAPS para unir um poliuretano termoplástico (TPU) de base poliéster e aço AISI 304 (aço inoxidável) por sobremoldagem por injeção. Para aprimorar a adsorção do silano e, portanto, a adesão polímero-metal, Honkanen et al. [10] trataram a superfície dos insertos metálicos por polimento eletrolítico e oxidação a 350 °C a diferentes intervalos de tempo (5 min, 25 min, 100 min ou 300 min). Os insertos metálicos foram então imersos por 5 min em solução aquosa de silano a 0,5% v/v e secos a 110 °C por 10 min. A maior resistência adesiva ( $\approx 150$  N/cm) foi obtida sob o tempo de oxidação de 5 min, embora os autores tenham observado que a camada de óxido (e, conseqüentemente, a de silano) só ficou uniforme sob tempos de oxidação  $\geq 100$  min. Hoikkanen et al. [11] investigaram os efeitos de diferentes concentrações de soluções aquosas de AEAPS (0,1%, 0,25%, 0,5% e 1,0% v/v) na adesão entre TPU e AISI 304. A análise da seção transversal dos insertos metálicos revelou que, para concentrações maiores que 0,1% v/v, a camada de silano formada era mais espessa no centro e mais fina nas bordas dos insertos metálicos. Além disso, os autores observaram uma relação linear entre a espessura da camada de silano e a concentração da solução. A maior resistência adesiva ( $166 \pm 8$  N/cm) foi obtida para insertos metálicos tratados por polimento eletrolítico, oxidação e silanização a 0,5% v/v, enquanto para insertos metálicos não tratados, a resistência foi de  $82 \pm 12$  N/cm. Investigações posteriores indicaram que a formação de uma camada uniforme de silano foi dificultada pela presença de impurezas carbonáceas na superfície dos insertos metálicos não tratados [12]. Em outro estudo, Hoikkanen et al. [13] avaliaram a estabilidade ao envelhecimento de juntas híbridas de TPU e AISI 304, TPU e cobre, e TPU e AA5754. Os tratamentos de superfície antes da silanização a 0,5% v/v foram (i) polimento eletrolítico ou (ii) polimento eletrolítico e oxidação a 350 °C para o aço e a 200 °C para o cobre. Para a liga de alumínio, a superfície foi tratada por decapagem química. Em geral, juntas híbridas expostas ao envelhecimento térmico (500 h a 85 °C) exibiram maior resistência adesiva do

que juntas híbridas expostas ao envelhecimento por umidade (500 h a 25 °C e 85% de UR), que ficaram suscetíveis à hidrólise da camada de silano.

Izadi et al. [28] desenvolveram soluções de 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) e poliálcool poliéter de base glicerol, com diferentes razões molares de NCO/OH, como promotor de adesão para fabricação de juntas híbridas de poliamida 6 (PA6) e aço AISI 304. Os tratamentos de superfície dos insertos metálicos consistiram em polimento, oxidação a 350 °C por 100 min e imersão em solução por 5 min, seguida por secagem a 90 °C por 10 min. Os autores sugeriram que esse processo pode gerar (i) ligações químicas entre grupos isocianato (NCO) da solução e grupos hidroxila (OH) da superfície metálica oxidada, formando ligações uretano, (ii) reações entre grupos NCO e OH da solução, formando grupos uretano que podem interagir por ligações de hidrogênio com o polímero, e (iii) ligações químicas entre grupos NCO da solução e grupos NH do polímero, formando ligações acilureia. A razão NCO/OH e os parâmetros temperatura do molde e do polímero fundido foram otimizados em 10, 25 °C e 225 °C, respectivamente, o que promoveu resistência adesiva de até 4,13 MPa.

Puentes-Parodi et al. [14] fabricaram juntas híbridas de TPU (base poliéster) e aço DC01 (aço de baixo carbono), utilizando pó adesivo constituído por poliéster funcionalizado com grupos OH e uretodiona (agente reticulante) como promotor de adesão. As partículas de pó foram aplicadas eletrostaticamente à superfície metálica e, em seguida, submetidas a processo de cura a 150 °C por 15 minutos, o que resultou na formação de um filme de polialofanato. Os autores presumiram que, durante a moldagem por injeção, a temperatura do polímero fundido proporcionou reações químicas entre o filme de polialofanato e o TPU, formando ligações uretano responsáveis pela adesão polímero-metal. As juntas híbridas também foram submetidas a tratamento térmico pós-moldagem (50 °C, 70 °C ou 100 °C por 20 h). A força adesiva média foi de 311 N para a temperatura de 100 °C, aproximadamente 18% maior que a força obtida para juntas híbridas sem tratamento pós-moldagem. Os autores atribuíram esse resultado ao rearranjo molecular dos domínios rígidos do TPU,

que levou ao aumento do grau de cristalinidade, e ao aumento da densidade de interações na interface TPU/filme de polialofanato.

Gong et al. [29] utilizaram anodização e silanização com APS como tratamentos da superfície metálica, para fabricação de juntas híbridas de borracha nitrílica (NBR) e liga de alumínio 6063. A anodização é um processo eletroquímico, durante a qual ocorre uma reação de oxidação controlada na superfície metálica, formando uma camada de óxido que pode ser ajustada em termos de espessura e porosidade. Os autores avaliaram os parâmetros temperatura do eletrólito durante a anodização, concentração da solução de silano e temperatura do molde durante a moldagem por injeção. Tais parâmetros foram otimizados em 35 °C, 120 °C e 5% m/v, respectivamente, o que promoveu resistência adesiva de até 4,2 MPa. Os autores determinaram que, para temperaturas de eletrólito  $\geq 35$  °C, a composição da superfície metálica era basicamente constituída pelos hidróxidos  $\text{AlO}(\text{OH})$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , o que favoreceu reações entre os grupos OH do silano e dos hidróxidos.

Li et al. [30] utilizaram anodização e silanização com APS como tratamentos da superfície metálica, para fabricação de juntas híbridas de poli(sulfeto de fenileno) reforçado com 30% de fibras de vidro (PPS-30GF) e liga de alumínio 6061. Os autores também demonstraram que o processo de anodização favorece a formação de grupos OH na superfície metálica, principalmente nas formas dos hidróxidos  $\text{AlO}(\text{OH})$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Os autores avaliaram a densidade de corrente durante a anodização, o tempo e temperatura de secagem (condensação) do silano. Tais parâmetros foram otimizados em 1  $\text{A}/\text{dm}^2$ , 30 min e 175 °C, respectivamente, o que promoveu resistência adesiva de até 7,7 MPa.

Mais recentemente, Lin et al. [15] utilizaram o silano 6-(3-trietoxissililpropil)amino-1,3,5-triazina-2,4-ditiol monossódico (TESPA) como promotor de adesão para fabricação de juntas híbridas de TPU (base poliéster) e liga de alumínio 5052. Antes da silanização, a superfície metálica foi tratada consecutivamente por polimento eletrolítico, anodização e plasma. Para a silanização, os insertos metálicos foram imersos por 5 min, de uma a três vezes, em solução hidroalcolica do silano (0,3 mmol de TESPA:100 mL de solução).

Em comparação aos insertos metálicos sem silanização, juntas híbridas nas quais os insertos foram imersos por duas vezes na solução de TESPA apresentaram resistência adesiva 37,1% maior, atingindo até 17 MPa.

Tabela 2.2: Estruturas químicas dos promotores de adesão utilizados em juntas híbridas de polímero-metal fabricadas por sobremoldagem por injeção.

Promotor de adesão	Referência
(3-aminopropil)trietoxissilano (APS)	[27,29,30]
[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano (AEAPS)	[27-30]
Solução de 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) e poliálcool poliéter de base glicerol	[28]
Pó adesivo com polialofanato (P <sub>1</sub> : cadeias de poliéster)	[14]
6-(3-trietoxissililpropil)amino-1,3,5-triazina-2,4-ditiol monossódico (TESPA)	[15]

Tabela 2.3: Correlação entre promotores de adesão, tratamentos de superfície, parâmetros de processo e resistência adesiva em juntas híbridas de polímero-metal fabricadas por sobremoldagem por injeção.

Polímero	Metal	Promotor de adesão	Tratamento da superfície metálica	Parâmetros de processo	Tratamento pós-moldagem	Resistência adesiva das juntas híbridas	Ref.
PVC	AISI 1018	Silanos APS e AEAPS	Lixamento, polimento e silanização (2% v/v)	Mantidos constantes	170 °C por 20 min	Até 4394 N/m (ensaio de <i>peel</i> a 90°)	[27]
TPU	AISI 304	Silano AEAPS	Polimento eletrolítico, oxidação e silanização (0,5% v/v)	Mantidos constantes	-	Até ≈ 150 N/cm (ensaio de <i>peel</i> a 180°)	[10]
TPU	AISI 304	Silano AEAPS	Polimento eletrolítico, oxidação e silanização (0,1%, 0,25%, 0,5% ou 1% v/v)	Mantidos constantes	-	Até 166 ± 8 N/cm (ensaio de <i>peel</i> a 180°)	[11]
TPU	AISI 304	Silano AEAPS	Polimento eletrolítico, oxidação e silanização (0,5% v/v)	Mantidos constantes	-	Até 166 ± 8 N/cm (ensaio de <i>peel</i> a 180°)	[12]
TPU	AISI 304	Silano AEAPS	Polimento eletrolítico, oxidação e silanização (0,5% v/v)	Mantidos constantes	500 h a 85 °C ou 500 h a 25 °C e 85% UR	Até ≈ 190 N/cm (ensaio de <i>peel</i> a 180°)	[13]
	Cobre		Polimento eletrolítico, oxidação e silanização (0,5% v/v)			Até ≈ 190 N/cm (ensaio de <i>peel</i> a 180°)	
	AA5754		Decapagem química e silanização (0,5% v/v)			Até ≈ 140 N/cm (ensaio de <i>peel</i> a 180°)	
PA 6	AISI 304	Solução de TDI e poliálcool poliéter	Polimento, oxidação e recobrimento com solução (NCO/OH = 5, 10 ou 20)	Temperatura do molde (25 °C ou 60 °C) Temperatura do fundido (255 °C ou 275 °C)	-	Até 4,13 MPa (ensaio de cisalhamento)	[28]

Polímero	Metal	Promotor de adesão	Tratamento da superfície metálica	Parâmetros de processo	Tratamento pós-moldagem	Resistência adesiva das juntas híbridas	Ref.
TPU	DC01	Pó adesivo com polialofanato	Recobrimento eletrostático com pó adesivo	Mantidos constantes	50 °C, 70 °C ou 100 °C por 20 h	Até 311 N (ensaio de <i>peel</i> a 90°)	[14]
NBR	AA6063	Silano APS	Anodização e silanização (2% m/v)	Mantidos constantes	-	Até 3,6 MPa (ensaio de cisalhamento)	[29]
			Anodização e silanização (1%, 2%, 5% ou 10% m/v)	Temperatura do molde (60 °C, 90 °C, 120°C ou 150 °C)		Até 4,2 MPa (ensaio de cisalhamento)	
PPS-30GF	AA6061	Silano APS	Anodização e silanização (5% v/v)	Mantidos constantes	-	Até 7,7 MPa (ensaio de cisalhamento)	[30]
TPU	AA5052	Silano TESPA	Polimento eletrolítico, anodização, plasma e silanização (0,3 mmol de TESPA:100 mL de solução)	Mantidos constantes	-	Até 17 MPa (ensaio de cisalhamento)	[15]

## 2.2 Materiais constituintes das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6

### 2.2.1 Poliuretano termoplástico (TPU)

Os poliuretanos termoplásticos (TPUs) são copolímeros segmentados tecnicamente pertencentes à classe dos elastômeros termoplásticos [31], materiais com propriedades de elastômeros e com processabilidade de termoplásticos [31,32,33]. As propriedades dos TPUs podem ser obtidas sob medida por meio da modulação de sua composição química. Desse modo, o comportamento mecânico dos TPUs pode variar desde predominante elastomérico até o de um plástico de elevada rigidez. Essa versatilidade permite que os TPUs sejam utilizados em diversas aplicações, como painéis de instrumentos automotivos, mangueiras e tubos, revestimento de fios e cabos, rodízios etc. [34]

A estrutura dos TPUs, representada na Figura 2.2, é constituída por segmentos rígidos ordenados em domínios nanométricos (fase rígida) ligados covalentemente por grupos uretano aos segmentos flexíveis (fase flexível) [33,35]. Os segmentos rígidos interagem entre si por ligações de hidrogênio, gerando uma rede de ligações cruzadas reversíveis pelo aumento da temperatura ou pela utilização de solventes [36,37]. Os segmentos flexíveis são formados por polióis, geralmente de base poliéster ou poliéter, enquanto os segmentos rígidos são formados pela combinação entre diisocianatos e dióis que atuam como extensores de cadeia. Reações entre grupos isocianato (NCO) e grupos hidroxila (OH) do polioli e do extensor de cadeia, levam à formação de grupos uretano, que ligam covalentemente os dois tipos de segmentos e que interagem entre si por ligações de hidrogênio. Os dois tipos de segmentos são termodinamicamente incompatíveis em temperatura ambiente, o que resulta na separação das fases rígida e flexível [40-42].

As estruturas químicas dos precursores utilizados na síntese de TPUs são apresentadas na Figura 2.3. Para os segmentos flexíveis, polióis de base poliéster geralmente são produzidos a partir do ácido adípico e de um diol em excesso (e.g., etilenoglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol etc.), enquanto polióis de base poliéter são comumente constituídos por dióis de poli(óxido de

propileno) ou poli(óxido de tetrametileno). Para os segmentos rígidos, o diisocianato de maior importância industrial é o MDI (4,4'-diisocianato de difenilmetano). Outros diisocianatos utilizados são o HDI (1,6-diisocianato de hexametileno) e o TDI (2,4-diisocianato de tolueno). Os extensores de cadeia mais comuns são etilenoglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol e hidroquinona bis(2-hidróxiethyl) éter [38].

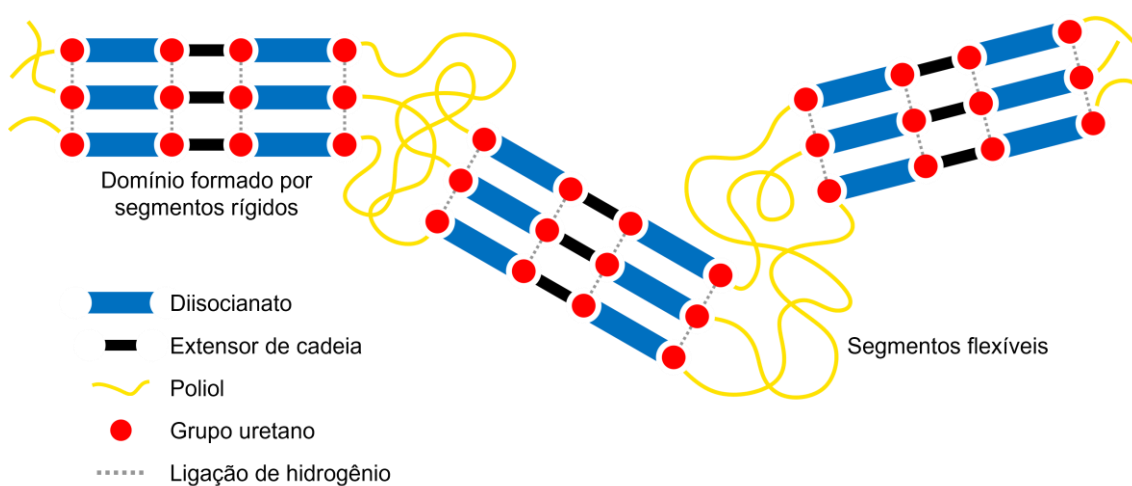


Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura em segmentos de poliuretanos termoplásticos (TPUs). Autoria própria.

A síntese de TPUs pode ser realizada por dois métodos: (i) a partir da síntese separada de dois pré-polímeros distintos, ou (ii) a partir de um pré-polímero e dois reagentes. As reações aqui apresentadas utilizam como exemplo a síntese de um TPU de base poliéster. No primeiro método (Figura 2.4a), um pré-polímero poliéster com grupos terminais hidroxila é sintetizado a partir de um diol e um diácido carboxílico, com o reagente diol em excesso, e um pré-polímero poliuretano com grupos terminais isocianato é sintetizado a partir de um diisocianato e um diol, com o reagente diisocianato em excesso. Em seguida, os dois pré-polímeros ( $\bar{M} = 500-6000$  g/mol) são polimerizados entre si para formar o TPU [39]. No segundo método (Figura 2.4b), o pré-polímero poliéster é reagido com um diol e um diisocianato para formar o TPU [39].

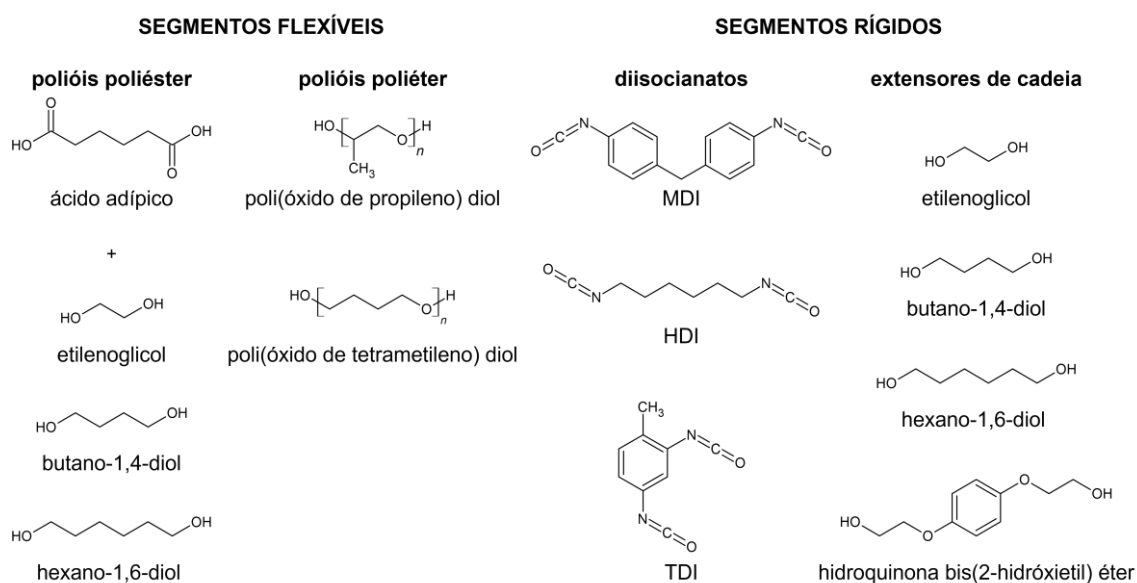


Figura 2.3: Estruturas químicas dos precursores utilizados na síntese de poliuretanos termoplásticos. Autoria própria.

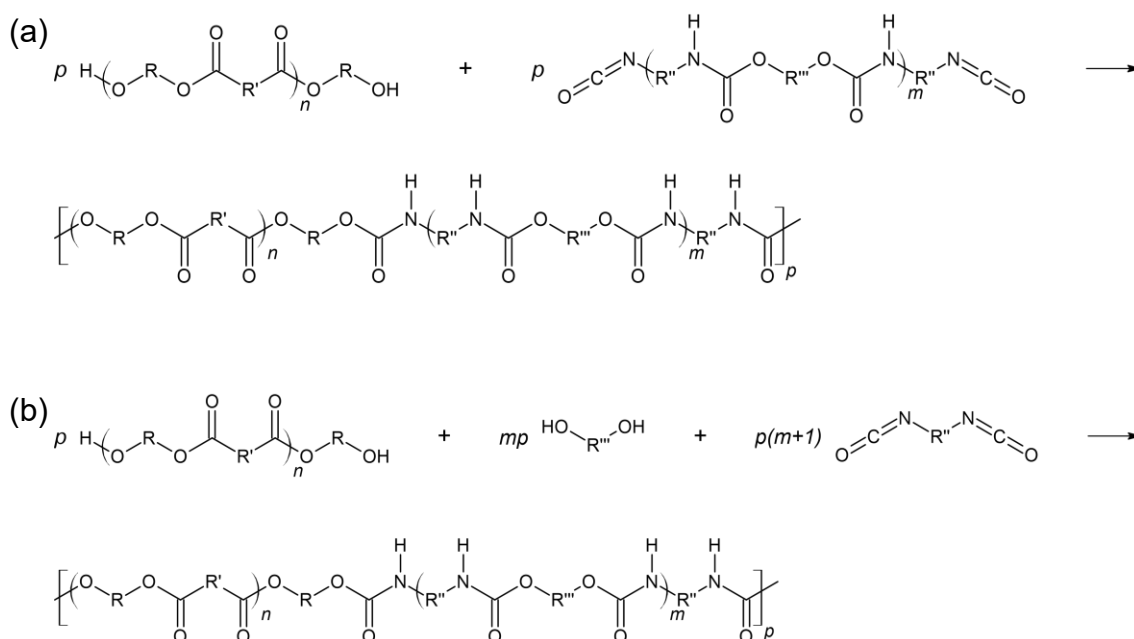


Figura 2.4: Reações de síntese de poliuretanos termoplásticos de base poliéster pelo método (a) com dois pré-polímeros e (b) com um pré-polímero. Adaptado de [39].

Como descrito anteriormente, a incompatibilidade termodinâmica entre os diferentes segmentos dos TPUs leva à separação de fases. A mistura de fases

ocorre durante o aquecimento acima da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) dos segmentos rígidos, enquanto a separação de fases se dá durante o resfriamento. Parte da força motriz para essa separação é o desenvolvimento da cristalinidade nos segmentos rígidos [36]. Embora tenha havido várias tentativas de determinar a temperatura de transição ordem-desordem ( $T_{ODT}$ ) em TPUs por ensaios reológicos de varredura de temperatura, de acordo com Yoon e Han [40], a determinação da  $T_{ODT}$  para esses materiais é extremamente dificultada pela mistura de fases contínua entre segmentos rígidos e flexíveis, mesmo após a  $T_m$  dos segmentos rígidos.

Briber e Thomas [41] identificaram duas formas cristalinas em filmes de TPU, denominadas como cristalitos tipo I e tipo II, cujos segmentos rígidos eram formados por MDI/BDO. Foi observado por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que cristalitos tipo I eram muito pequenos ( $< 10$  nm), sem ordem de longo alcance e não apresentavam birrefringência intrínseca. Já cristalitos tipo II eram maiores, com lamelas de 12 nm de largura por 50-70 nm de comprimento, mais ordenados e apresentavam birrefringência intrínseca negativa. Em análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC), essas morfologias distintas são evidenciadas como múltiplos picos endotérmicos, assim como observado por Pompe et al. [42] em estudo sobre a influência da temperatura máxima de processamento na formação dos cristalitos tipo I e tipo II. Foram analisadas amostras de TPU (MDI/BDO, Shore D = 60) fabricadas por moldagem por injeção em diferentes temperaturas. Para amostras processadas a  $T \leq 230$  °C, ocorreu maior formação de cristalitos tipo II, o que foi atribuído a dois fenômenos: rearranjo dos segmentos rígidos não fundidos e/ou recristalização dos cristalitos tipo I em tipo II. Já para amostras processadas a  $T > 230$  °C, todos os segmentos rígidos foram fundidos e, no resfriamento rápido do polímero fundido no molde da injetora, a formação dos cristalitos tipo I foi termodinamicamente favorecida.

A formação da morfologia em domínios rígidos tem influência direta nas propriedades mecânicas dos TPUs. Como essa formação é dependente do tempo, é recomendado que esses polímeros passem por tratamento térmico (*annealing*) pós-processamento, para otimização das propriedades mecânicas.

De acordo com Brunette et al. [43], o tratamento térmico promove ligações de hidrogênio mais fortes e uniformes nos grupos uretano, o que pode ser observado pelo deslocamento da banda de absorção dos grupos N-H para menores frequências de estiramento em espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e pelos picos endotérmicos mais definidos e deslocados para temperaturas maiores em calorimetria exploratória diferencial (DSC). Puentes-Parodi et al. [14] determinaram que, após tratamento térmico a 100 °C por 20 h, o limite de resistência à tração do TPU (base poliéster, Shore A = 85) aumentou de  $35 \pm 2$  MPa para  $46 \pm 1$  MPa. Algumas condições de tratamento térmico pós-processamento para TPUs de base poliéster relatadas na literatura são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Condições de tratamento térmico (*annealing*) pós-processamento para TPUs de base poliéster.

Condições	Dureza do TPU	Referência
50 °C, 70 °C ou 100 °C por 20 h	85 Shore A	[14]
100 °C por 24 h	60 Shore D	[42]
80 °C a 110 °C de 2 h a 15 h	67 Shore D	[16]
80 °C por 48 h ou 110 °C por 24 h	80 Shore A	[44]
125 °C por 12 h	94 Shore A	

Outros fatores que influenciam as propriedades finais dos TPUs são a estrutura química dos polióis, diisocianatos e extensores de cadeia selecionados para síntese e a proporção entre esses precursores. O teor de segmentos rígidos presentes é o que determina propriedades como dureza, módulo de elasticidade e temperatura máxima de utilização. Já o teor de segmentos flexíveis determina as propriedades elásticas e em baixas temperaturas. A razão molar entre polioliol, extensor de cadeia e diisocianato varia de 1:0,5:1,5 para *grades* flexíveis (dureza Shore A  $\approx$  60) até 1:20:21 para *grades* rígidos (dureza Shore D  $>$  70), sem plastificantes ou cargas de reforço. Outros exemplos que demonstram a grande variação nas propriedades desses materiais a partir de seus precursores são o

módulo de elasticidade (5 MPa a 2000 MPa) e as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos segmentos flexíveis (-80 °C a -25 °C) [36,38].

### 2.2.2 Liga de alumínio 6061-T6

Ligas de alumínio geralmente são divididas em duas categorias, sendo (i) ligas de fundição, de comportamento mais frágil e que não podem ser conformadas mecanicamente, e (ii) ligas trabalhadas, que são suscetíveis a processos de conformação mecânica. Ambas ainda podem ser classificadas como ligas tratáveis termicamente, quando suas propriedades mecânicas são melhoradas por tratamentos térmicos específicos, e ligas não tratáveis termicamente, quando suas propriedades mecânicas são determinadas pelo nível de trabalho a frio empregado [45,46].

A liga de alumínio 6061 é uma liga trabalhada e tratável termicamente pelo mecanismo de endurecimento por precipitação, sendo uma liga de uso geral de boa conformabilidade e soldabilidade, utilizada em uma ampla variedade de aplicações, como peças aeronáuticas, quadros de bicicletas, vagões e oleodutos [47,48]. Seus principais elementos de liga são magnésio (Mg) e silício (Si), presentes na proporção aproximada de 1,73:1 para formação do composto intermetálico  $Mg_2Si$ , cuja solubilidade máxima é 1,85% m/m [49]. Os valores limites dos elementos de liga presentes na composição química padrão da liga 6061 são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Valores limites dos elementos de liga presentes na composição química padrão da liga 6061 [50].

Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Outros
% m/m	0,4-0,8	0,7	0,15-0,4	0,15	0,8-1,2	0,04-0,35	0,25	0,15	0,15

O tratamento T6 corresponde a dois tratamentos térmicos consecutivos: solubilização e envelhecimento artificial. A solubilização consiste no aquecimento da liga 6061 a 530 °C [51] e permanência nessa temperatura até completa dissolução dos elementos de liga, formando uma solução sólida

supersaturada monofásica. Esse procedimento é seguido por rápido resfriamento para prevenir a formação de uma fase dispersa. Após solubilização, a liga 6061 passa pelo envelhecimento artificial, que consiste no aquecimento a 160 °C por 18 h (produtos laminados) ou 175 °C por 8 h (produtos extrudados) [51] para formação de finos precipitados dispersos de composição  $Mg_2Si$ , seguido por resfriamento até temperatura ambiente.

As superfícies do alumínio e das ligas de alumínio possuem elevada afinidade com o oxigênio. Assim, quando expostas ao ar atmosférico ou a um meio oxidante, um filme inerte de óxido de alumínio de espessura nanométrica é produzido instantaneamente [52,53]. A formação desse filme protege o metal subjacente da progressão da oxidação e da corrosão [53]. A composição química e a espessura do filme de óxido variam bastante dependendo da composição da liga e de suas condições de processamento, como condições de laminação, tratamentos térmicos, processos de anodização e de decapagem química etc. Além disso, afetam propriedades do metal subjacente tais como molhabilidade, resistência à corrosão e adesão [54], o que é de grande relevância para este trabalho.

As camadas mais externas do filme de óxido apresentam a estrutura da pseudoboemita ( $AlO(OH)$ ) [54], que é similar à da boemita, mas com ordem de curto alcance e moléculas de água adicionais adsorvidas [55,56]. A boemita ( $\gamma$ - $AlO(OH)$ ) é um mineral do hidróxido de alumínio com grupos hidroxila ligados à sua superfície, cuja estrutura apresenta átomos de alumínio dispostos em sítios octaédricos distorcidos, coordenados por seis átomos de oxigênio cada (Figura 2.5) [57]. A formação de pseudoboemita na superfície de ligas de alumínio a partir de tratamentos de oxidação utilizando água a 95-100 °C já foi relatada na literatura [58,59]. Esse tratamento relativamente simples para oxidação da superfície metálica tem sido aplicado de modo satisfatório na fabricação de juntas híbridas de polímero-metal sobremoldadas por injeção [19,60,61], uma vez que a formação de grupos hidroxila adicionais aumenta a afinidade dessa superfície com o polímero fundido, promovendo a adesão polímero-metal.

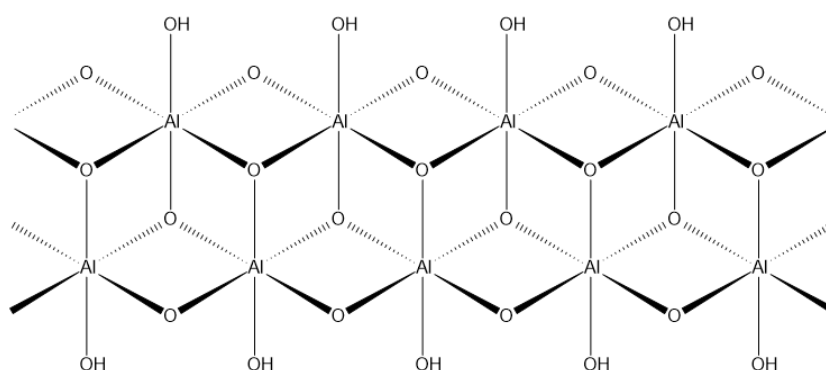
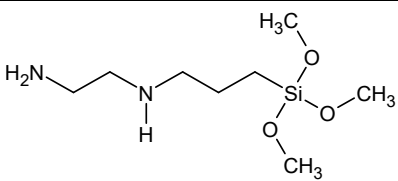
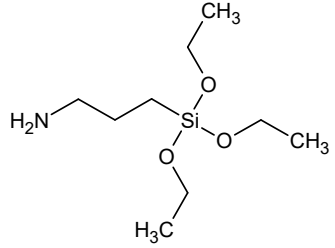
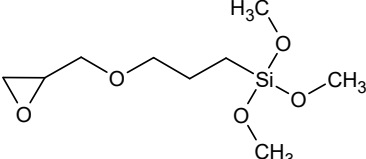
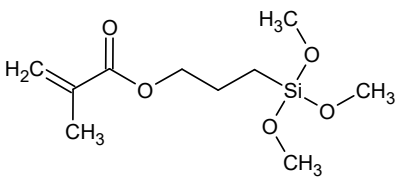


Figura 2.5: Estrutura da boemita ( $\gamma$ -AlO(OH)), com um átomo de alumínio coordenado por seis átomos de oxigênio em sítios octaédricos distorcidos e hidroxilas nas superfícies. Autoria própria, com adaptação de [57].

### 2.2.3 Organossilano AEAPS

Organossilanos são materiais denominados promotores de adesão ou agentes de acoplagem. São moléculas com dois tipos de grupos reativos, ligados a um átomo central de silício, que podem reagir com superfícies inorgânicas (e.g., cerâmicas e metais) e orgânicas (e.g., polímeros) e, dessa maneira, promover a adesão entre elas. Esses silanos geralmente possuem a fórmula química  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ , em que R são grupos de função orgânica e  $\text{OR}'$  são grupos alcóxi hidrolisáveis [9]. Alguns dos silanos mais utilizados comercialmente estão listados na Tabela 2.6. Para uma dada estrutura híbrida de polímero-metal, a seleção do promotor de adesão adequado dependerá da miscibilidade e/ou reatividade de seu grupo de função orgânica com o polímero em questão [62,63].

Tabela 2.6: Silanos comumente utilizados como promotores de adesão [9,62].

Silano	Função orgânica	Estrutura química	Polímeros compatíveis
AEAPS	Amina		Epóxis, fenólicos, melamínicos, uretânicos, acrílicos, poliamidas, PVC, borracha nitrílica
APS	Amina		Epóxis, fenólicos, melamínicos, uretânicos, acrílicos, poliamidas, PVC, borracha nitrílica
GPS	Epóxi		Epóxis, uretânicos, acrílicos, PBT, polissulfetos
MPS	Metacrilato		Poliésteres insaturados, acrílicos, EVA, poliolefinas

AEAPS: [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano; APS: (3-aminopropil)trietoxisilano; GPS: (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano; MPS: (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano

A aplicação de silanos em superfícies inorgânicas geralmente se dá na forma de soluções aquosas. Na Figura 2.6a-b, estão esquematizadas as reações de hidrólise e condensação em moléculas de silanos na presença de água. A hidrólise dos grupos alcóxi (OR') ocorre em etapas. A formação do primeiro grupo silanol (Si-OH) aumenta a solubilidade do silano na água. Após essa reação, o impedimento estérico para os outros dois grupos alcóxi diminui, facilitando a formação dos outros grupos silanol. A molécula de silano hidrolisado é chamada de silanotriol ou simplesmente silanol [63].

Soluções aquosas de silanos geralmente são preparadas com concentrações entre 0,01% a 2% em massa de silano, sendo muito diluídas para minimizar reações de condensação entre silanóis anteriormente à sua aplicação [64]. Essas reações levam à formação de uma estrutura de siloxano em rede,

liberando moléculas de água. Quando a solução aquosa de silano entra em contato com uma superfície inorgânica (e.g., metais, óxidos metálicos, vidros etc.), os silanóis reagem com grupos hidroxila presentes nessa superfície [63] (Figura 2.6c).

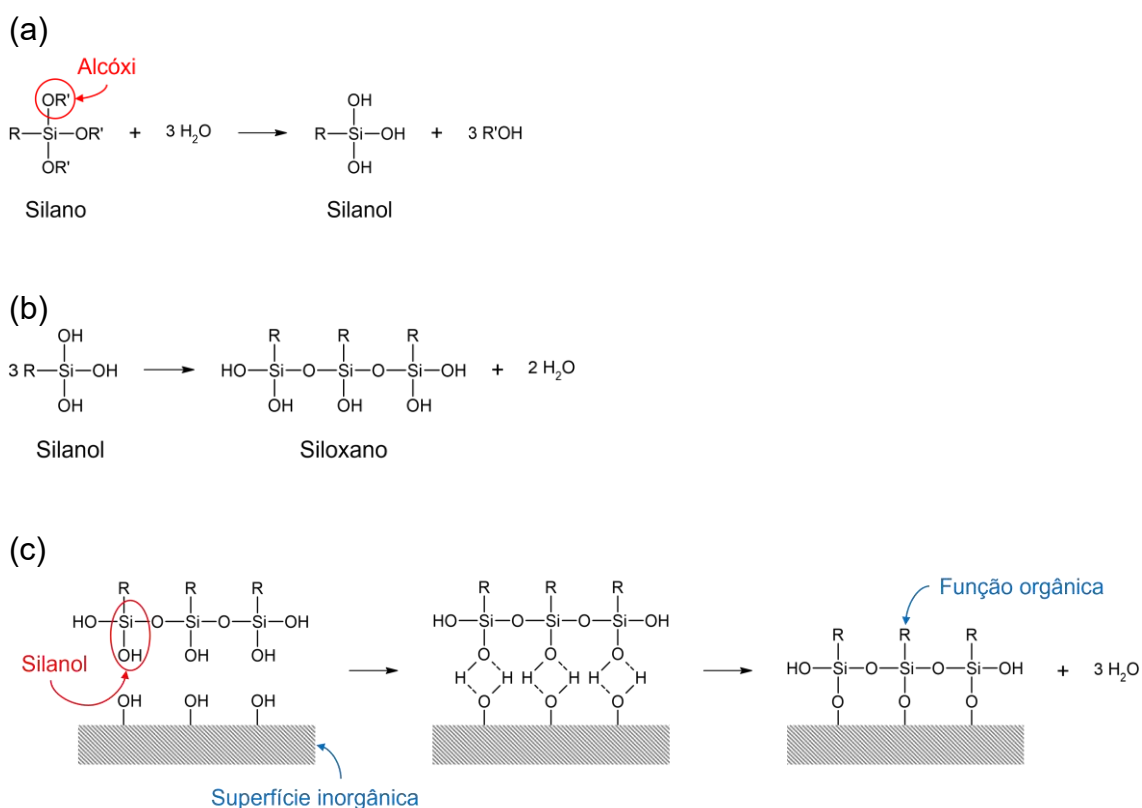


Figura 2.6: Reações de (a) hidrólise e (b) condensação em silano com grupos alcóxi (OR') e (c) interação com superfície inorgânica contendo grupos hidroxila. Autoria própria, com adaptação de [5].

A adsorção dos silanóis pode ocorrer de dois modos, sendo (i) adsorção química ou quimissorção, em que há formação de pelo menos uma ligação covalente entre silanóis e a superfície, ou (ii) adsorção física ou fissorção, em que silanóis não se ligam covalentemente à superfície, mas interagem por forças de van der Waals. As moléculas fisicamente adsorvidas são facilmente removidas pelo enxágue da superfície com algum solvente orgânico [63]. Uma vez que a rede de siloxano está ligada à superfície inorgânica, essa passa a

apresentar a energia de superfície e a reatividade química do grupo de função orgânica do promotor de adesão [9].

A cinética das reações de hidrólise e condensação são muito dependentes do pH da solução e essas reações competem entre si. Para um pH aproximadamente neutro ( $\text{pH} \approx 7$ ), a constante cinética de hidrólise é mínima. Ácidos ou bases podem ser utilizados para catalisar essa reação. Cada alteração unitária no valor do pH, para mais ou para menos, aumenta em dez vezes a constante cinética de hidrólise. Assim, a um pH 4, a hidrólise ocorre 1000 vezes mais rapidamente comparado a um pH 7 [65]. Como ilustrado na Figura 2.7, o efeito do pH na reatividade das moléculas de silanóis difere daquele das moléculas de silano. Os silanóis são mais estáveis próximo a um pH 3 e sua reatividade aumenta para  $\text{pH} < 1,5$  e  $\text{pH} > 4,5$  [66]. Nessa situação, a vida útil da solução aquosa é maximizada [65]. Para  $\text{pH} \approx 7$ , os silanos são hidrolisados muito lentamente e os silanóis formados são instáveis e condensam entre si. Para  $\text{pH} > 8$ , a reatividade dos silanos aumenta novamente, formando silanóis muito instáveis e que rapidamente condensam em siloxano, o que pode levar à formação de uma camada espessa e não uniforme [66] ou até à gelificação da solução [65]. Na prática, é recomendado um pH entre 3 e 4,5 para soluções aquosas de silanos comerciais para aplicação em superfícies inorgânicas [67,68].

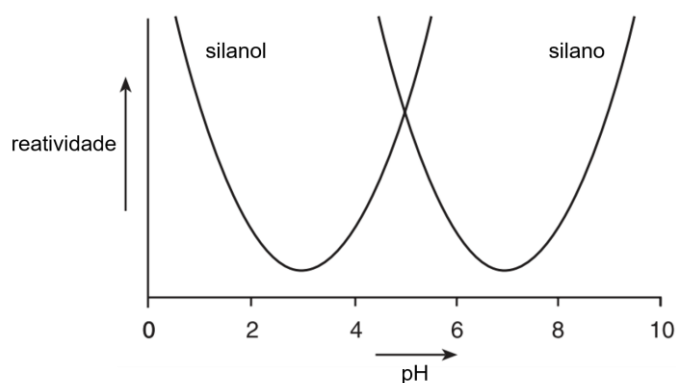


Figura 2.7: Reatividade das moléculas de silano e silanol em função do pH. Adaptado de [66].

Em relação à estrutura química dos silanos, a constante cinética de hidrólise dos grupos alcóxi aumenta com a diminuição do tamanho do grupo (propóxi  $\ll$  etóxi  $\ll$  metóxi) e com a polaridade do substituinte orgânico (alquil  $<$  vinil  $\approx$  metacrilóxi  $<$  mercapto  $<$  epóxi  $<$  amina) [66].

Superfícies inorgânicas, em equilíbrio com a umidade atmosférica, possuem grupos hidroxila hidratados. Em ambiente aquoso, um potencial zeta é imposto a essas superfícies, em função das concentrações de íons  $H^+$  e  $OH^-$ . O pH em que o potencial zeta de uma superfície é igual a zero é denominado ponto isoelétrico da superfície (*isoelectric point of surface*, IEPS) [69]. Nesse caso, a concentração de espécies catiônicas ( $H^+$ ) é igual à concentração de espécies aniônicas ( $OH^-$ ), ou seja, a carga resultante é nula. Se o pH do ambiente aquoso for maior que o ponto isoelétrico da superfície, essa será aniônica. Já se o pH for menor que o IEPS, a superfície será catiônica [70].

A relação entre o pH do ambiente aquoso e o ponto isoelétrico da superfície pode influenciar na orientação de adsorção das moléculas de silanóis em superfícies inorgânicas. Tomando como exemplo um silano de função orgânica amina em solução aquosa, as moléculas de silanóis existirão na forma isoelétrica ou zwitteriônica, ilustrada na Figura 2.8. Assim, dependendo da relação entre pH e IEPS, essas moléculas poderão reagir com superfícies hidroxiladas por meio de ligações de hidrogênio ou por ligações covalentes. Essas diferentes conformações de adsorção podem influenciar no desempenho final do silano como promotor de adesão [69].

Heterogeneidades microestruturais em superfícies de ligas de alumínio também podem afetar a adsorção de silanos. Susac et al. [71] observaram que a adsorção do silano bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE) (solução 4% v/v) em amostras polidas de liga de alumínio 2024-T3 não foi uniforme. Medidas da razão entre silício e alumínio por espectrometria de Raios X por dispersão de energia (EDS) comprovaram a presença de silano adsorvido em toda a matriz da liga e no topo das partículas de segunda fase, mas não em suas vizinhanças. Um pré-tratamento oxidativo das amostras (exposição ao ar por 20 h após polimento) reduziu a não uniformidade da camada de silano. Já para amostras polidas de liga de alumínio 7075-T6, Kim et al. [72] concluíram que, com esse mesmo pré-

tratamento, ocorreu adsorção do silano BTSE (solução 1% v/v) em todas as microrregiões da liga (matriz e partículas de segunda fase). Entretanto, para o silano GPS (solução 1% v/v), a adsorção completa apenas foi possível com a diminuição do pH da solução (de 5,7 para 3,2) ou com um pré-tratamento térmico das amostras (200 °C por 15 min).

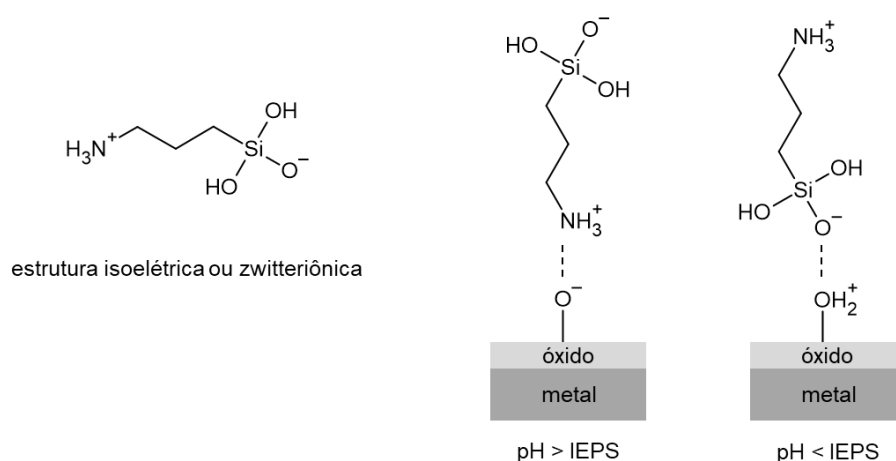


Figura 2.8: Possíveis conformações de adsorção para um silano de função orgânica amina em ambiente aquoso, em função da relação entre pH e ponto isoeletrico da superfície (IEPS). Autoria própria, com adaptação de [69,70,73].

A eficiência da interação entre silano e polímero dependerá principalmente da compatibilidade e/ou reatividade da função orgânica do silano com a estrutura do polímero. Os mecanismos sugeridos para isso são a interdifusão e a formação de uma rede polimérica interpenetrante (*interpenetrating polymer network*, IPN) [74]. A interação entre polímeros termoplásticos e silanos é mais bem explicada pelo mecanismo de interdifusão, com a geração de uma região de interfase. Nesse caso, a extensão da interdifusão é dependente da miscibilidade entre a função orgânica do silano e o polímero, uma vez que podem não ocorrer reações químicas entre eles. Já polímeros termofixos e silanos interagem por interdifusão, ligações cruzadas entre seus grupos funcionais e formação de uma rede polimérica interpenetrante na região de interfase. Nesse caso, a função orgânica do silano é selecionada pela reatividade química com o polímero durante a etapa de cura. Por exemplo, silanos de função orgânica amina reagem com resinas epóxi por meio da

abertura do anel epóxido [74,75]. Entretanto, essas interações podem ser restringidas caso uma rede de siloxano altamente reticulada seja previamente formada por reações de condensação dos silanóis, pois essa estrutura rígida pode impedir a difusão do polímero [75].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Poliuretano termoplástico (TPU)

O polímero utilizado neste trabalho é um poliuretano termoplástico (TPU) de base poliéster, fornecido pela empresa Mantoflex Indústria de Plásticos Ltda. (Caxias do Sul, Brasil), especificamente desenvolvido para a moldagem por injeção de peças rígidas e semiflexíveis. De acordo com o fabricante e com algumas das propriedades mecânicas apresentadas na Tabela 3.1, esse TPU possui elevada dureza e rigidez, o que mantém a alta tenacidade característica dessa classe de materiais.

Tabela 3.1: Propriedades de interesse para o TPU *grade* 1065D (Mantoflex). Valores fornecidos pelo fabricante [16].

Propriedade	Valor	Método
<b>Mecânica</b>		
Dureza	67 Shore D	-
Módulo de elasticidade	200 MPa	ASTM D412
Resistência à tração	45 MPa	ASTM D412
Resistência à tração em 20% de deformação	13,5 MPa	ASTM D412
Resistência à tração em 100% de deformação	20 MPa	ASTM D412
Resistência à tração em 300% de deformação	35 MPa	ASTM D412
Deformação na ruptura	370%	ASTM D412
<b>Térmica</b>		
Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )	-7 °C	ASTM D3418
Temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ )	205 °C	ASTM D3418

##### 3.1.2 Liga de alumínio 6061-T6

Os insertos metálicos utilizados neste trabalho foram produzidos a partir de chapas laminadas de liga de alumínio 6061-T6 (Alcoa, EUA), cujas

propriedades de interesse estão listadas na Tabela 3.2. A composição química dessa liga, apresentada na Tabela 3.3, foi confirmada por espectrometria de fluorescência de Raios X (XRF), utilizando um espectrômetro Shimadzu modelo EDX-720, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar). Os espectros obtidos nessa análise são apresentados no Apêndice A. De acordo com valores da literatura [50], apresentados anteriormente na Tabela 2.5, o teor dos elementos Cu e Mg estão fora dos limites especificados para a liga 6061.

Tabela 3.2: Propriedades de interesse da liga 6061-T6. Valores obtidos da literatura [49].

Propriedade	Valor	Observação
Módulo de elasticidade	69 GPa	Média entre os módulos em tração e em compressão
Limite de resistência à tração	310 MPa	-
Limite de escoamento	275 MPa	-
Resistência ao cisalhamento	205 MPa	-

Tabela 3.3: Composição química da liga de alumínio 6061-T6, determinada por espectrometria de fluorescência de Raios X (XRF).

Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
% m/m	0,429	0,182	0,089	0,059	2,047	0,059	0,058	0,053	97,023

Os insertos metálicos foram fabricados por usinagem, de acordo com a geometria e dimensões apresentadas na Figura 3.1. Com essa geometria, forma-se uma junta de sobreposição simples com encaixe (*half-lap splice joint*). A sobreposição com o polímero ocorre na área do rebaixo (24,8 mm × 12,7 mm = 315 mm<sup>2</sup>).

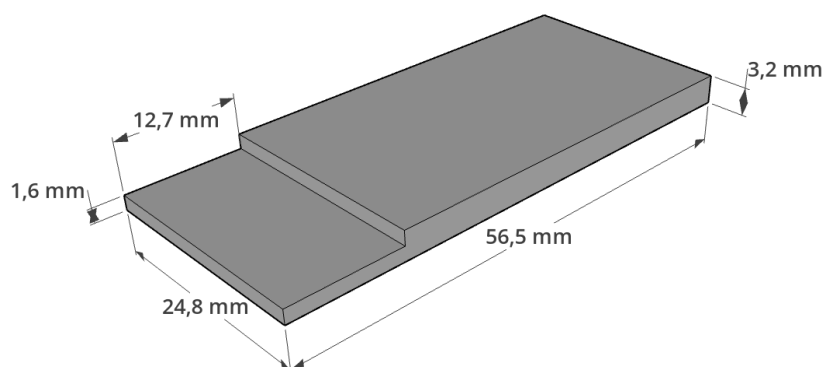


Figura 3.1: Geometria e dimensões dos insertos metálicos de liga de alumínio 6061-T6, para fabricação de juntas de sobreposição simples com encaixe.

### 3.1.3 Organossilano AEAPS

O promotor de adesão utilizado neste trabalho foi o organossilano AEAPS, [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano, obtido da Sigma-Aldrich (EUA) como um reagente de grau técnico. Esse silano foi selecionado pela potencial interação via ligações de hidrogênio entre seus grupos amina e os grupos uretano do TPU, e via interdifusão entre suas moléculas. A estrutura química e as propriedades físico-químicas de interesse para silano AEAPS estão listadas na Tabela 3.4. O pH foi determinado experimentalmente, a partir de soluções aquosas, utilizando papel indicador de pH.

Tabela 3.4: Estrutura química e propriedades físico-químicas do AEAPS.

Estrutura química	Massa molar	Densidade	pH*
	222,36 g/mol [76]	1,028 g/mL [76]	10

\* Em meio aquoso.

## 3.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental adotado neste trabalho é apresentado esquematicamente na Figura 3.2 e descrito detalhadamente a seguir nas seções 3.3 a 3.7.

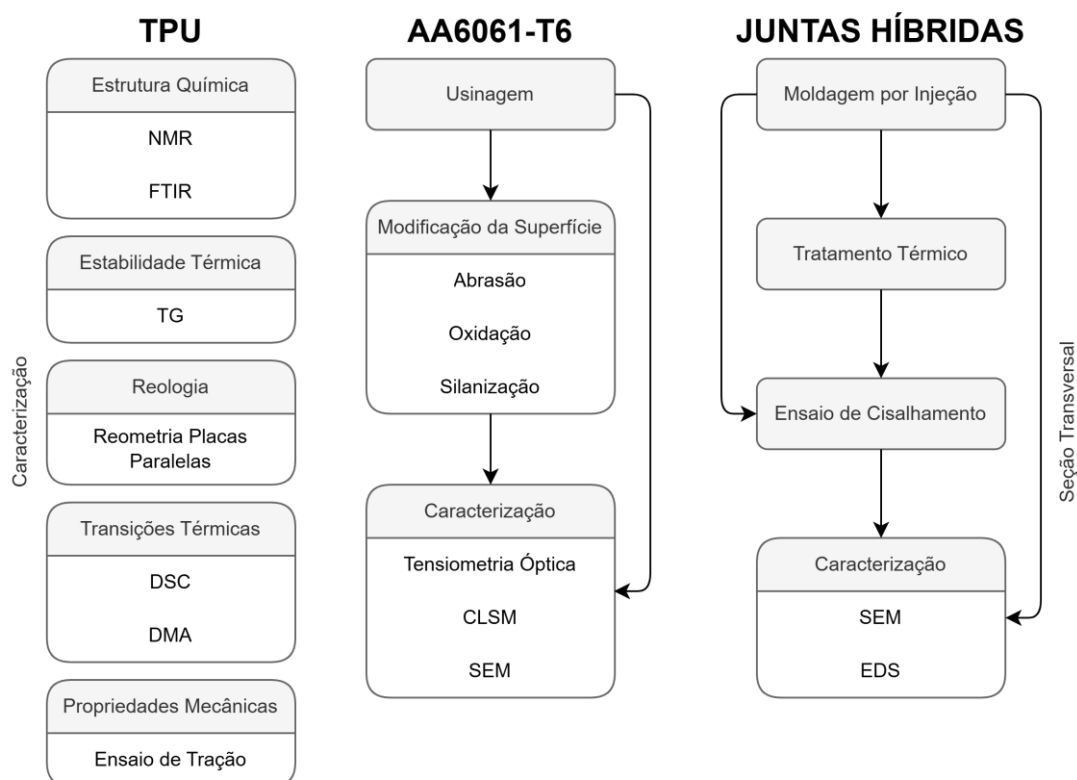


Figura 3.2: Representação esquemática do procedimento experimental adotado neste trabalho.

## 3.3 Caracterização do TPU

### 3.3.1 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (NMR)

A estrutura e a composição química do TPU foram identificadas por espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  NMR) e de carbono-13 ( $^{13}\text{C}$  NMR). Utilizou-se um espectrômetro Bruker modelo AVANCE III de 9,4 T, operando em frequências de 400 MHz e 100 MHz para ressonância

do hidrogênio e do carbono, respectivamente, para analisar uma solução de 100 mg/mL de TPU em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- $d_6$ ) a 70 °C. Além dos espectros de  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR, também foram obtidos o espectro DEPT-135 e os espectros das correlações  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  HSQC e  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  HMBC. Todos os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química (DQ) da UFSCar.

### 3.3.2 Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização estrutural do TPU também foi realizada por espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Utilizou-se um espectrômetro Varian modelo 640-IR (DEMa/UFSCar) para analisar filmes preparados pelo método de *casting*, a partir de uma solução de 5% m/v de TPU em *N,N*-dimetilformamida (DMF) a 60 °C [43,77]. Essa solução foi vertida em placas de Petri, que em seguida foram mantidas em uma estufa de ar circulante a 70 °C por 24 h [40] para evaporação do solvente. Após esse período, os filmes foram destacados das placas de Petri e analisados por 4 semanas consecutivas para verificar possíveis deslocamentos nas bandas de absorção observadas. Os espectros de FTIR foram obtidos por medidas de transmitância, na região de absorção entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 Moldagem por injeção

Para as análises de termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaio de tração, foram utilizadas amostras obtidas de *pellets* de TPU e/ou retiradas de corpos de prova moldados por injeção, fabricados utilizando uma injetora Arburg modelo Allrounder 270 V 300-120 (DEMa/UFSCar), com rosca de 25 mm de diâmetro e L/D de 24. Na Figura 3.3 é apresentada a fotografia de um dos corpos de prova fabricados, na geometria de haltere (*dumbbell-shaped*) para ensaio de tração,

com indicações dos locais de retirada das amostras para análises de TG, DSC e DMA.

Previamente à moldagem por injeção, os *pellets* de TPU foram secos em estufa de ar circulante a 100 °C por 5 h, respeitando-se a indicação do fabricante [16], e mantidos nessa temperatura até serem alimentados no funil da injetora. A secagem teve como objetivo evitar a degradação das cadeias de TPU, que ocorre principalmente pela hidrólise dos grupos éster. Os parâmetros de processo utilizados na moldagem por injeção, resumidos na Tabela 3.5, foram determinados experimentalmente a partir de valores retirados da literatura [10,14,36] e indicados pelo fabricante [16]. Após a moldagem por injeção, metade dos corpos de prova fabricados foram deixados em uma estufa de ar circulante a 110 °C por 20 h para tratamento térmico (*annealing*), com objetivo de promover a organização dos segmentos rígidos do TPU e aprimorar suas propriedades mecânicas. Os parâmetros desse tratamento foram selecionados a partir de dados da literatura [14,42,16,44], listados mais detalhadamente na Tabela 2.4, e de informações fornecidas pelo fabricante do TPU [16].

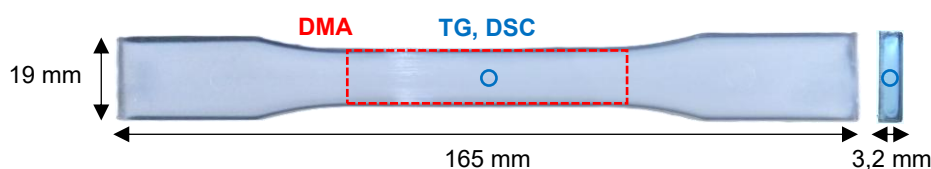


Figura 3.3: Geometria e dimensões de corpo de prova de TPU moldado por injeção para ensaio de tração, com indicações dos locais de retirada das amostras para análises de TG, DSC e DMA.

Tabela 3.5: Parâmetros de processo utilizados na moldagem por injeção do TPU para fabricação de corpos de prova.

Parâmetro	Valor
Perfil de temperatura	180/200/210/220/230 °C
Temperatura do molde	25 °C (TA)
Velocidade da rosca	5 m/min (64 rpm)
Contrapressão	30 bar
Velocidade de injeção	10 cm <sup>3</sup> /s
Pressão máxima na injeção	650 bar
Pressão de empacotamento	500 bar
Tempo de empacotamento	10 s
Tempo de resfriamento	60 s

#### 3.3.4 Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica do TPU foi avaliada por termogravimetria (TG). A análise por TG foi conduzida em um analisador termogravimétrico modelo Q50 da TA Instruments (DEMa/UFSCar), utilizando cadinho de platina e sob atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de 40 mL/min para a balança e 60 mL/min para a amostra. Foram analisadas amostras de 13,6 mg  $\pm$  1,1 mg extraídas de *pellets* e de corpos de prova moldados por injeção (Figura 3.3). O procedimento utilizado iniciou-se pela estabilização da temperatura da amostra em 30 °C, seguida por aquecimento de 30 °C até 800 °C a 20 °C/min e isoterma em 800 °C por 10 min.

#### 3.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica do TPU por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi conduzida em um DSC de fluxo de calor modelo Q2000 da TA Instruments (DEMa/UFSCar), utilizando cadinhos de alumínio com tampa e sob atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min. Os principais objetivos dessa análise foram (i) determinar as temperaturas de transição térmica ( $T_g$  e  $T_m$ ), (ii)

avaliar o efeito da temperatura máxima estabelecida e da taxa de aquecimento/resfriamento nas transições térmicas dos segmentos rígidos do TPU, e (iii) identificar o efeito de temperatura (*annealing*) e do tempo (*ageing*) no comportamento das curvas de DSC do TPU.

Para os objetivos (i) e (ii), foram utilizadas amostras de  $7,4 \text{ mg} \pm 0,2 \text{ mg}$  extraídas de *pellets*. O procedimento utilizado é descrito a seguir:

- Estabilização da temperatura da amostra em  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Primeiro aquecimento, de  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  até uma dada temperatura máxima estabelecida,  $T_{\text{máx}}$  ( $T_{\text{máx}} = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  ou  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ;
- Isoterma em  $T_{\text{máx}}$  por 3 min, para eliminar o histórico térmico da amostra;
- Resfriamento, de  $T_{\text{máx}}$  até  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  ou  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ;
- Segundo aquecimento, de  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $T_{\text{máx}}$  a  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  ou  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Para o objetivo (iii), foram analisadas amostras de  $7,6 \text{ mg} \pm 0,4 \text{ mg}$  extraídas de corpos de prova moldados por injeção (Figura 3.3) com e sem tratamento térmico pós-moldagem. Como a organização dos segmentos rígidos do TPU é uma função do tempo [78], também foram analisadas amostras extraídas de corpos de prova armazenados por 4 semanas em temperatura ambiente, sem tratamento térmico pós-moldagem. O procedimento utilizado é descrito a seguir:

- Estabilização da temperatura da amostra em  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Primeiro aquecimento, de  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . A temperatura máxima recomendada de processamento para este TPU é  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  [16];
- Isoterma em  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 min, para eliminar o histórico térmico da amostra;
- Resfriamento, de  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ;
- Segundo aquecimento, de  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.3.6 *Análise dinâmico-mecânica (DMA)*

As transições térmicas associadas aos segmentos rígidos e flexíveis do TPU também foram determinadas por análise dinâmico-mecânica (DMA). Utilizou-se um analisador dinâmico-mecânico modelo Q800 da TA Instruments para avaliar amostras de geometria retangular com dimensões 57 mm × 13 mm × 3,2 mm, obtidas a partir de corpos de prova moldados por injeção (Figura 3.3). As análises foram conduzidas em modo de flexão em barra duplamente engastada (*dual cantilever*), com distância entre suportes de 35 mm, frequência de 1 Hz, amplitude de deformação de 0,1% e sob aquecimento de -100 °C até 200 °C a 3 °C/min. Todos os experimentos foram conduzidos no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP).

### 3.3.7 *Reometria de placas paralelas*

Medidas reológicas em regime oscilatório de baixa amplitude foram realizadas utilizando um reômetro rotacional modelo AR-G2 da TA Instruments (DEMa/UFSCar), com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, espaçamento entre placas de 1 mm e sob atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de 5 L/min. Essas medidas foram realizadas para caracterizar o comportamento dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) do TPU na temperatura máxima de processamento (230 °C) e, desse modo, investigar possíveis modificações microestruturais ocorrendo no estado fundido. Foram utilizados *pellets* de TPU previamente secos em estufa de ar circulante a 100 °C por 5 h [16].

O comportamento de  $G'$  e  $G''$  a 230 °C foi avaliado em ensaios de (i) varredura de deformação, para determinação do regime de viscoelasticidade linear, com frequência de 1 Hz, (ii) varredura de frequência, com frequência angular de 0,1 rad/s a 100 rad/s e amplitude de deformação de 1%, e (iii) varredura de tempo, com frequência de 1 Hz, amplitude de deformação de 1% e por um período de 1 h e 30 min (5400 s).

Além disso, foram realizados ensaios reológicos combinados (isto é, em regime oscilatório e permanente), para analisar a reversibilidade de modificações

microestruturais ocorrendo durante o fluxo. O procedimento utilizado é descrito a seguir:

- Etapa 1 de varredura de tempo, com frequência de 1 Hz, amplitude de deformação de 1% e por um período de 1000 s ou 4000 s;
- Aplicação de taxa de cisalhamento de  $1 \text{ s}^{-1}$  por 100 s;
- Etapa 2 de varredura de tempo (mesmos parâmetros);
- Aplicação de taxa de cisalhamento de  $1 \text{ s}^{-1}$  por 100 s;
- Etapa 3 de varredura de tempo (mesmos parâmetros).

### 3.3.8 Ensaio de tração

A caracterização das propriedades mecânicas do TPU sob tração foi realizada utilizando uma máquina universal de ensaios Instron modelo 5569 (DEMa/UFSCar), com célula de carga de 5 kN, distância entre garras de 115 mm, velocidade de ensaio de 50 mm/min e extensômetro com abertura de 50 mm, para aferição da deformação até 1%. Essa caracterização teve como objetivo estabelecer correlações entre o comportamento mecânico do TPU e das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6. Para isso, foram ensaiados corpos de prova moldados por injeção (Figura 3.3) sem tratamento térmico pós-moldagem (referência), após tratamento térmico (estufa de ar circulante a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 h) [16,79] e após quatro semanas em temperatura ambiente, sendo cinco réplicas para cada condição. Os ensaios foram realizados em sala climatizada a  $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $50\% \pm 10\%$  de umidade relativa.

## 3.4 Modificação da superfície dos insertos metálicos de AA6061-T6

Para promover a adesão polímero-metal, foram realizados três tratamentos consecutivos (abrasão, oxidação e silanização) na superfície do rebaixo nos insertos metálicos. Esses tratamentos estão representados esquematicamente na Figura 3.4 e serão descritos a seguir.

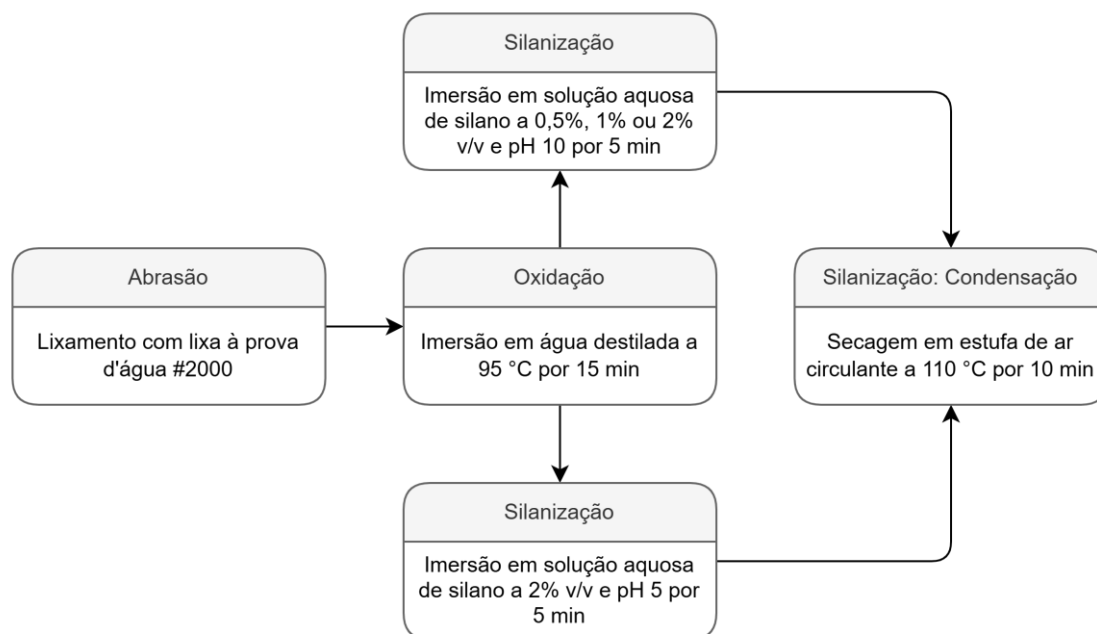


Figura 3.4: Representação esquemática do procedimento de preparação da superfície do rebaixo nos insertos metálicos.

#### 3.4.1 Tratamento de abrasão

O primeiro tratamento consistiu na uniformização da superfície do rebaixo, por meio de abrasão com lixa à prova d'água de carbeto de silício (SiC) de granulação 2000 (tamanho de grão  $\approx 10 \mu\text{m}$ ), até remoção completa das marcas de usinagem. O processo de lixamento foi realizado apenas na direção transversal ao maior eixo do inserto metálico, para garantir a uniformidade da superfície e uma rugosidade média ( $S_a$ ) menor que  $1 \mu\text{m}$ . Em seguida, os insertos metálicos foram limpos para remoção de resíduos provenientes do lixamento, sendo imersos em um béquer com acetona, mantidos em banho ultrassônico por 10 min e secos com jato de ar comprimido.

#### 3.4.2 Tratamento de oxidação

O segundo tratamento consistiu na oxidação da superfície lixada, por meio da imersão dos insertos metálicos em água quente. Essa técnica promove o

crescimento de uma camada de hidróxido de alumínio (pseudoboemita,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ), tornando a superfície metálica altamente hidrofílica e suscetível à adesão com materiais orgânicos [19,58,59]. O procedimento de oxidação consistiu na imersão dos insertos metálicos em um béquer com 250 mL de água destilada a 95 °C por 15 min. Após este período, os insertos metálicos foram removidos e secos com jato de ar comprimido.

### 3.4.3 *Tratamento de silanização*

O terceiro e último tratamento foi a silanização da superfície metálica oxidada. Para este tratamento, foram preparadas soluções aquosas do silano AEAPS com três concentrações diferentes, sendo 0,5%, 1% e 2% v/v, para investigar sua influência na resistência interfacial das juntas híbridas. As concentrações utilizadas foram selecionadas a partir da literatura [10,11,27,80]. O preparo de cada solução foi realizado da seguinte maneira: com o auxílio de uma pipeta graduada de 1 mL, adicionou-se a quantidade necessária de silano (0,5 mL, 1 mL ou 2 mL) a um balão volumétrico de 100 mL, cujo volume foi então preenchido em dois terços com água destilada em temperatura ambiente. Em seguida, o balão foi agitado manualmente para homogeneização, preenchido até o menisco com água destilada e novamente agitado. A solução foi então transferida para um béquer de 150 mL e mantida sob agitação com barra magnética por 1 h para a hidrólise das moléculas de silano. Depois, a agitação foi desligada e os insertos metálicos foram imersos e mantidos na solução por 5 min. Após este período, eles foram lentamente removidos da solução, para evitar excesso de líquido na superfície, transferidos para uma estufa de ar circulante a 110 °C e mantidos nesta temperatura por 10 min para a condensação das moléculas de silanol em siloxano.

Soluções aquosas de AEAPS possuem pH 9-10 [12], o que foi confirmado com papel indicador de pH para as soluções preparadas. Porém, considerando que moléculas de silano hidrolisadas são mais estáveis em meio aquoso ácido [66], foi preparada uma solução de concentração 2% v/v e pH 5, para investigar a influência do pH da solução na resistência interfacial das juntas híbridas. Para

preparar tal solução, previamente ao processo de agitação por 1 h, ácido acético glacial foi adicionado gota a gota à solução com o auxílio de uma pipeta Pasteur, até a obtenção do pH desejado.

O intervalo de tempo entre a silanização dos insertos metálicos e a fabricação das juntas híbridas foi em torno de 3 h. De acordo com Abel et al. [80], pouca ou nenhuma redução na energia de fratura ( $G_{Ic}$ , kJ/m<sup>2</sup>) foi observada em juntas adesivas de liga de alumínio 2024-T3, cujos substratos foram tratados com (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPS) e armazenados sob condições específicas (ambiente livre de poeira a 23 °C e 50% de umidade relativa) por até 7 dias antes da aplicação do adesivo.

### **3.5 Caracterização da superfície dos insertos metálicos de AA6061-T6**

Após os tratamentos de abrasão, oxidação e silanização, a superfície do rebaixo nos insertos metálicos foi caracterizada por meio da avaliação de sua molhabilidade, topografia e rugosidade média de superfície ( $S_a$ ), cujas técnicas utilizadas são descritas a seguir.

#### *3.5.1 Tensiometria óptica*

O efeito dos tratamentos de abrasão, oxidação e silanização na molhabilidade da superfície dos insertos metálicos foi avaliada por medidas do ângulo de contato ( $\theta$ ), utilizando-se um tensiômetro óptico modelo Attension Theta Flex da Biolin Scientific (DEMa/UFSCar) e o método da gota séssil (*sessile drop*). Uma gota de água destilada de 5  $\mu$ L foi depositada sobre a superfície do inserto metálico e, após 10 s, uma imagem dessa gota foi capturada por uma câmera de alta resolução. O ângulo de contato estático foi então medido pelo *software* OneAttension do tensiômetro como o ângulo formado entre o contorno da gota (ajustado pela equação de Young-Laplace) e a linha de base formada pela projeção da gota na superfície do inserto metálico. As medidas de  $\theta$  foram realizadas antes e após cada tratamento de superfície (abrasão, oxidação e silanização), para compreender a contribuição de cada tratamento na molhabilidade da superfície dos insertos metálicos.

### 3.5.2 *Microscopia confocal a laser (CLSM)*

A topografia, o mapa de altura e a rugosidade média de superfície ( $S_a$ ) dos insertos metálicos foram avaliadas antes e após cada tratamento de superfície (abrasão, oxidação e silanização), utilizando um microscópio confocal a laser Olympus modelo LEXT OLS4100 (comprimento de onda do laser de 405 nm), localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar). Para cada amostra, foram analisadas duas regiões de  $258 \mu\text{m} \times 258 \mu\text{m}$ , utilizando lentes objetivas de  $50\times$  e  $100\times$ .

### 3.5.3 *Microscopia eletrônica de varredura (SEM)*

A superfície dos insertos metálicos após cada tratamento (abrasão, oxidação e silanização) também foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL-30 FEG, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar). Também foi realizado o mapeamento químico das superfícies de fratura por espectrometria de Raios X por dispersão de energia (EDS). Os insertos metálicos foram colocados inteiros na câmara de vácuo, sem necessidade de preparação das amostras. Para as análises, utilizou-se tensão de aceleração de 20 kV e detectores de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados (BSE), para obter informações das características topográficas e da composição elementar das amostras, respectivamente.

Além disso, para investigar a ocorrência de estruturas de pseudoboemita em escala nanométrica na superfície de insertos metálicos após tratamento de oxidação, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução FEI modelo Magellan 400L, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar), com tensão de aceleração de 2 kV e detector de elétrons secundários (SE).

### 3.6 Fabricação das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6

#### 3.6.1 Sobremoldagem por injeção

As juntas híbridas de TPU e liga de alumínio 6061-T6 foram fabricadas em uma injetora Arburg modelo Allrounder 270 V 300-120 (DEMa/UFSCar), com rosca de 25 mm de diâmetro e L/D de 24. Na Figura 3.5 é apresentada uma representação esquemática do molde utilizado e do posicionamento do inserto metálico na cavidade utilizada, de dimensões 100,3 mm (comprimento) × 24,8 mm (largura) × 3,2 mm (profundidade) e seção transversal retangular. Uma válvula de fluxo foi acionada para bloquear o acesso à outra cavidade e, desse modo, fabricar apenas uma junta híbrida por ciclo de injeção. Previamente ao processamento, os *pellets* de TPU foram secos em estufa de ar circulante a 100 °C por 5 h, respeitando-se a indicação do fabricante [16], e mantidos nessa temperatura até serem alimentados no funil da injetora.

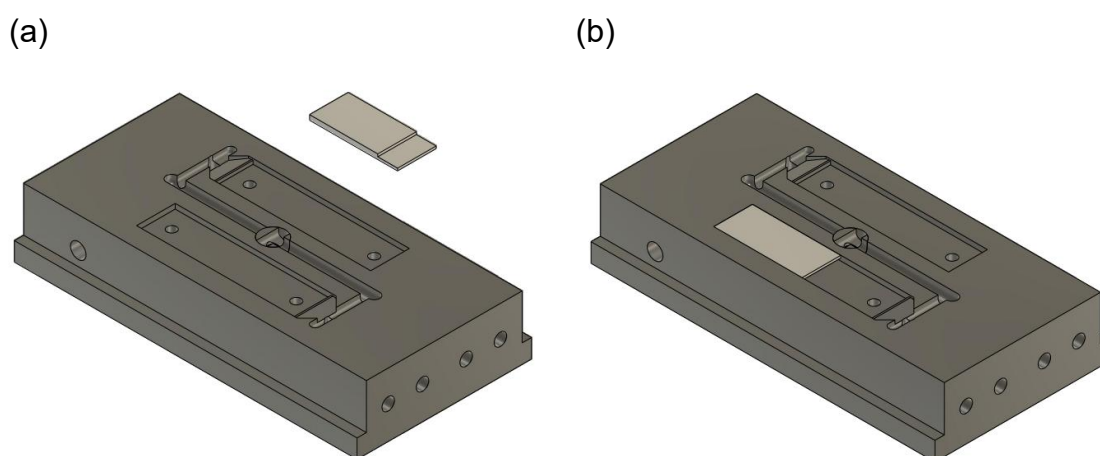


Figura 3.5: (a) Representação esquemática do molde de injeção utilizado na fabricação das juntas híbridas de TPU e liga de alumínio 6061-T6, com a válvula de fluxo bloqueando uma das cavidades. (b) Posicionamento do inserto metálico na cavidade utilizada, com a região do rebaixo voltada para o interior. Dimensões da cavidade utilizada: 100,3 mm (comprimento) × 24,8 mm (largura) × 3,2 mm (profundidade).

Os parâmetros de processo utilizados na moldagem por injeção, resumidos na Tabela 3.6, foram determinados experimentalmente a partir de valores retirados da literatura [10,14,36] e indicados pelo fabricante [16]. Nesse caso, a temperatura do molde precisou ser elevada para 50 °C para facilitar a extração das juntas híbridas. O início do ciclo de injeção foi tomado como o posicionamento do inserto metálico na cavidade do molde, com a região do rebaixo voltada para o interior da cavidade (Figura 3.5b) para minimizar esforços de flexão na junta híbrida durante a etapa de extração. O molde foi então fechado e aguardou-se a estabilização da temperatura do conjunto molde-inserto por 30 s. Em seguida, um volume de 16 cm<sup>3</sup> de TPU fundido, já dosado na parte frontal da rosca, foi injetado a 10 cm<sup>3</sup>/s, resultando em um tempo de injeção de 1,6 s. Após a injeção do TPU, exerceu-se uma pressão de empacotamento de 500 bar por 10 s sobre a peça moldada. A junta híbrida formada foi então resfriada por 60 s e extraída do molde após esse período.

Tabela 3.6: Parâmetros de processo utilizados na moldagem por injeção do TPU para fabricação das juntas híbridas.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Perfil de temperatura	180/200/210/220/230 °C
Temperatura do molde	50 °C
Velocidade da rosca	5 m/min (64 rpm)
Contrapressão	30 bar
Velocidade de injeção	10 cm <sup>3</sup> /s
Comutação	4 cm <sup>3</sup>
Pressão máxima na injeção	280 bar
Pressão de empacotamento	500 bar
Tempo de empacotamento	10 s
Tempo de resfriamento	60 s

A partir dos parâmetros utilizados, foram obtidas juntas híbridas de fácil extração do molde, sem deformidades causadas pelos pinos extratores e sem

bolhas de ar na região da junção polímero-metal. Foram fabricadas pelo menos cinco juntas híbridas para cada um dos seguintes conjuntos:

- Insertos metálicos tratados com solução de silano a 0,5% v/v e pH 10;
- Insertos metálicos tratados com solução de silano a 1% v/v e pH 10;
- Insertos metálicos tratados com solução de silano a 2% v/v e pH 10;
- Insertos metálicos tratados com solução de silano a 2% v/v e pH 5;
- Insertos metálicos tratados com solução de silano a 2% v/v e pH 10, para tratamento térmico pós-moldagem da junta híbrida.

Na Figura 3.6 é apresentada a fotografia de uma junta híbrida obtida logo após o processamento, ainda com a bucha e os galhos de injeção anexados.

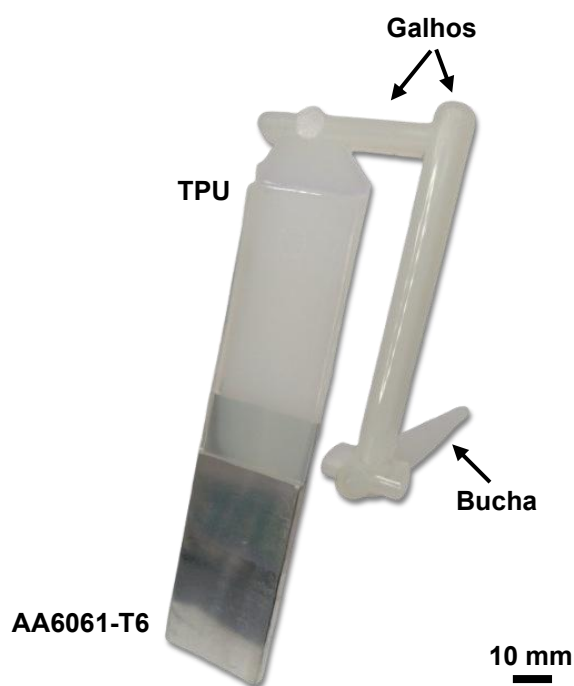


Figura 3.6: Fotografia de uma junta híbrida de TPU e AA6061-T6 obtida pelo processo de sobremoldagem por injeção, ainda com a bucha e os galhos anexados.

### 3.6.2 *Tratamento térmico pós-moldagem*

Assim como realizado após a moldagem por injeção do TPU (seção 3.3.3), para obtenção dos corpos de prova para caracterização, cinco juntas híbridas fabricadas com insertos metálicos submetidos aos tratamentos de abrasão, oxidação e silanização a 2% v/v e pH 10 foram deixadas em uma estufa de ar circulante a 110 °C por 20 h, para promover a organização dos segmentos rígidos do TPU e aprimorar a resistência interfacial das juntas híbridas.

## 3.7 **Caracterização mecânica, interfacial e fractográfica das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6**

### 3.7.1 *Ensaio de cisalhamento*

O desempenho mecânico das juntas híbridas de TPU e liga de alumínio 6061-T6 foi caracterizado por ensaio de cisalhamento de junta de sobreposição simples (*single lap-shear testing*), com metodologia adaptada da norma ASTM 1002 [81], utilizando uma máquina universal de ensaios Instron modelo 5569 (DEMa/UFSCar), com célula de carga de 5 kN, distância entre garras de 70 mm e velocidade de ensaio de 1,27 mm/min. Foram ensaiadas cinco réplicas para cada conjunto de juntas híbridas fabricadas. Os ensaios foram realizados em sala climatizada a 23 °C ± 2 °C e 50% ± 10% de umidade relativa.

### 3.7.2 *Microscopia eletrônica de varredura (SEM)*

Após o ensaio de cisalhamento, foram analisadas as superfícies de fratura dos insertos metálicos e do TPU utilizando um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL-30 FEG, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar). Também foi realizado o mapeamento químico das superfícies de fratura por espectrometria de Raios X por dispersão de energia (EDS). Os insertos metálicos fraturados foram colocados inteiros na câmara de vácuo, sem necessidade de preparação das

amostras, enquanto as peças poliméricas fraturadas foram previamente recobertas com carbono. Para as análises, foi utilizada tensão de aceleração de 15 kV e detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE).

Além disso, foram analisadas a seção transversal de três juntas híbridas não ensaiadas, sendo uma para cada concentração de solução de silano utilizada (0,5%, 1% e 2% v/v, em pH 10). A preparação dessas amostras envolveu a remoção das extremidades das juntas híbridas, mantendo apenas a região da junção polímero-metal para embutimento em resina a frio e subsequente preparo por técnica metalográfica, com metalização com ouro previamente às análises por SEM e EDS.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos materiais componentes das juntas híbridas

#### 4.1.1 Estrutura química do TPU

A identificação da estrutura química do TPU foi obtida por NMR e FTIR, partindo-se da informação de que este polímero é de base poliéster [16], isto é, que seus segmentos flexíveis são formados por um poliálcool poliéster.

Os espectros de ressonância magnética de  $^1\text{H}$  (400 Hz) e  $^{13}\text{C}$  (100 Hz) obtidos para o TPU são mostrados na Figura 4.1. Para facilitar a compreensão da análise a seguir, a estrutura química proposta para o TPU é apresentada junto aos espectros. Todos os experimentos foram conduzidos em DMSO- $d_6$  a 70 °C. Desse modo, no espectro de  $^1\text{H}$ , o sinal observado em 2,50 ppm (um quinteto) é devido à presença de hidrogênios residuais no solvente. Já no espectro de  $^{13}\text{C}$ , o sinal do solvente é observado em 39,50 ppm (um septeto).

Para identificar os sinais nos espectros, foi construída uma tabela de correlações (Tabela 4.1) entre os deslocamentos químicos observados nos experimentos 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e DEPT-135) e 2D (COSY, HSQC e HMBC). Primeiramente, todos os deslocamentos químicos observados no espectro de  $^{13}\text{C}$  foram listados, com exceção dos sinais do solvente. Comparando-se os espectros de  $^{13}\text{C}$  e DEPT-135 (Figura 4.2), foi então possível definir quais carbonos estão presentes na estrutura do TPU como  $\text{CH}_2$  (sinal negativo),  $\text{CH}$  ou  $\text{CH}_3$  (sinal positivo) e, ainda, quais carbonos não estão ligados a átomos de hidrogênio (sinais não observados no espectro de DEPT-135).

Na Figura 4.3 é apresentado o espectro 2D obtido no experimento HSQC, com o qual pode-se estabelecer correlações entre hidrogênios e carbonos que estão diretamente ligados, ou seja, que estão distantes por uma ligação química ( $^1J_{\text{CH}}$ ) [82]. O eixo horizontal é relativo aos deslocamentos químicos ( $\delta$ , em ppm) de  $^1\text{H}$  e o eixo vertical aos deslocamentos de  $^{13}\text{C}$ , com as projeções de seus espectros 1D dispostas nos lados opostos dos respectivos eixos. Os acoplamentos  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  são identificados nos pontos de cruzamento entre linhas verticais e horizontais, traçadas a partir dos sinais de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente.

Os acoplamentos identificados foram então inseridos na Tabela 4.1. Em seguida, foram determinadas as correlações entre hidrogênios geminais (distantes por duas ligações,  $^2J_{HH}$ ) e vicinais (distantes por três ligações,  $^3J_{HH}$ ) [82], por meio da análise do espectro 2D obtido no experimento COSY, apresentado na Figura 4.4. Neste espectro, os dois eixos são relativos aos deslocamentos químicos de  $^1H$  e, portanto, a linha diagonal equivale à projeção de seu espectro 1D. Os acoplamentos  $^1H - ^1H$  podem ser identificados, de forma simétrica, em cada lado da diagonal.

Por fim, foram estabelecidas as correlações  $^1H - ^{13}C$  de longa distância, isto é, entre hidrogênios e carbonos que estão de duas a quatro ligações ( $^{2-4}J_{CH}$ ) de distância [82], por meio da análise do espectro 2D obtido no experimento HMBC (Figura 4.5). Neste experimento, também é possível estabelecer indiretamente as correlações entre carbonos tetrassubstituídos e hidrogênios próximos [82]. A partir da construção da Tabela 4.1 e de atribuições encontradas na literatura entre classes de compostos orgânicos e valores de deslocamentos químicos, foi possível propor uma estrutura química plausível para o TPU analisado.

No espectro de  $^1H$ , todos os sinais entre 1,56 ppm e 4,22 ppm podem ser atribuídos a hidrogênios acoplados a carbonos em grupos metileno: em 1,56 ppm, 1,62 ppm e 1,72 ppm, os hidrogênios estão em metileno internos, em 2,29 ppm, os hidrogênios estão acoplados em metileno vizinhos a grupos carbonila e em 4,03 ppm, 4,12 ppm e 4,22 ppm, estão acoplados a carbonos vizinhos a átomos de oxigênio. Ocorre acoplamento entre hidrogênios para os pares 1,56 ppm/2,29 ppm, 1,62 ppm/4,03 ppm e 1,72 ppm/4,12 ppm. O primeiro par é característico de poliésteres formados a partir de ácido adípico, enquanto o segundo e terceiro par são característicos de butano-1,4-diol (BDO) [83], presente tanto no poliálcool dos segmentos flexíveis quanto no extensor de cadeia dos segmentos rígidos. Assim, é plausível afirmar que os segmentos flexíveis do TPU analisado são constituídos pelo poliéster poli(adipato de butileno). Ainda no espectro de  $^1H$ , os dois dubletes em 7,08 ppm e 7,36 ppm podem ser atribuídos a hidrogênios acoplados a carbonos de grupos CH em anéis aromáticos. O sinal em 9,26 ppm pode ser atribuído a hidrogênios ligados a átomos de nitrogênio,

presentes nos grupos uretano. Observando os espectros de  $^{13}\text{C}$  e DEPT-135, é possível confirmar a estrutura do anel aromático pela presença dos dois grupos CH em 118,50 ppm e 128,52 ppm, e dos dois carbonos tetrassubstituídos em 135,29 ppm e 136,86 ppm (ausentes no espectro DEPT-135). Ainda, os sinais em 153,47 ppm e 172,30 ppm podem ser atribuídos a grupos carbonila, sendo o primeiro de grupos uretano e o segundo de grupos éster do poliálcool. Por fim, existe uma correlação de longo alcance entre os carbonos CH com os hidrogênios em metilenos a 3,80 ppm, cujo sinal é característico do metileno presente no 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) [83]. Para esse caso, seria esperada uma correlação direta em aproximadamente 39 ppm no espectro HSQC, porém, este sinal está superposto com o sinal do solvente. Desta forma, sugere-se que os segmentos rígidos do TPU analisado sejam formados por MDI/BDO.

Tabela 4.1: Correlações entre os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) observados nos espectros de NMR 1D e 2D.

$^{13}\text{C}$	DEPT-135	$\delta$ (ppm)		
		HSQC	COSY	HMBC
23,62	CH <sub>2</sub>	1,56	2,29	2,29
24,67	CH <sub>2</sub>	1,62	4,03	4,03
25,10	CH <sub>2</sub>	1,72	4,12	4,12
32,90	CH <sub>2</sub>	2,29	1,56	1,56
61,54	CH <sub>2</sub>	4,22	-	4,22
63,07	CH <sub>2</sub>	4,03	1,62	1,62
63,54	CH <sub>2</sub>	4,12	1,72	1,72
118,50	CH	7,36	7,08	7,08
				9,26
128,52	CH	7,08	7,36	3,80
135,29	-	-	-	3,80
136,86	-	-	-	7,08
				9,26
153,47	-	-	-	4,12
				1,56
				2,29
				4,03
				4,22
172,30	-	-	-	

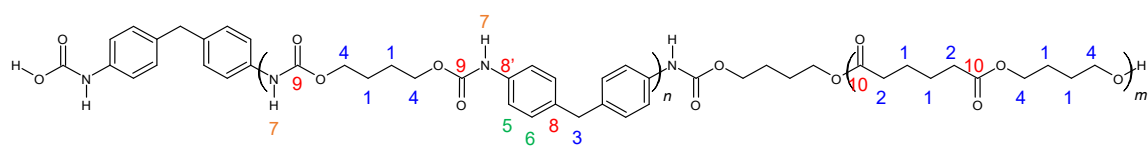
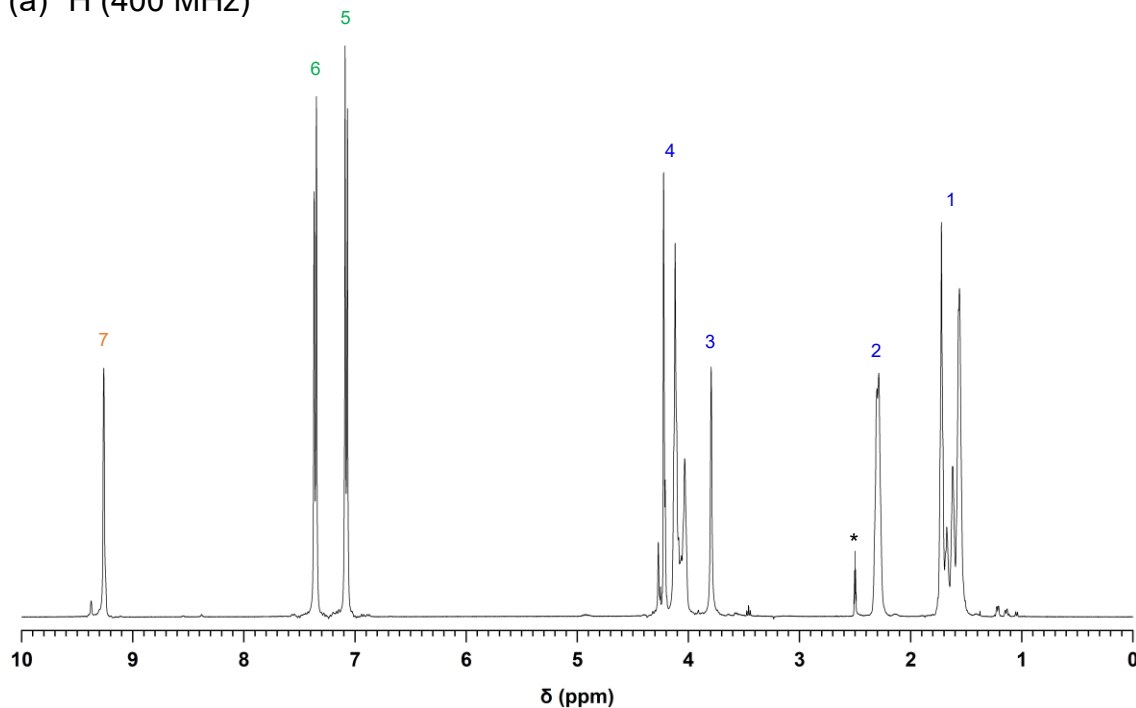
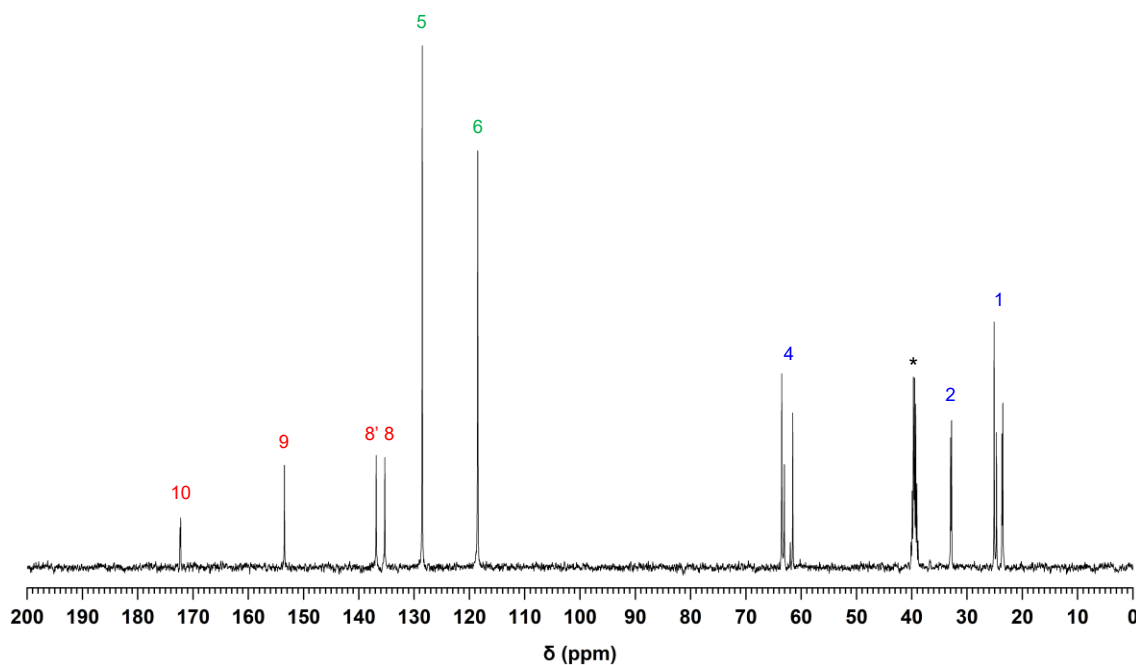
(a)  $^1\text{H}$  (400 MHz)(b)  $^{13}\text{C}$  (100 MHz)

Figura 4.1: Espectros de ressonância magnética nuclear de (a)  $^1\text{H}$  (400 MHz) e (b)  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) do TPU em  $\text{DMSO-}d_6$  a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (\*). A estrutura química proposta é apresentada junto aos espectros.

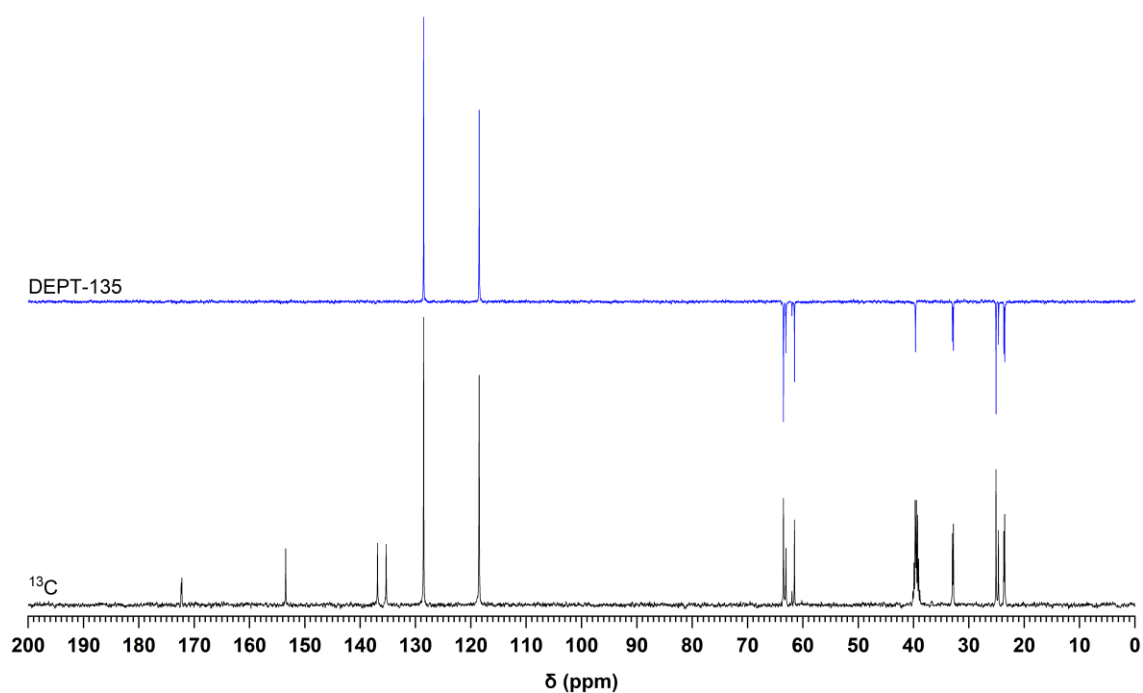


Figura 4.2: Espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e DEPT-135 do TPU em  $\text{DMSO-}d_6$  a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

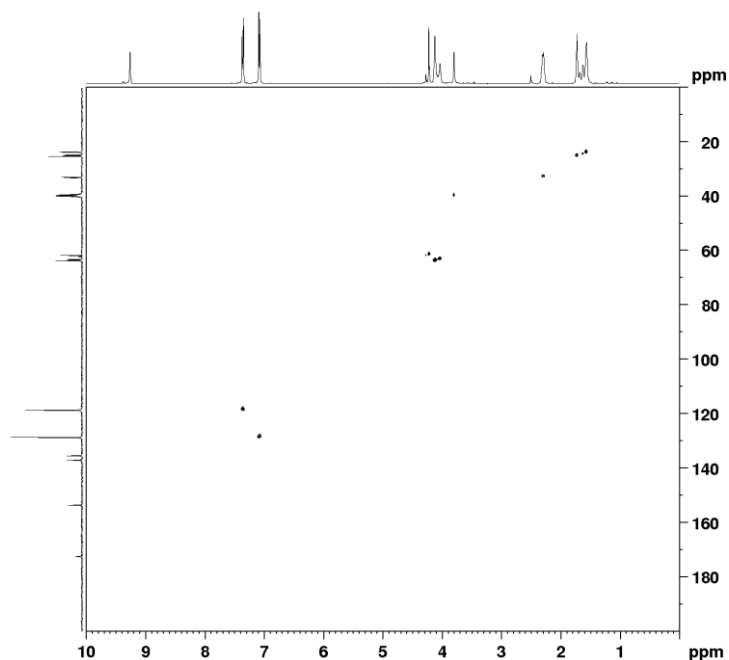


Figura 4.3: Espectro de ressonância magnética nuclear 2D  $^1\text{H}$  –  $^{13}\text{C}$  HSQC do TPU em  $\text{DMSO-}d_6$  a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

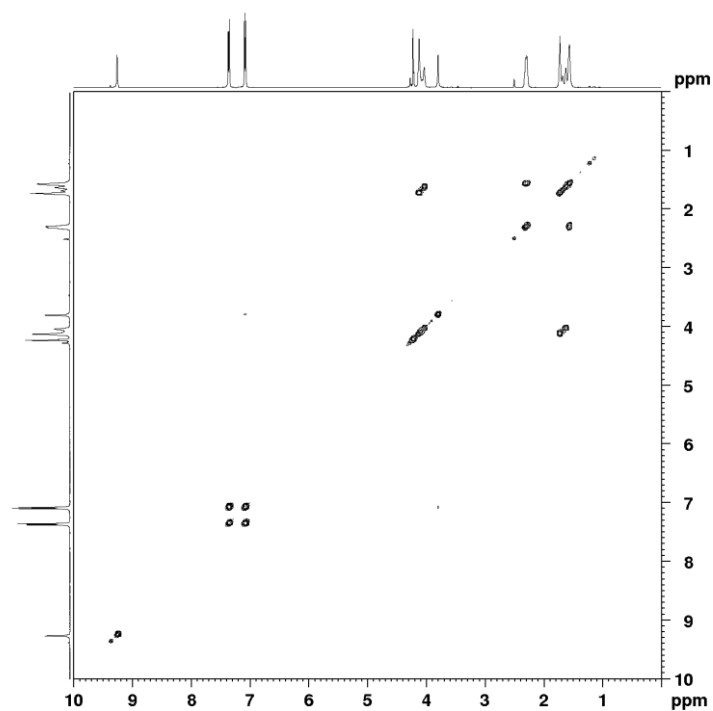


Figura 4.4: Espectro de ressonância magnética nuclear 2D  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  COSY do TPU em  $\text{DMSO-}d_6$  a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

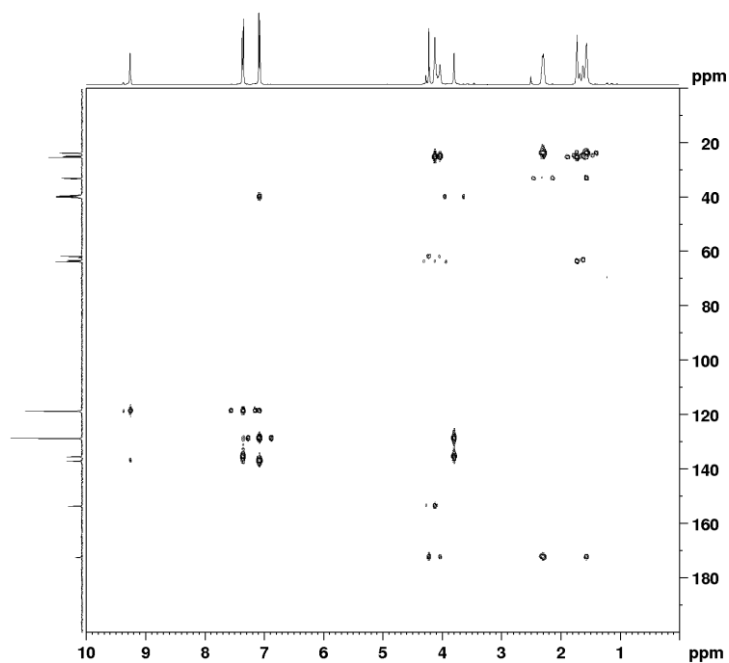


Figura 4.5: Espectro de ressonância magnética nuclear 2D  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  HMBC do TPU em  $\text{DMSO-}d_6$  a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na Figura 4.6 é apresentado um espectro de FTIR obtido a partir de filme de TPU produzido pelo método de *casting*. Um resumo das bandas de absorção identificadas e suas principais características pode ser visualizado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Bandas de absorção identificadas no espectro de FTIR do TPU.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Intensidade relativa	Grupo	Segmento de origem
3332	$\nu$ N-H associados	Média	Uretano	Rígido
2960	$\nu_{as}$ C-H	Média	Metileno	Rígido Flexível
2873	$\nu_s$ C-H	Fraca	Metileno	Rígido Flexível
1734	$\nu$ C=O livres	Forte	Uretano Éster	Rígido Flexível
1703	$\nu$ C=O associados	Forte	Uretano Éster	Rígido Flexível
1597	$\nu$ C=C	Média	Aromático	Rígido
1531	$\nu$ C-N + $\delta$ N-H	Forte	Uretano	Rígido
1414	$\delta$ CH <sub>2</sub>	Média	Metileno	Rígido Flexível
1311	$\nu$ C-O	Média	Éster	Flexível
1228	$\nu$ C-O	Forte	Éster	Flexível
1080	$\nu$ C-O	Média	Uretano Éster	Rígido Flexível
771	$\delta$ C-H	Fraca	Aromático	Rígido

$\nu$  – Estiramento ou deformação axial, assimétrico ( $\nu_{as}$ ) e simétrico ( $\nu_s$ )

$\delta$  – Dobramento ou deformação angular

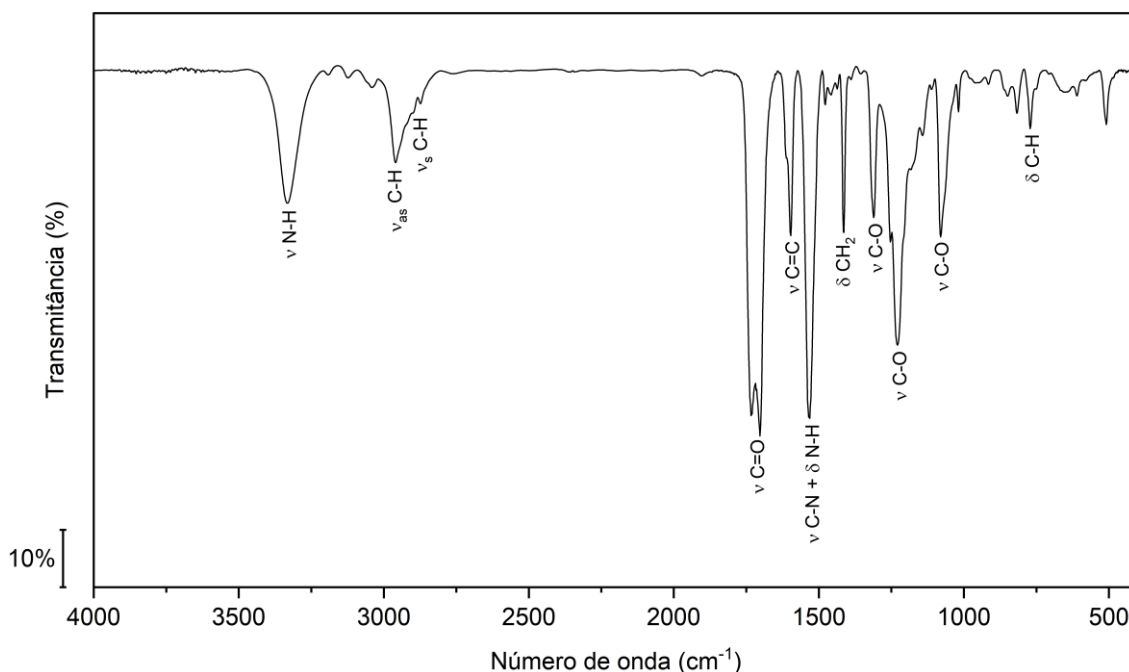


Figura 4.6: Espectro de FTIR do TPU entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Na região dos grupos funcionais ( $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ), a banda de absorção em  $3332\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento de ligações N-H em grupos uretano dos segmentos rígidos. A absorção nessa região indica que tais grupos estão associados a outras moléculas por ligações de hidrogênio [84,85]. A banda em  $2960\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento assimétrico de ligações C-H em grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ), presentes tanto nos segmentos rígidos quanto nos flexíveis. A banda sobreposta em  $2873\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento simétrico desses grupos [84,86]. A banda em  $1734\text{ cm}^{-1}$ , denominada como banda amida I, é referente ao estiramento de ligações C=O, presentes tanto nos segmentos rígidos (nos grupos uretano) quanto nos segmentos flexíveis (nos grupos éster). Essa banda de absorção indica grupos carbonila livres, enquanto a banda em  $1703\text{ cm}^{-1}$  indica grupos carbonila associados a outras moléculas por ligações de hidrogênio. A maior intensidade relativa da banda em  $1703\text{ cm}^{-1}$ , em relação à banda em  $1734\text{ cm}^{-1}$ , é característica da separação de fases do TPU, uma vez que a coesão dos domínios rígidos se deve a ligações de hidrogênio entre grupos uretano [84,85,87]. A banda em  $1597\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento de ligações C=C dos anéis aromáticos dos segmentos rígidos [84,88], originados do diisocianato MDI. A banda em  $1531\text{ cm}^{-1}$ , denominada como banda amida II, é

resultante da interação entre vibrações de estiramento de ligações C-N e de dobramento de ligações N-H em grupos uretano dos segmentos rígidos [88]. Na região de impressão digital (1500-500  $\text{cm}^{-1}$ ), a banda em 1414  $\text{cm}^{-1}$  é referente a vibrações de dobramento em grupos  $\text{CH}_2$  dos segmentos flexíveis [84,88]. As bandas de absorção em 1311  $\text{cm}^{-1}$  e 1228  $\text{cm}^{-1}$  são características de estiramento de ligações C-O em grupos éster dos segmentos flexíveis, enquanto a banda em 1080  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramentos de ligações C-O tanto em grupos éster (segmentos flexíveis) quanto em grupos uretano (segmentos rígidos) [88]. Finalmente, a banda de absorção em 771  $\text{cm}^{-1}$  é referente a vibrações de dobramento fora do plano de ligações C-H em anéis aromáticos [84,89] dos segmentos rígidos. Assim, o espectro obtido por FTIR é similar a outros encontrados na literatura [84,88,90] para TPU cujos segmentos são constituídos por MDI/BDO [84], corroborando os resultados obtidos por NMR.

#### 4.1.2 Análise da estabilidade térmica do TPU

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do TPU são apresentadas na Figura 4.7, sendo essas obtidas a partir de amostras extraídas (a) de *pellet* e (b) de corpo de prova moldado por injeção. Ao comparar as curvas obtidas, é possível afirmar que as amostras não apresentaram variações significativas em relação ao comportamento de decomposição térmica.

O TPU apresentou estabilidade térmica até aproximadamente 300 °C, onde iniciou-se o desvio do platô nas curvas de TG. Para a amostra extraída de *pellet* (Figura 4.7a), o início da decomposição térmica, cujo critério adotado neste trabalho foi a temperatura na qual ocorre 5% de perda de massa ( $T_{5\%}$ ), deu-se a 324 °C e a perda de massa total ( $\Delta m_T$ ) foi de 87%. Pela curva de DTG, pode-se observar que a decomposição do TPU ocorreu em duas etapas principais, a cerca de 356 e 414 °C. A primeira perda de massa é atribuída à decomposição dos segmentos rígidos, devido à menor estabilidade térmica dos grupos uretano causada pelas ligações C-NH, enquanto a segunda perda de massa é atribuída à decomposição dos segmentos flexíveis [91,92]. De modo análogo, para a

amostra extraída de corpo de prova moldado por injeção o início da decomposição térmica deu-se em  $T_{5\%} = 329\text{ °C}$  e a perda de massa total ( $\Delta m_T$ ) foi novamente de 87%. Pela curva de DTG, as duas etapas principais de decomposição ocorreram a cerca de 365 e 419 °C. Todos os dados obtidos estão resumidos na Tabela 4.3.

Para quantificar a perda de massa de cada etapa, foi realizada a deconvolução das curvas de DTG utilizando uma função lorentziana, cujos parâmetros estão listados no Apêndice B. Como apresentado na Figura 4.8a-b, a soma das curvas deconvoluídas (ajuste teórico) está em concordância com as curvas originais de DTG. Os valores das perdas de massa dos diferentes estágios da decomposição térmica do TPU são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.3: Valores obtidos em termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) para o TPU.

Amostra	TG			DTG	
	$T_{5\%}$	$\Delta m_T$	Resíduo a 700 °C	$T_1$	$T_2$
<i>Pellet</i>	324 °C	87%	10%	356 °C	414 °C
Moldado por injeção	329 °C	87%	10%	365 °C	419 °C

Tabela 4.4: Valores obtidos a partir da deconvolução das curvas de termogravimetria derivada (DTG) para o TPU.

Amostra	T (°C)		$\Delta m$ (%)	
	P1	P2	P1	P2
<i>Pellet</i>	355	418	49	37
Moldado por injeção	363	422	51	37

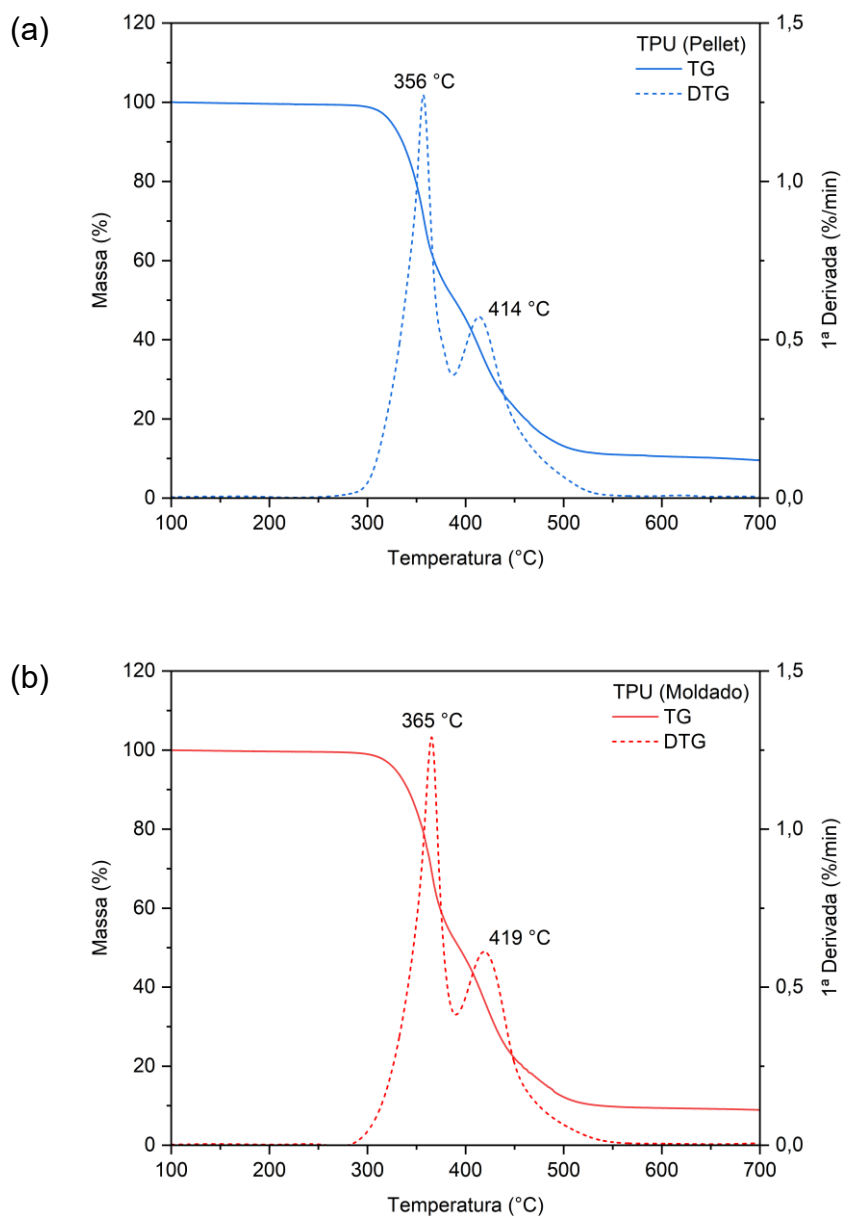


Figura 4.7: Curvas de termogravimetria (TG, linha sólida) e termogravimetria derivada (DTG, linha tracejada) para o TPU, obtidas a partir de amostras extraídas (a) de *pellet* e (b) de corpo de prova moldado por injeção.

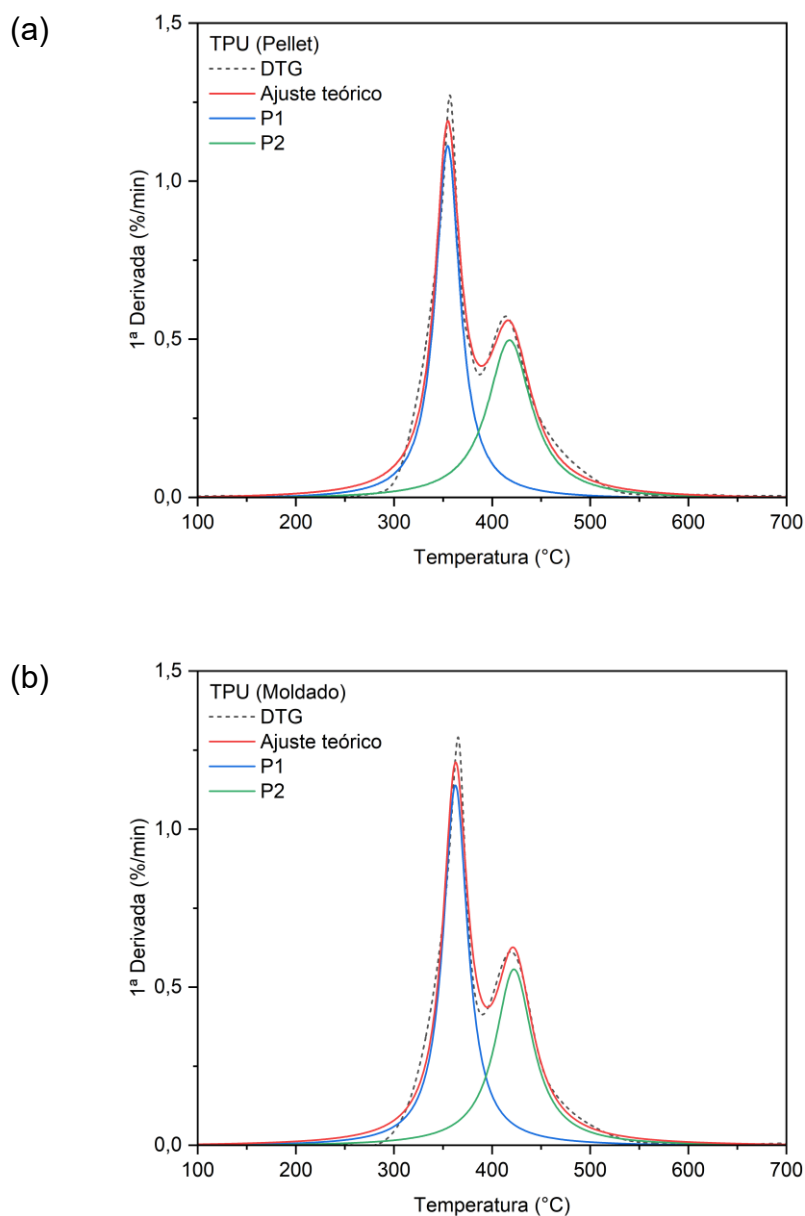


Figura 4.8: Deconvolução por função lorentziana das curvas de DTG (linha tracejada) para o TPU, obtidas a partir de amostras extraídas (a) de *pellet* e (b) de corpo de prova moldado por injeção.

#### 4.1.3 Transições térmicas do TPU e efeito da temperatura máxima do fundido

Na Figura 4.9 são apresentadas curvas obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o TPU entre  $-50\text{ °C}$  e  $230\text{ °C}$ , a  $10\text{ °C/min}$  e  $20\text{ °C/min}$ , obtidas a partir de *pellets*. De modo geral, o comportamento observado foi semelhante sob as duas taxas utilizadas, isto é, os mesmos

eventos térmicos ocorreram em valores próximos de temperatura, mas com maior intensidade a 20 °C/min.

De acordo com o fabricante do TPU utilizado neste trabalho, sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), obtida a 20 °C/min, é -7 °C [16]. Entretanto, não foi possível identificar essa transição térmica de modo preciso nas análises realizadas por DSC. Considerando que a  $T_g$  reportada seja relativa aos segmentos flexíveis, há a hipótese de que o elevado teor de segmentos rígidos do TPU utilizado, calculado em aproximadamente 69% (Apêndice C), diminuiu a intensidade dessa transição térmica, devido à restrição aos movimentos das cadeias causada pelos anéis aromáticos do diisocianato MDI [93]. Além disso, era esperado observar mais de uma  $T_g$ , uma vez que o TPU é constituído por segmentos de características físico-química muito distintas.

Nas curvas relativas ao primeiro aquecimento das amostras (Figura 4.9a), é possível notar um evento térmico entre 50 °C e 70 °C, que pode ser atribuído ao rompimento de domínios rígidos com ordem de curto alcance [94,95]. Ainda no primeiro aquecimento, são observados dois eventos endotérmicos em aproximadamente 180 °C e 205 °C, que estão associados à fusão cristalina dos segmentos rígidos de MDI/BDO. O primeiro evento, com pico em cerca de 180 °C, corresponde à fusão de domínios cristalinos com ordem de curto alcance, enquanto o segundo evento, com pico em cerca de 205 °C, corresponde à fusão de domínios cristalinos com ordem de longo alcance [35]. A informação referente ao segundo evento endotérmico está de acordo com o dado reportado pelo fabricante do TPU utilizado com relação à sua temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) [16]. Além disso, para o aquecimento a 10 °C/min, pode-se observar um terceiro evento endotérmico de menor magnitude em 220 °C. Tal evento está associado à fusão de segmentos rígidos reorganizados durante o aquecimento, o que poderia ser suprimido pela utilização de taxas de aquecimento maiores [42]. De fato, esse evento endotérmico em 220 °C não foi observado no aquecimento a 20 °C/min.

No resfriamento das amostras, cujas curvas são apresentadas na Figura 4.9b, o pico do evento exotérmico relativo à cristalização ( $T_c$ ) apresentou um

deslocamento de 8 °C entre as taxas utilizadas, sendo o pico em 177 °C para a taxa de 10 °C/min e 169 °C para a taxa de 20 °C/min.

Já nas curvas relativas ao segundo aquecimento das amostras (Figura 4.9c), é possível observar a supressão do evento térmico entre 50 °C e 70 °C e do pico de fusão em 180 °C. Pode-se inferir deste fato que o resfriamento sob taxas muito inferiores àsquelas aplicadas durante o processamento do material promove domínios rígidos mais ordenados e que, conseqüentemente, apresentam transições endotérmicas em temperaturas mais elevadas. De fato, os segmentos rígidos de MDI/BDO passaram a apresentar dois picos de fusão bem definidos em 206 °C e 221 °C, o que corrobora a hipótese da organização dos segmentos rígidos em domínios com diferentes graus de ordem.

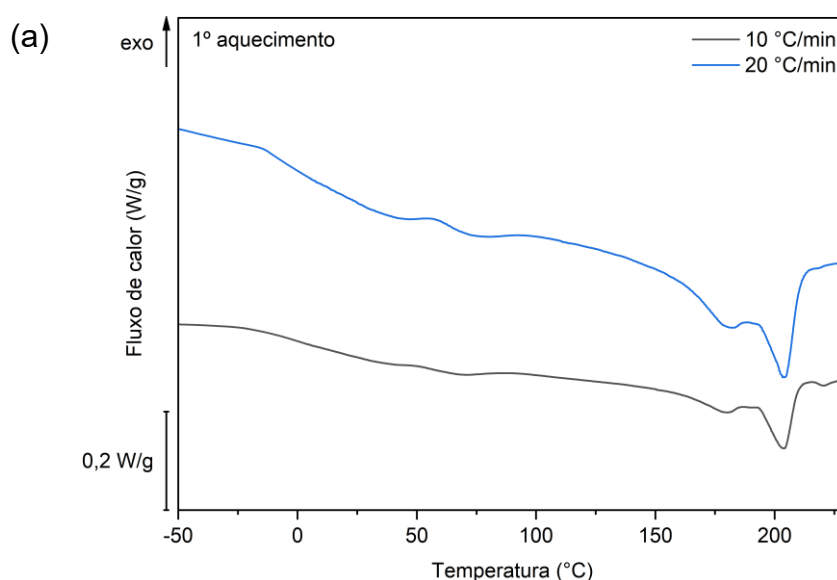


Figura 4.9: Curvas obtidas por DSC para o TPU (*pellets*) entre -50 °C e 230 °C, a 10 °C/min e 20 °C/min, sendo (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

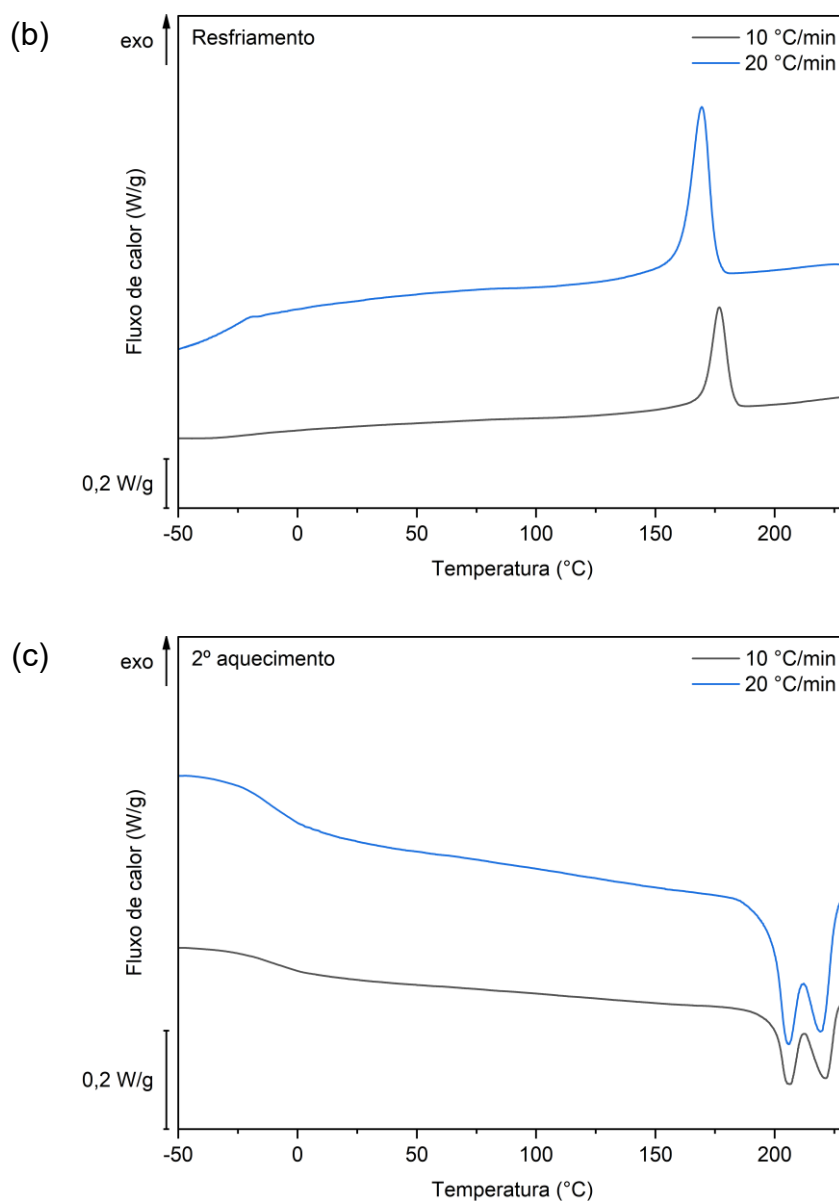


Figura 4.9 (cont.) Curvas obtidas por DSC para o TPU (*pellets*) entre  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sendo (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

Na Figura 4.10 e Figura 4.11 é demonstrado o efeito da temperatura máxima ( $T_{\text{máx}}$ ) estabelecida no primeiro aquecimento em DSC nos picos de cristalização durante o resfriamento e nos picos de fusão durante o segundo aquecimento do TPU, respectivamente, sob as taxas de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Um resumo dos resultados obtidos é apresentado na Tabela 4.5. No primeiro

aquecimento, após atingir  $T_{m\acute{a}x}$ , o TPU foi mantido por 3 min nessa temperatura, o que também pode ter influenciado nos resultados discutidos a seguir.

No resfriamento a 10 °C/min (Figura 4.10a), com o aumento de  $T_{m\acute{a}x}$ , a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) foi deslocada para valores menores, chegando a ocorrer uma diferença de 62 °C entre a menor e a maior  $T_{m\acute{a}x}$  utilizada. Além disso, a curva obtida em  $T_{m\acute{a}x} = 240$  °C apresentou um comportamento singular, com um pico principal largo em 146 °C e um pico secundário em 117 °C. Já no resfriamento a 20 °C/min (Figura 4.10b), a diferença entre a  $T_c$  para a menor e a maior  $T_{m\acute{a}x}$  utilizada foi de 58 °C, com picos de maior intensidade em comparação aos obtidos a 10 °C/min. Além disso, a curva obtida em  $T_{m\acute{a}x} = 240$  °C passou a apresentar um pico principal e estreito em 111 °C, similar ao ocorrido com as maiores  $T_{m\acute{a}x}$  utilizadas, e um pico secundário e largo em 138 °C. Esse resultado reforça que, de fato, a taxa de resfriamento tem influência na organização dos domínios cristalinos do TPU.

Como discutido anteriormente, no primeiro aquecimento do TPU (Figura 4.9a) foram observados eventos relacionados à fusão de domínios cristalinos, com picos em 180 °C, 205 °C e 220 °C. No segundo aquecimento a 10 °C/min (Figura 4.11a), o evento em 180 °C, relacionado à fusão de domínios cristalinos menos organizados, foi totalmente suprimido para  $T_{m\acute{a}x} = 230$  °C e 240 °C, mas ainda pode ser observado para  $T_{m\acute{a}x} = 250$  °C e 260 °C. O evento em 205 °C, relacionado à fusão de domínios cristalinos mais organizados, ocorreu para todas  $T_{m\acute{a}x}$  utilizadas, mas com diferentes intensidades em cada caso. Ainda, o evento em 220 °C, outrora associado à fusão de segmentos rígidos reorganizados durante o aquecimento, também ocorreu para todas  $T_{m\acute{a}x}$  utilizadas, mas com maior intensidade para  $T_{m\acute{a}x} = 230$  °C e 240 °C e menor intensidade para  $T_{m\acute{a}x} = 250$  °C e 260 °C. Já no segundo aquecimento a 20 °C/min (Figura 4.11b), o evento em 180 °C ocorreu para todas as temperaturas, com exceção de  $T_{m\acute{a}x} = 230$  °C. O evento em 205 °C ocorreu para todas  $T_{m\acute{a}x}$  utilizadas, com diferentes intensidades. Já o evento em 220 °C pode ser claramente observado para  $T_{m\acute{a}x} = 230$  °C e 240 °C, mas foi quase suprimido para  $T_{m\acute{a}x} = 250$  °C e 260 °C.

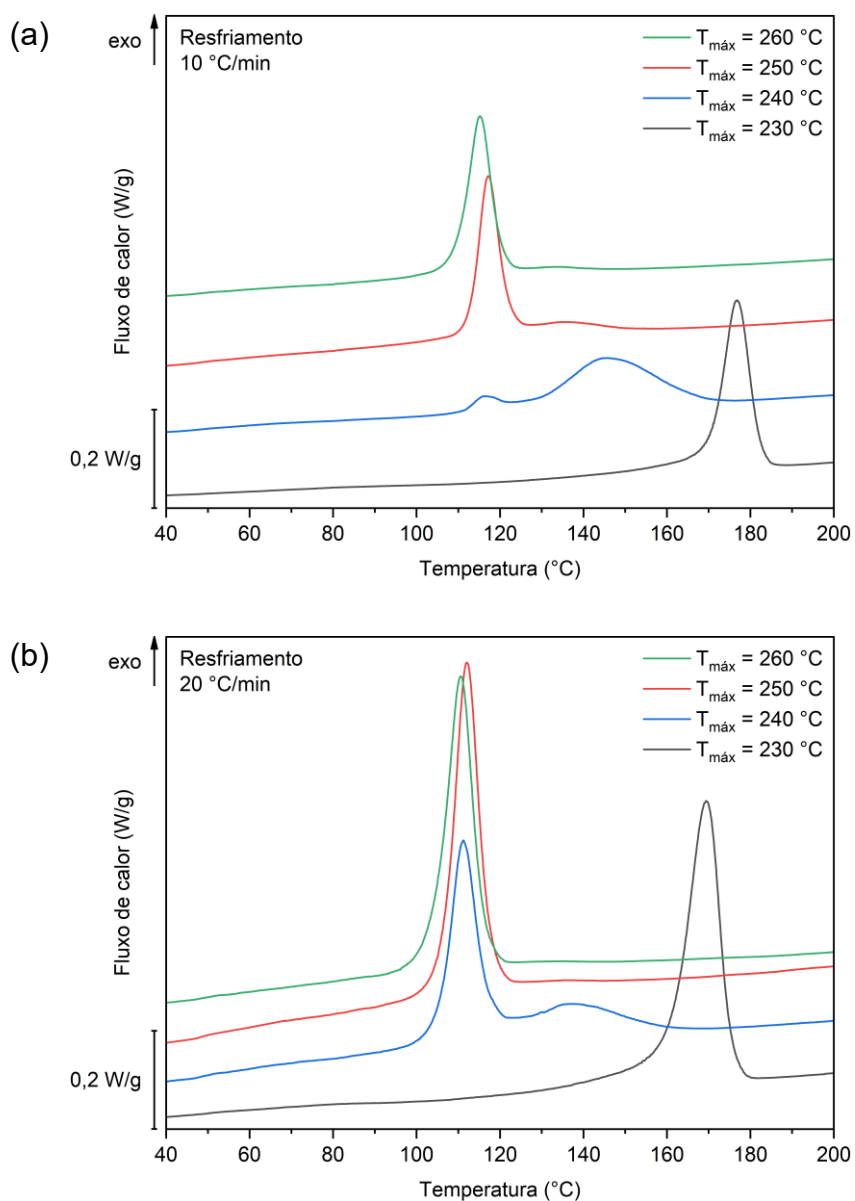


Figura 4.10: Efeito da temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) estabelecida em DSC no pico de cristalização do TPU durante o resfriamento. Curvas de DSC obtidas a (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

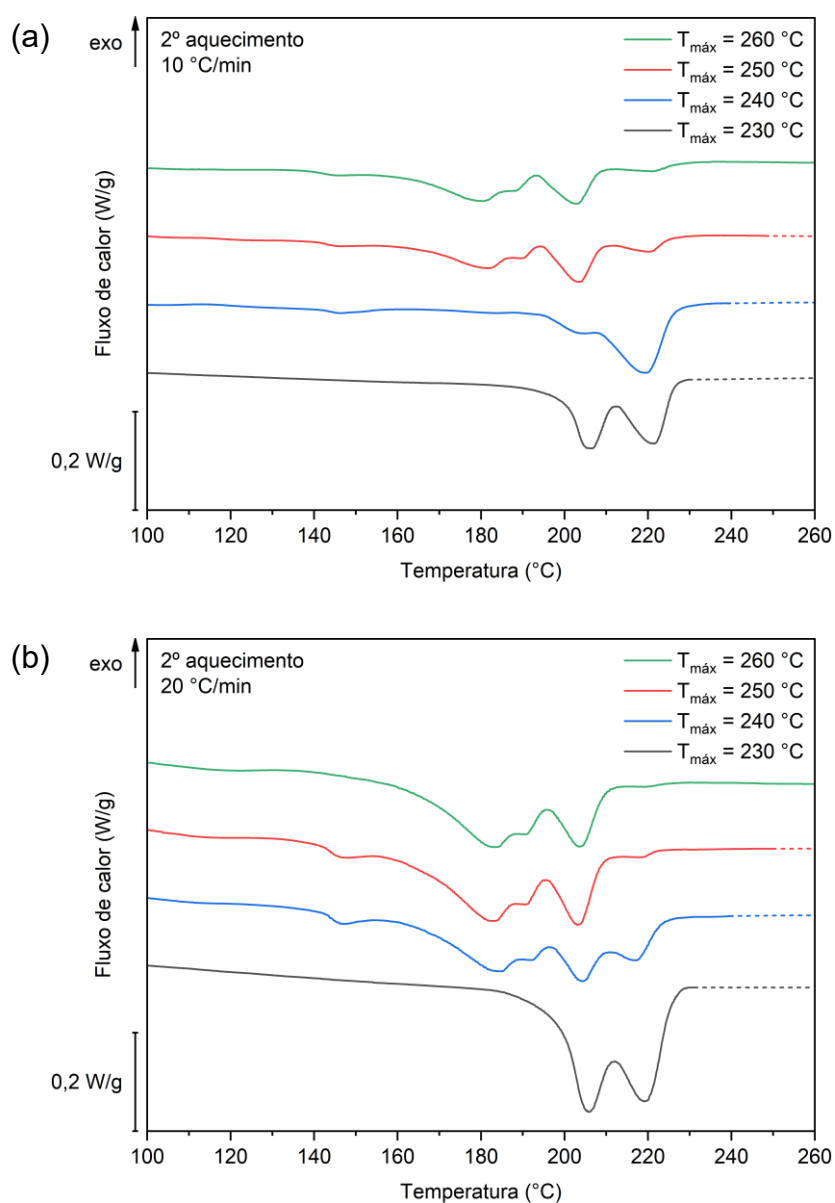


Figura 4.11: Efeito da temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) estabelecida em DSC nos picos de fusão do TPU durante o segundo aquecimento. Curvas obtidas a (a) 10 °C/min e (b) 20 °C/min. As linhas tracejadas são extrapolações do comportamento das curvas. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

Tabela 4.5: Valores das temperaturas dos picos de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ) do segundo aquecimento, obtidos em DSC para o TPU a 10 °C/min e 20 °C/min.

$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	10 °C/min		20 °C/min		
	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	
<b>230</b>	177	206	169	206	
		221		219	
<b>240</b>	146	205	138	184	
		117		219	204
					217
<b>250</b>	117	181	112	183	
		203		203	
		220		218	
<b>260</b>	115	180	111	183	
		203		204	
		221		221	

A partir das características observadas, pode-se estabelecer algumas hipóteses sobre o efeito da  $T_{m\acute{a}x}$  na organização dos segmentos rígidos do TPU. É notório que entre 230 °C e 250 °C ocorre algum tipo de transição de fase, que leva à desordem do sistema polimérico como um todo. Isso porque, quando aquecido até 230 °C, o TPU apresenta dois picos de fusão nítidos, atribuídos a dois tipos de cristalitos já muito discutidos na literatura [41,42,44,96]: o tipo I, menos ordenado, e o tipo II, mais ordenado. Já quando aquecido até 250 °C, essa característica é perdida e múltiplos picos de fusão são formados. Assim como observado em outros polímeros semicristalinos [97], durante o aquecimento do TPU, processos de fusão, recristalização e reorganização podem competir entre si. Quando parte dos domínios cristalinos são fundidos, parte das cadeias ainda pode apresentar certa ordem local, o que promove a recristalização do fundido [98]. Assim, quanto maior o aporte térmico devido ao aumento de  $T_{m\acute{a}x}$ , menor será essa ordem e menor será a fração de material que participa dos processos de recristalização e reorganização. Logo, com o aumento de  $T_{m\acute{a}x}$ , a  $T_c$  é deslocada para valores menores. Assim, pode-se

concluir que a  $T_{\text{máx}}$  tem influência nos processos de nucleação e crescimento dos cristalitos de TPU, interferindo no tamanho crítico de núcleo para início do crescimento. No segundo aquecimento do TPU, essa influência na formação, crescimento e organização dos domínios cristalinos é observada na crescente desordem dos picos de fusão. Para corroborar tal hipótese, na Figura 4.12 é exibida a fotografia de duas amostras de TPU moldadas por injeção, cujas temperaturas máximas estabelecidas em processamento foram 230 °C e 250 °C. Assim, quando processado na temperatura recomendada (230 °C), o TPU fica opaco, devido à separação de fases e ao crescimento dos domínios cristalinos. Quando processado a 250 °C, o TPU fica translúcido, pois não ocorre separação de fases e/ou formação de domínios cristalinos em tamanho significativo para afetar a transmitância óptica da amostra.

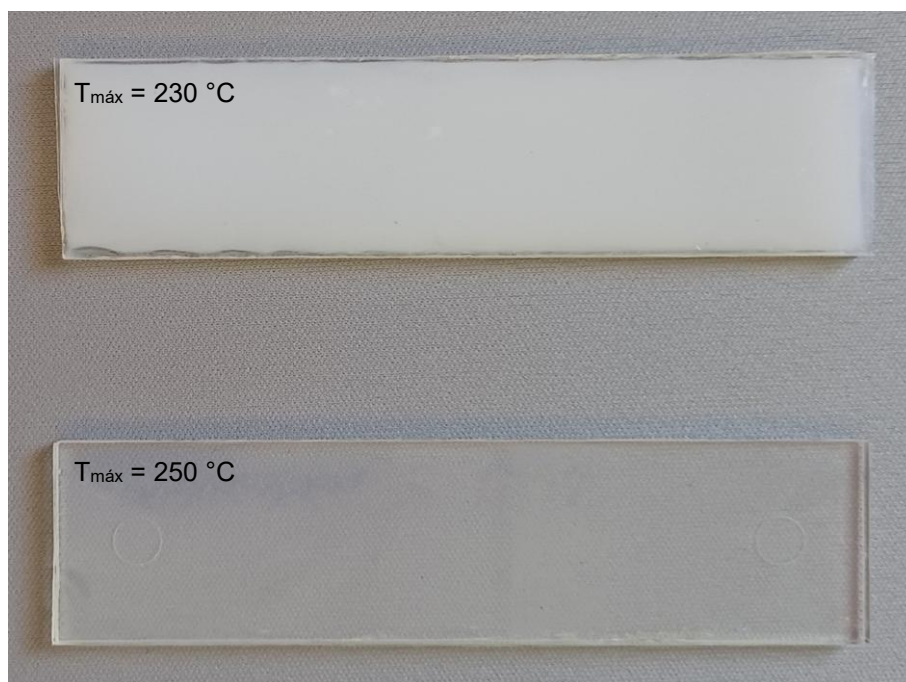


Figura 4.12: Aspecto visual de corpos de prova de TPU, cujas temperaturas máximas estabelecidas em processamento (moldagem por injeção) foram 230 °C e 250 °C.

Na Figura 4.13 são apresentadas curvas obtidas por DSC para o TPU entre -50 °C e 230 °C, a 20 °C/min, de amostras extraídas de corpos de prova moldados por injeção, para investigar o efeito do tratamento térmico pós-

moldagem (110 °C por 20 h) e o efeito do tempo (quatro semanas em temperatura ambiente) nas transições térmicas do TPU. Para todas as amostras analisadas, a única diferença evidente foi, durante o primeiro aquecimento (Figura 4.13a), a presença de um evento endotérmico próximo a 120 °C para a amostra submetida a tratamento térmico pós-moldagem.

Embora as curvas de DSC das amostras extraídas de corpos de prova moldados por injeção não apresentem diferenças significativas entre si, é possível estabelecer algumas comparações com as curvas de DSC obtidas a partir de *pellets* de TPU, para  $T_{máx} = 230$  °C. Enquanto para esse caso foram observados dois picos associados à fusão cristalina dos segmentos rígidos de MDI/BDO em 180 °C e 205 °C, para as amostras extraídas de corpos de prova moldados por injeção esses picos foram deslocados para 202 °C e 217 °C. Além disso, no segundo aquecimento das amostras obtidas a partir de *pellets*, os picos de fusão dos segmentos rígidos de MDI/BDO foram deslocados para 206 °C e 221 °C, tornando-se dois picos semelhantes e bem definidos. Já para as amostras extraídas de corpos de prova moldados por injeção, os dois picos de fusão foram mantidos em 205 °C e 217 °C, com o primeiro pico passando a ser de maior intensidade que o segundo. Portanto, não apenas o histórico térmico, mas também o processamento do TPU tem forte influência na organização de seus domínios cristalinos, o que sugere que a morfologia de fases do TPU é metaestável.

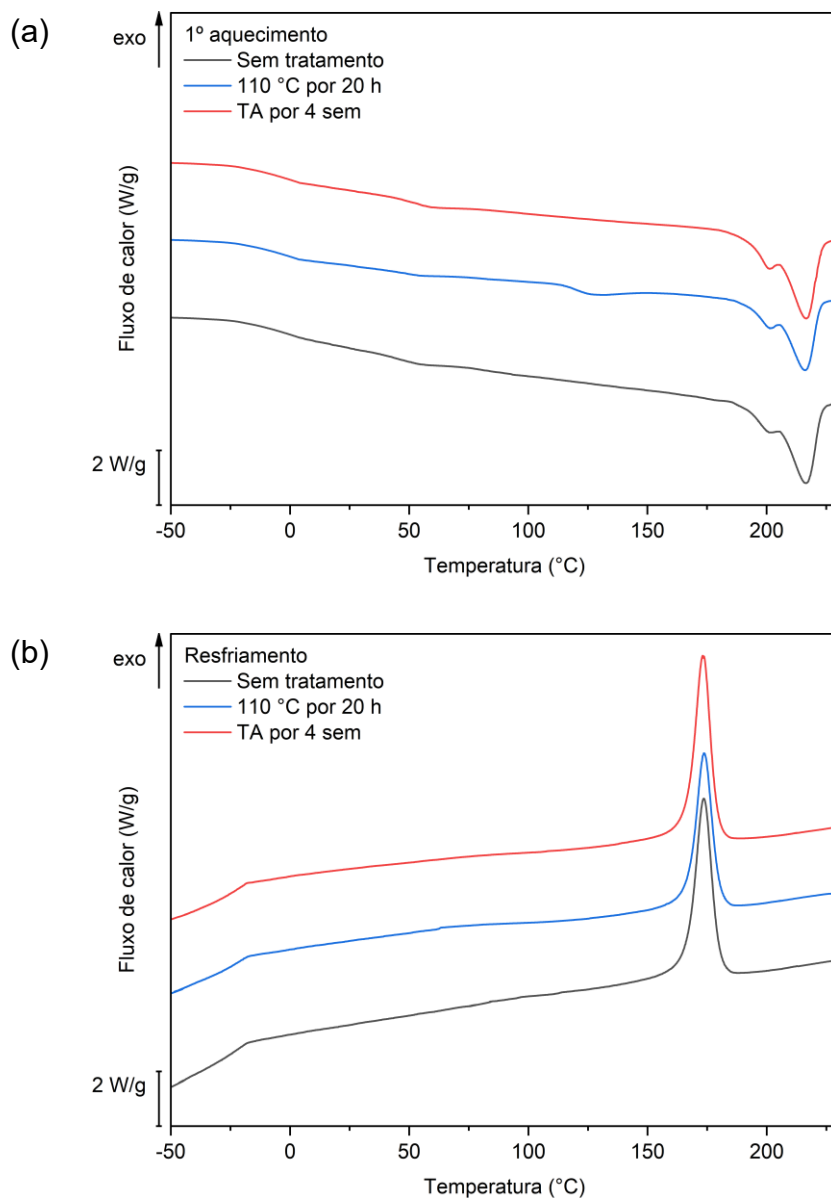


Figura 4.13: Curvas obtidas por DSC para o TPU (moldado por injeção) entre -50 °C e 230 °C, a 20 °C/min, sendo (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

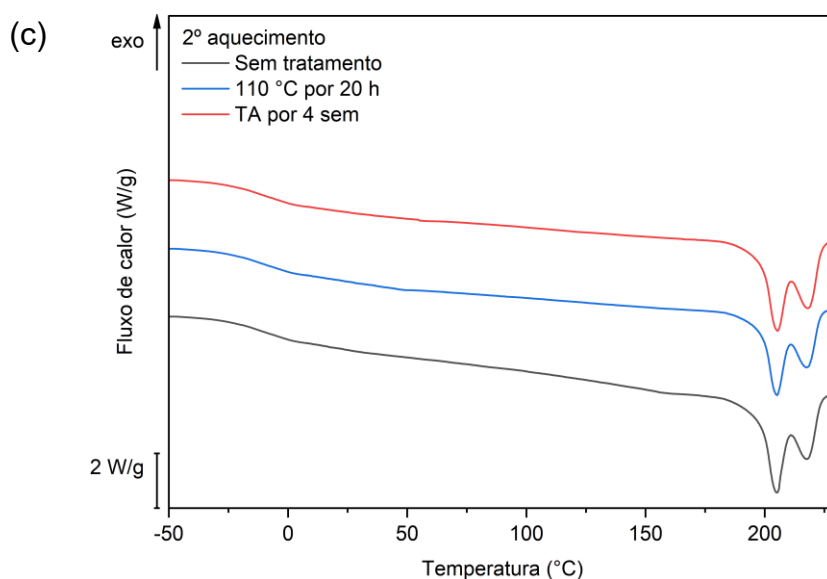


Figura 4.13 (cont.): Curvas obtidas por DSC para o TPU (moldado por injeção) entre  $-50\text{ °C}$  e  $230\text{ °C}$ , a  $20\text{ °C/min}$ , sendo (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

Como discutido anteriormente, é possível que o elevado teor de segmentos rígidos do TPU utilizado diminua a intensidade de suas transições vítreas, dificultando a detecção por DSC. Para investigar tal hipótese, foi então realizada a análise dinâmico-mecânica (DMA) do TPU em amostra moldada por injeção. Na Figura 4.14 são apresentadas as curvas obtidas do módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e fator de perda ( $\tan \delta$ ) entre  $-100\text{ °C}$  e  $180\text{ °C}$  a  $3\text{ °C/min}$ , frequência de  $1\text{ Hz}$  e amplitude de deformação de  $0,1\%$ .

Na curva de  $E'$ , a  $T_g$  (definida aqui como a temperatura na qual as linhas tracejadas tangentes a essa curva se intersectam [99]) foi obtida em aproximadamente  $-6\text{ °C}$ , o que está de acordo com os dados reportados pelo fabricante [16], podendo ser atribuída aos segmentos flexíveis. Nas curvas de  $E''$  e  $\tan \delta$ , a transição observada próxima a  $-77\text{ °C}$  pode ser relacionada a uma relaxação secundária (transição  $\beta$ ) causada por movimentos de grupos éster dos segmentos flexíveis [93,94].

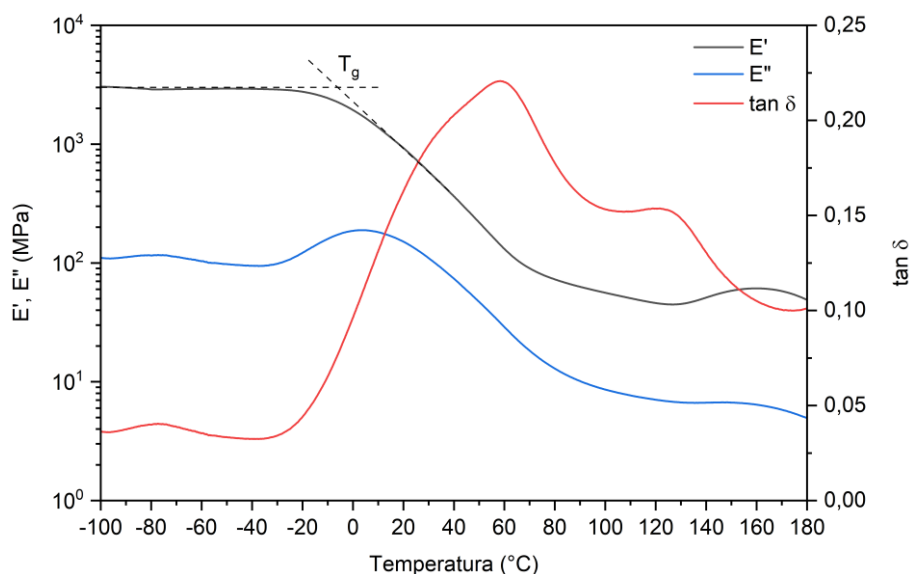


Figura 4.14: Módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e fator de perda ( $\tan \delta$ ) para o TPU entre  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , frequência de  $1\text{ Hz}$  e amplitude de deformação de  $0,1\%$ .

Para analisar a curva bimodal de  $\tan \delta$ , foi realizada sua deconvolução utilizando uma função gaussiana, cujos parâmetros estão listados no Apêndice D. O resultado obtido, comparado ao dado experimental, é apresentado na Figura 4.15. O primeiro pico da curva bimodal de  $\tan \delta$  foi separado em um pico secundário em  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  (P1) e um pico principal em  $57\text{ }^{\circ}\text{C}$  (P2), que podem ser atribuídos a relaxações de domínios rígidos com diferentes graus de ordenamento de curto alcance. O segundo pico da curva bimodal, com máximo em  $119\text{ }^{\circ}\text{C}$  (P3), pode ser atribuído à transição vítrea da fase rígida. As transições térmicas do TPU são consideravelmente influenciadas pelo histórico de processamento do material, uma vez que este afeta o grau de separação das fases rígida e flexível. Como as amostras avaliadas por DMA foram produzidas por moldagem por injeção, é coerente afirmar que as elevadas taxas de resfriamento do processamento contribuíram para a separação de fases do TPU e, conseqüentemente, nas diferentes etapas de transição vítrea.

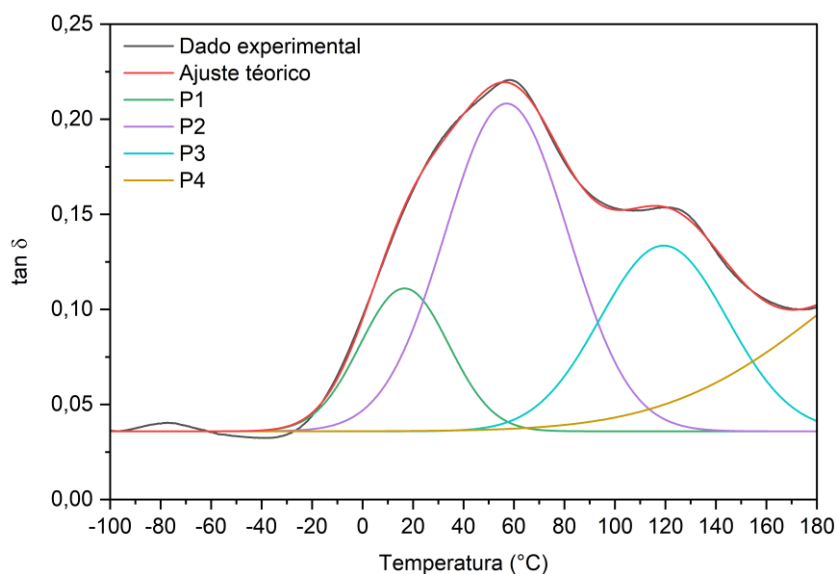


Figura 4.15: Deconvolução por função gaussiana da curva de  $\tan \delta$  para o TPU entre  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 4.1.4 Comportamento reológico do TPU em regime oscilatório

O comportamento reológico do TPU na temperatura máxima estabelecida durante o processamento por moldagem por injeção ( $T_{\text{máx}} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) foi investigado por reometria de placas paralelas em regime oscilatório de baixa amplitude. Na Figura 4.16 são apresentados os gráficos dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da amplitude de deformação ( $\gamma$ ), considerando uma frequência angular ( $\omega$ ) de  $6,28\text{ rad/s}$  ( $1\text{ Hz}$ ), para determinação do regime de viscoelasticidade linear nessas condições. De acordo com os resultados obtidos, uma amplitude de deformação de 1% foi escolhida para realização dos ensaios subsequentes.

Na Figura 4.17 são apresentados os gráficos de  $G'$  e  $G''$  em função de  $\omega$  para o TPU a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . É possível notar que há um ponto de interseção ( $G' = G''$ ) nítido em  $\omega = 33\text{ rad/s}$ , indicando o início de uma transição de fases, como um possível ponto de gel reversível, causado pelo aumento da interação entre os segmentos rígidos.

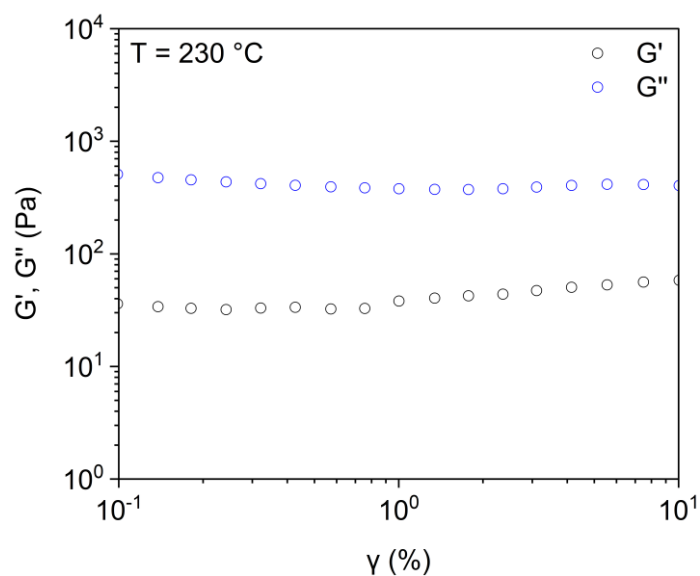


Figura 4.16: Módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da amplitude de deformação ( $\gamma$ ) para o TPU a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com frequência angular ( $\omega$ ) de  $6,28\text{ rad/s}$  ( $1\text{ Hz}$ ).

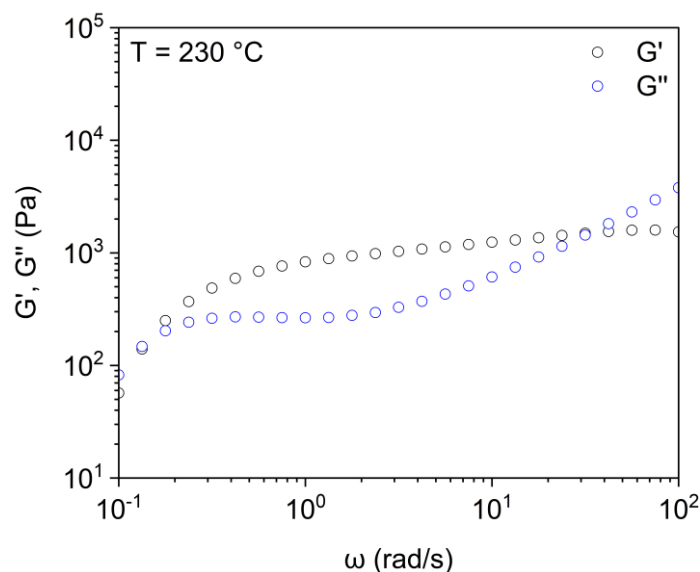


Figura 4.17: Módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ) para o TPU a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O ponto de interseção ( $G' = G''$ ) ocorreu em  $\omega = 33\text{ rad/s}$ .

Para investigar a estabilidade térmica do TPU e possíveis alterações microestruturais sob fluxo, foram realizados ensaios reológicos de varredura de tempo (*time sweep*) a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na Figura 4.18, são apresentados os gráficos de

$G'$  e  $G''$  em função do tempo, para uma amplitude de deformação de 1% e frequência angular de 6,28 rad/s (1 Hz). É possível observar que  $G'$  aumentou continuamente durante o tempo estabelecido, permanecendo menor que  $G''$  até  $t = 432$  s. De acordo com Cossar, Nichetti e Grizzuti [100], o comportamento observado caracteriza uma transição sol-gel reversível, devido à formação e crescimento de agregados cristalinos dos segmentos rígidos do TPU. O ponto crítico de gel ocorre quando esses agregados se tornam suficientemente interconectados, gerando um gel relativamente rígido.

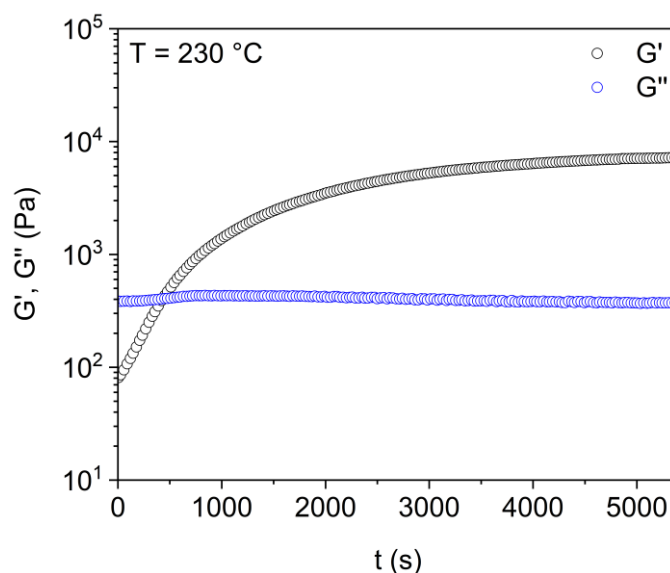


Figura 4.18: Módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função do tempo ( $t$ ) para o TPU a 230 °C. O ponto de interseção ( $G' = G''$ ) ocorreu em  $t = 432$  s.

Após a obtenção do resultado apresentado na Figura 4.18, a reversibilidade do fenômeno observado foi analisada por meio de um ensaio reológico combinado (isto é, em regime oscilatório e permanente). Na Figura 4.19 são apresentados os gráficos de  $G'$  e  $G''$  em função do tempo para tal ensaio. É possível observar que o ponto de interseção ( $G' = G''$ ) ocorre em todas as etapas de varredura de tempo, o que indica a reversibilidade da formação do ponto crítico de gel. Porém, tal reversibilidade pode ser considerada parcial pois, mesmo com a ocorrência do ponto de interseção em todas as etapas, tanto  $G'$  quanto  $G''$  apresentaram aumento em seus valores iniciais. Além disso, o ponto

de interseção foi deslocado para tempos maiores conforme a etapa de varredura de tempo foi repetida, sendo  $t = 440$  s na primeira etapa,  $t = 597$  s na segunda etapa (1697 s no tempo total de ensaio) e  $t = 619$  s na terceira etapa (2819 s no tempo total de ensaio). Com esse resultado, é coerente afirmar que certo grau de ligação entre os agregados cristalinos do TPU foi mantido e que a reversibilidade do ponto crítico de gel foi apenas parcial.

Na Figura 4.20 são apresentados os gráficos de  $G'$  e  $G''$  em função do tempo para o mesmo tipo de ensaio reológico combinado, mas considerando um tempo maior (4000 s) em cada etapa de varredura de tempo. Neste caso, os resultados obtidos são diferentes dos apresentados anteriormente, uma vez que não se observou mais o ponto de interseção ( $G' = G''$ ) a partir da segunda etapa de varredura de tempo. Assim, pode-se concluir que a exposição do TPU por mais tempo a uma temperatura elevada como a de processamento e à deformação promovem sua degradação térmica e, possivelmente, a formação de um gel insolúvel. De acordo com Delebecq et al. [92], grupos isocianato livres reagem tanto com produtos formados na decomposição do TPU quanto com grupos uretano e ureia, gerando géis insolúveis formados por ligações cruzadas dos tipos alofanato e biureto, respectivamente.

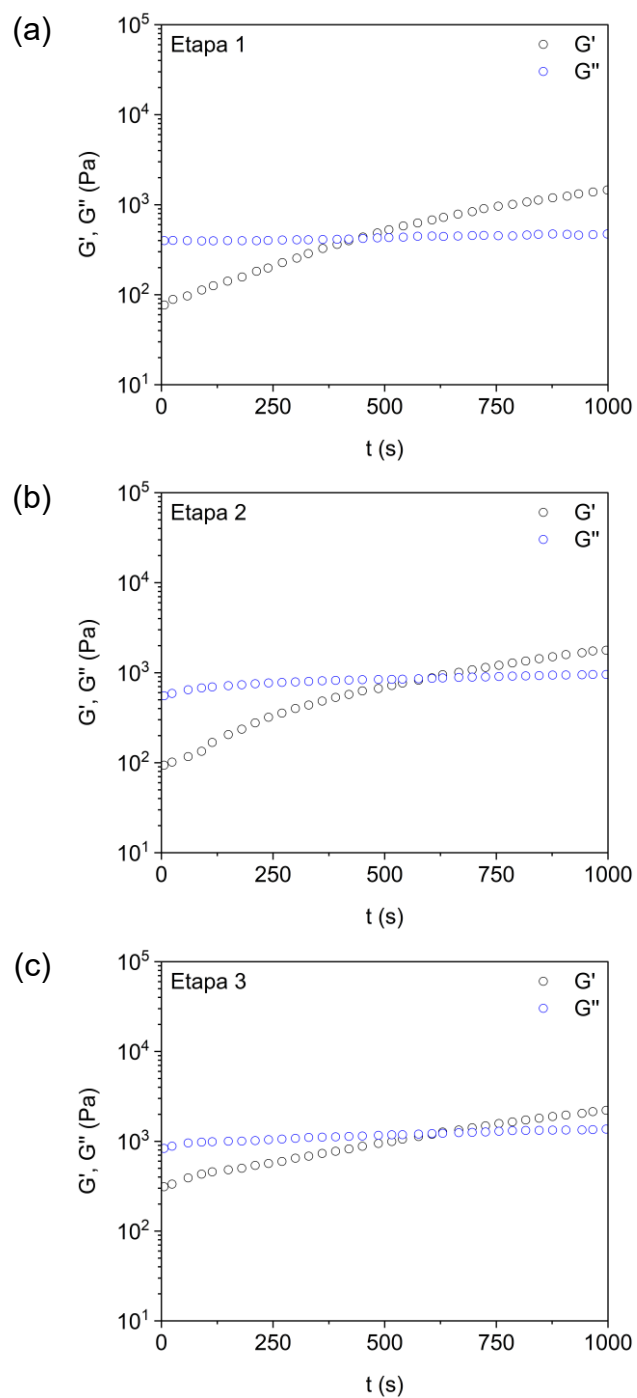


Figura 4.19: Gráficos dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função do tempo ( $t$ ) para o TPU, obtidos em ensaios consecutivos de varredura de tempo até 1000 s a 230 °C. Após as etapas 1 e 2, a amostra foi submetida por 100 s a uma taxa de cisalhamento constante ( $1 \text{ s}^{-1}$ ). O ponto de interseção ( $G' = G''$ ) ocorreu em (a)  $t = 440$  s, (b)  $t = 597$  s (1697 s no tempo total) e (c)  $t = 619$  s (2819 s no tempo total).

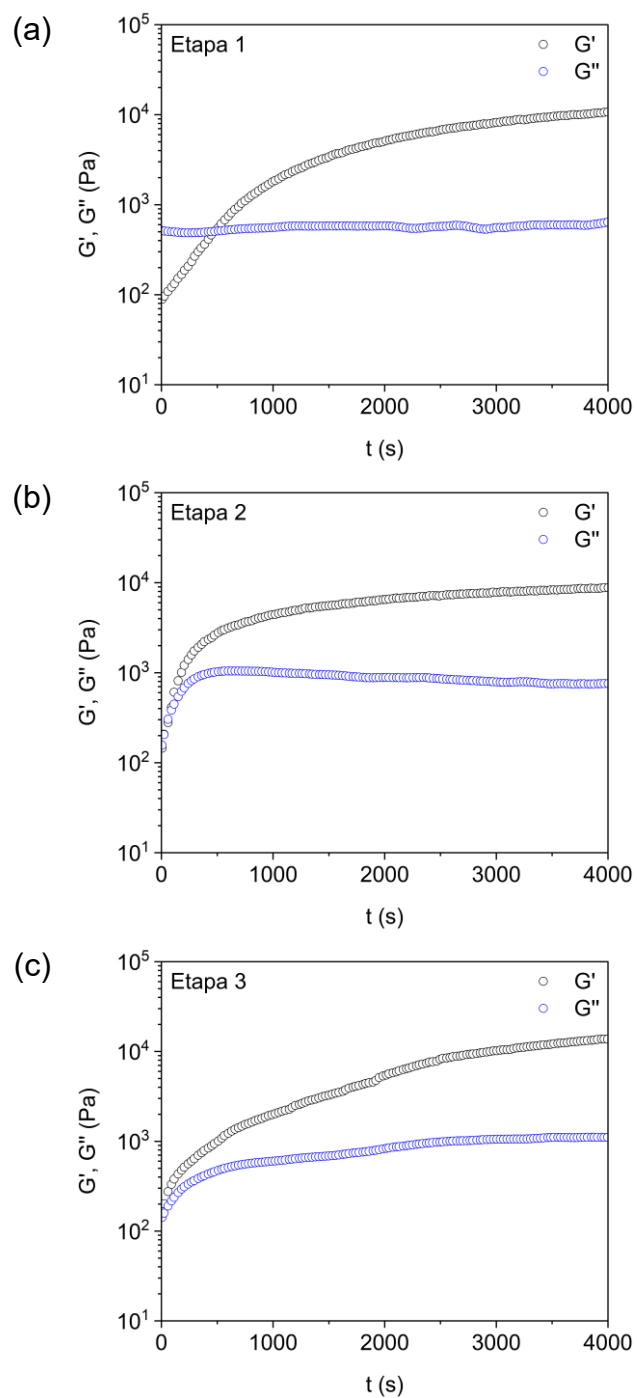


Figura 4.20: Gráficos dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função do tempo para o TPU, obtidos em ensaios consecutivos de varredura de tempo até 4000 s a 230 °C. Após as etapas 1 e 2, a amostra foi submetida por 100 s a uma taxa de cisalhamento constante ( $1 \text{ s}^{-1}$ ). O ponto de interseção ( $G' = G''$ ) ocorreu apenas em (a),  $t =$  em 477 s.

#### 4.1.5 Efeito do tratamento térmico pós-moldagem nas propriedades mecânicas em tração do TPU

Na Figura 4.21 são apresentadas curvas de tensão-deformação para o TPU em ensaio de tração, obtidas a partir de amostras sem tratamento térmico pós-moldagem, após tratamento térmico (110 °C por 20 h) e após envelhecimento em temperatura ambiente por 4 semanas. As curvas para todas as réplicas analisadas encontram-se no Apêndice E. As curvas de tração da Figura 4.21 são típicas de um TPU de elevada dureza (55 – 75 Shore D) [36], com uma região inicial de deformação elástica, seguida pelo escoamento do material e por uma região final de deformação plástica, com elevado alongamento até a ruptura do corpo de prova. Ao observar o comportamento geral das curvas, é possível afirmar que as amostras sem tratamento pós-moldagem e após envelhecimento em temperatura ambiente apresentaram um ponto de escoamento mais nítido do que as amostras termicamente tratadas, cuja transição entre regiões foi mais gradual. De acordo com Grady e Cooper [101], a presença de um ponto de escoamento em elastômeros termoplásticos geralmente indica a presença de uma fase rígida contínua.

Na Figura 4.22 são apresentados os valores médios obtidos para as propriedades tensão de escoamento, resistência à tração e deformação na ruptura, para todas as amostras analisadas. Ao realizar uma análise de variância (ANOVA), considerando um nível de significância de 0,05, foi observada uma diferença estatisticamente significativa ( $p = 0,0001$ ) nos valores de tensão de escoamento entre os grupos analisados, com um aumento de 4% entre as amostras sem tratamento pós-moldagem e as amostras termicamente tratadas. Já para os valores de resistência à tração e deformação na ruptura, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre os grupos analisados ( $p = 0,18$  e  $p = 0,06$ , respectivamente).

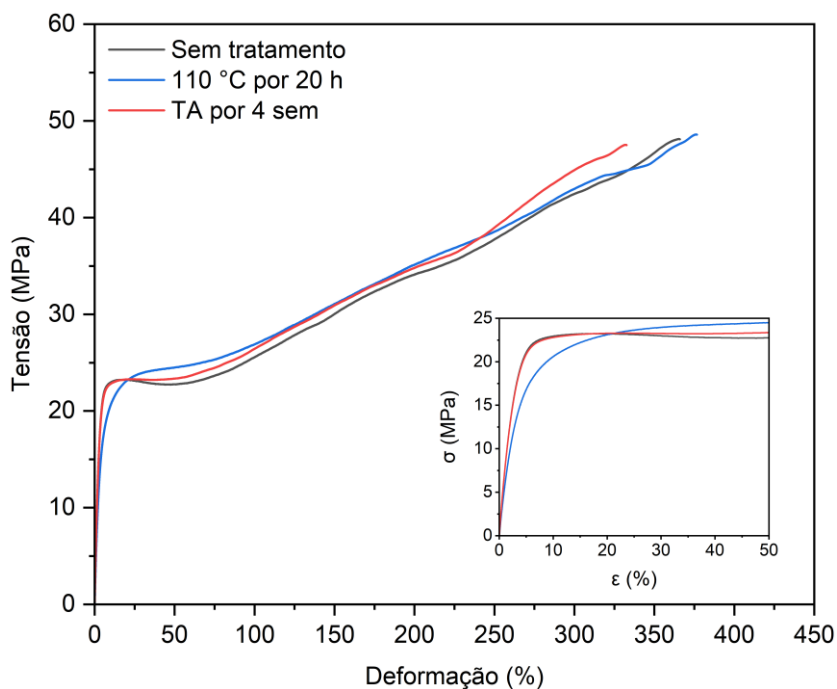


Figura 4.21: Curvas tensão-deformação em ensaio de tração para o TPU sem tratamento pós-moldagem, após tratamento térmico (110 °C por 20 h) e após envelhecimento em temperatura ambiente por 4 semanas.

Como já estabelecido na literatura [36], as propriedades mecânicas do TPU estão relacionadas com a formação da morfologia em domínios rígidos, sendo este um fenômeno dependente do tempo pós-moldagem. Assim, com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que o aporte energético do tratamento térmico pós-moldagem realizado contribuiu para a organização dos domínios rígidos do TPU, refletida no aumento da tensão de escoamento.

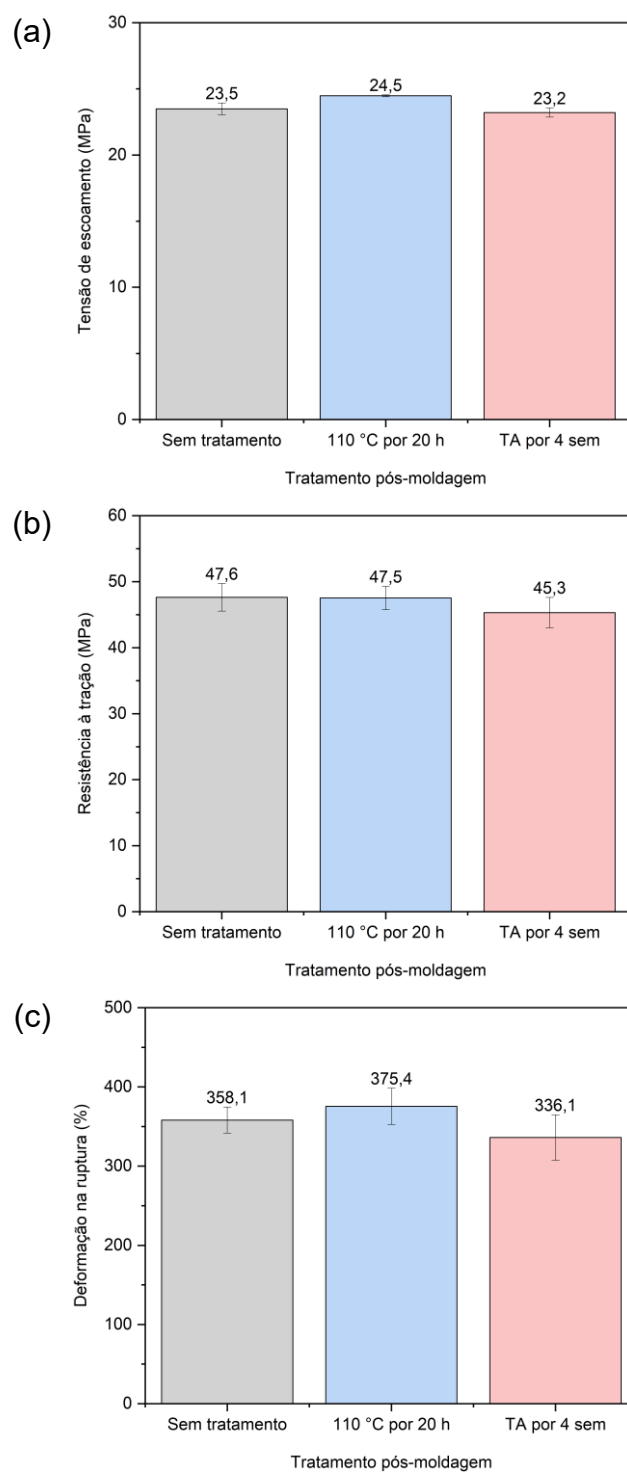


Figura 4.22: Valores médios obtidos de tensão de escoamento, resistência à tração e deformação na ruptura para amostras de TPU sem tratamento térmico pós-moldagem, tratadas termicamente a 110 °C por 20 h e envelhecidas em temperatura ambiente (TA) por 4 semanas.

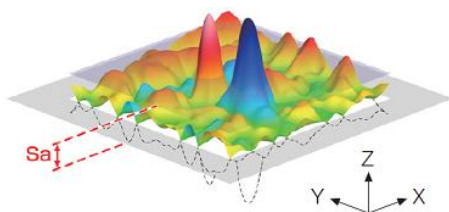
Na Figura 4.23 são apresentadas fotografias da seção transversal de corpos de prova moldados por injeção sem tratamento térmico (esquerda) e submetido ao tratamento térmico pós-moldagem (direita). Em ambos os casos, é possível observar nitidamente a camada congelada de TPU, formada quando o polímero fundido entrou em contato com o molde mais frio, a 50 °C. Não foram observadas diferenças significativas na espessura dessa camada após o tratamento térmico pós-moldagem.



Figura 4.23: Seção transversal de corpos de prova moldados por injeção, demonstrando a camada congelada de TPU, formada quando o polímero fundido entrou em contato com o molde a 50 °C. Não foram observadas diferenças significativas na espessura dessa camada após o tratamento térmico pós-moldagem (110 °C por 20 h). Dimensões aproximadas da seção transversal: 13 mm × 3,2 mm.

#### 4.1.6 Efeitos dos tratamentos de superfície na rugosidade e molhabilidade dos insertos metálicos de AA6061-T6

A rugosidade média de superfície ( $S_a$ ) representa a média aritmética das diferenças absolutas de altura, em relação ao plano médio da superfície, ao longo de uma área analisada (Figura 4.24), sendo calculada pela Equação 4.1. Na Figura 4.25 são apresentadas a topografia, o mapa de altura e a rugosidade média de superfície ( $S_a$ ), obtidas por microscopia confocal a laser (CLSM), de insertos metálicos de AA6061-T6 submetidos aos tratamentos de (a) abrasão e (b) abrasão e oxidação.



$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy \quad 4.1$$

Figura 4.24: Representação gráfica e cálculo da rugosidade média de superfície ( $S_a$ ) [102].

Nas topografias apresentadas na Figura 4.25, o eixo x corresponde à direção em que as superfícies foram lixadas durante o tratamento de abrasão. Em (a), pode-se observar que este tratamento gerou uma superfície uniforme e com baixa rugosidade média, em comparação a valores reportados na literatura ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) para tratamentos abrasivos utilizados previamente à silanização de substratos de ligas de alumínio [71,72]. Portanto, o tratamento de abrasão adotado neste trabalho foi considerado satisfatório e adequado à proposta inicial. Já em (b), em decorrência do tratamento de oxidação, ocorreu um aumento de  $\approx 19\%$  da rugosidade média e a formação de regiões escuras, não visíveis a olho nu. Embora ligas de alumínio apresentem excelente resistência à corrosão em água, essas regiões escuras podem ser atribuídas à corrosão localizada, que gera pequenas cavidades ou pites. Este tipo de corrosão ocorre quando o filme passivo da superfície é exposto a íons do tipo haleto, geralmente cloreto, sendo localmente atacado em regiões com maior concentração de íons ou, ainda, em meios aquosos com temperatura elevada [53].

Na liga 6061-T6, a corrosão localizada tem relação com suas partículas intermetálicas, constituídas por precipitados de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  e inclusões ricas em Fe [103], que possuem características eletroquímicas distintas da matriz da liga. Neste caso, a corrosão pode ocorrer nos precipitados de  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , de comportamento anódico, ou na matriz de Al, formando pites em torno das inclusões ricas em Fe, de comportamento catódico [104]. De fato, ao analisar o mapa de altura apresentando na Figura 4.25b, é possível notar que as regiões escuras são cavidades formadas em torno de uma partícula ou de um conjunto de partículas intermetálicas.

(a)  $S_a = 0,101 \mu\text{m}$

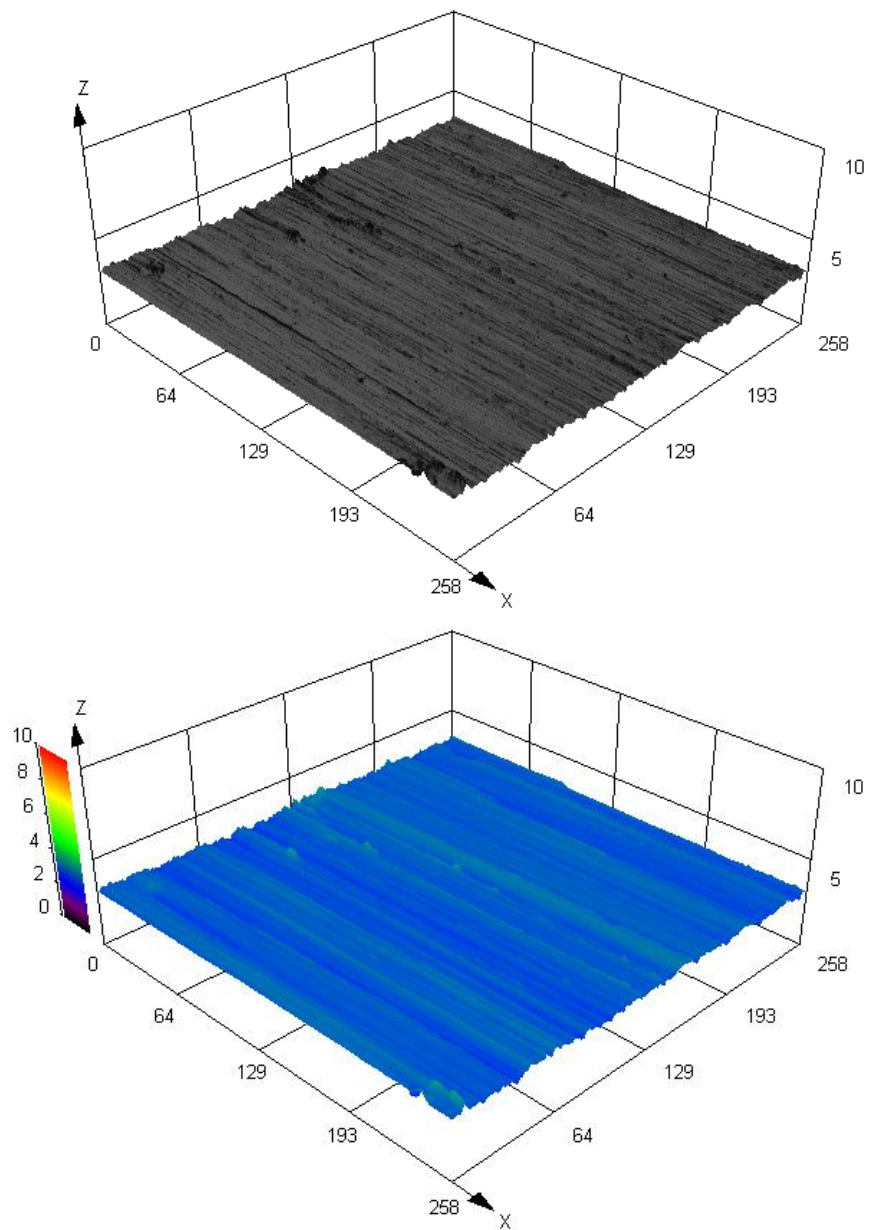


Figura 4.25: (a) Topografia, mapa de altura e rugosidade média de superfície ( $S_a$ ), obtidas por CSLM, de insertos metálicos de AA6061-T6 tratados por abrasão. Área analisada:  $258 \mu\text{m} \times 258 \mu\text{m}$ .

(b)  $S_a = 0,120 \mu\text{m}$

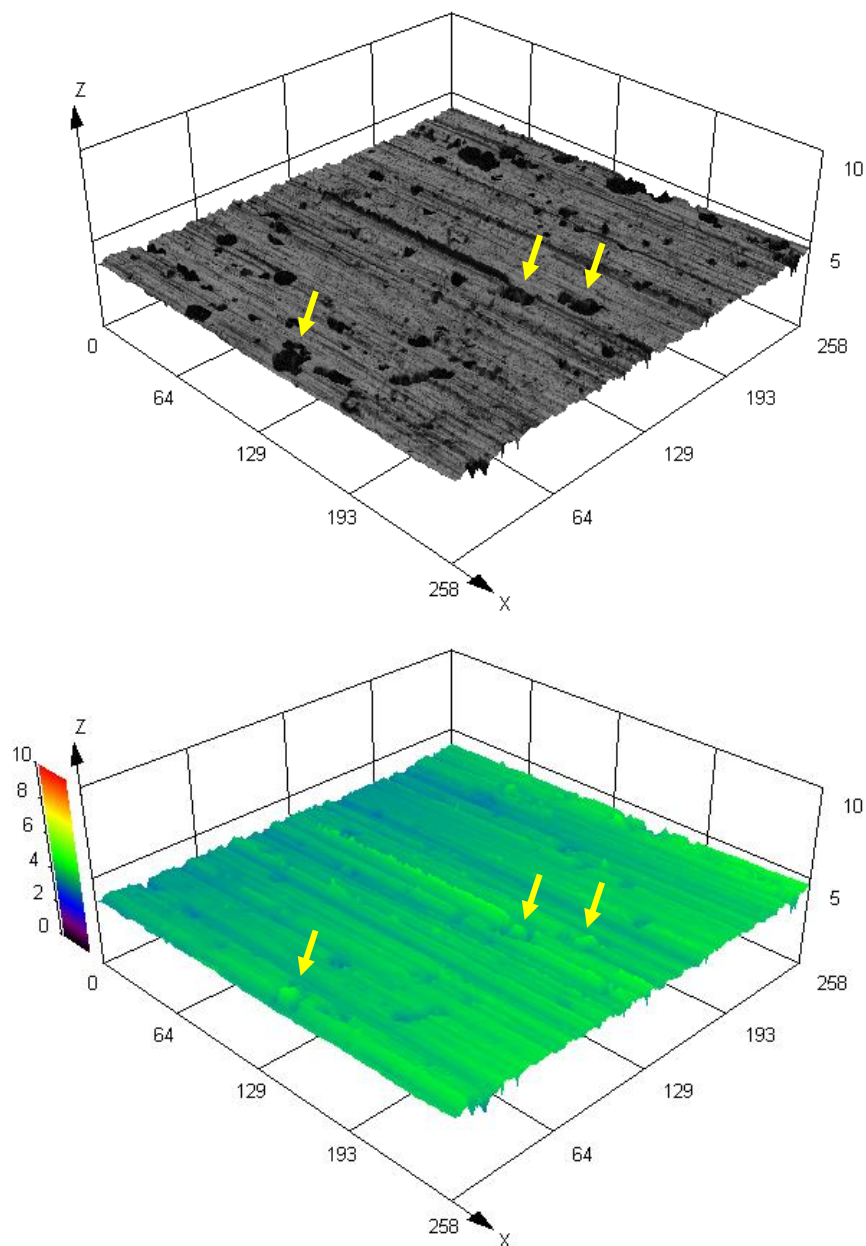


Figura 4.25 (cont.): (b) Topografia, mapa de altura e rugosidade média de superfície ( $S_a$ ), obtidas por CLSM, de insertos metálicos de AA6061-T6 tratados por abrasão e oxidação. As setas indicam exemplos de áreas afetadas por corrosão. Área analisada:  $258 \mu\text{m} \times 258 \mu\text{m}$ .

Para investigar tal fenômeno, realizou-se a caracterização desses insertos metálicos por microscopia eletrônica de varredura (SEM), cujas micrografias são apresentadas Figura 4.26. No inserto metálico submetido apenas ao tratamento

de abrasão (Figura 4.26a), as partículas intermetálicas estão presentes como inclusões na matriz de Al, enquanto que no inserto metálico submetido aos tratamentos de abrasão e oxidação (Figura 4.26b), é possível notar a corrosão localizada em torno das partículas intermetálicas, evidenciada como uma área mais escura. Gorman et al. [58] identificaram a corrosão por pites em substratos de AA6061-T6 tratadas em solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) por 1 h a 95 °C, cuja superfície apresentou morfologia semelhante à da Figura 4.26b. Os autores identificaram as regiões escuras em torno das partículas intermetálicas como acúmulo de óxido de alumínio.

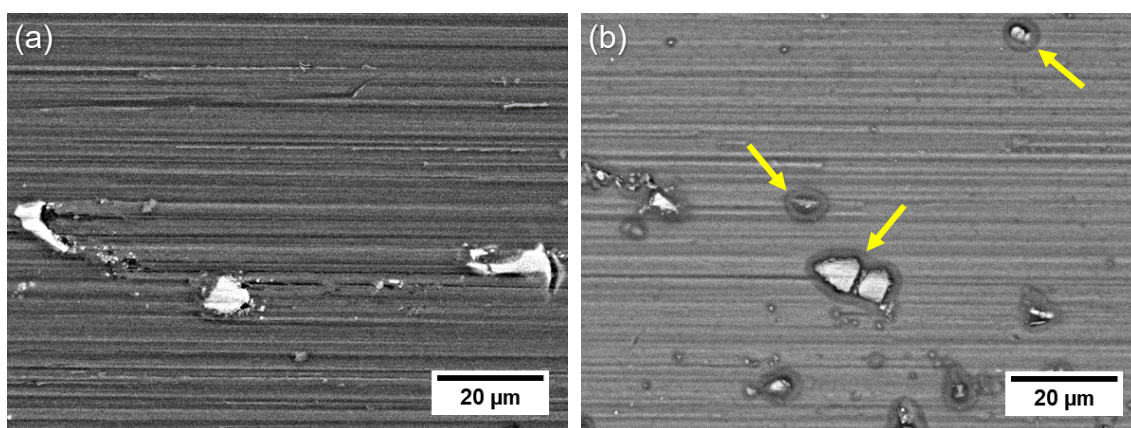


Figura 4.26: Micrografias obtidas por SEM para insertos metálicos de AA6061-T6 tratados por (a) abrasão e (b) abrasão e oxidação. Em (b), é possível notar a corrosão localizada em torno das partículas intermetálicas após o tratamento de oxidação, evidenciada como uma área mais escura e indicada por setas. Parâmetros: BSE, 20 kV, 1000×.

No mapeamento químico de uma das partículas intermetálicas presentes no inserto metálico submetido aos tratamentos de abrasão e oxidação, realizado por espectrometria de Raios X por dispersão de energia (EDS) e apresentado na Figura 4.27, é demonstrada a presença de inclusão rica em Fe e o acúmulo de óxido em seu entorno. Este resultado corrobora a hipótese de corrosão por pites, sendo plausível concluir que a temperatura (95 °C) e a possível presença de íons cloreto na água destilada promoveram a corrosão localizada da liga de alumínio 6061-T6, principalmente pela dissolução da matriz causada pelo comportamento catódico das inclusões ricas em Fe.

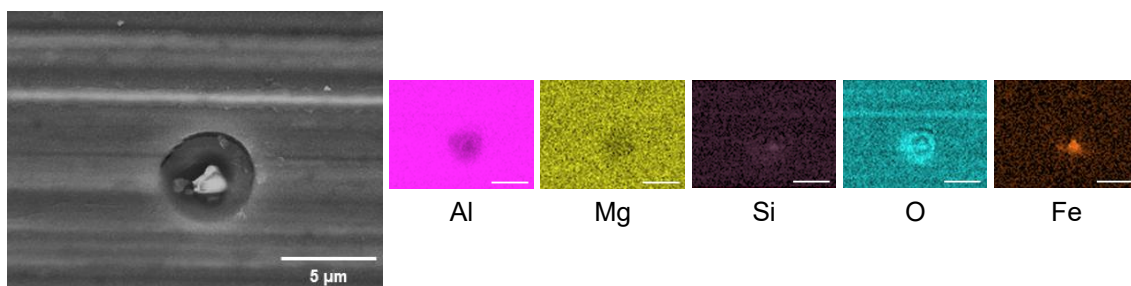


Figura 4.27: Mapeamento químico obtido por EDS para inserto metálico de AA6061-T6 tratado por abrasão e oxidação, evidenciando a presença de inclusão rica em Fe e o acúmulo de óxido em seu entorno. Parâmetros: SE, 20 kV, 4000×.

Na Figura 4.28 são apresentados os resultados obtidos por CLSM e SEM para insertos metálicos tratados por abrasão, oxidação e silanização a 0,5%, 1% e 2% v/v. É possível observar que, em relação à topografia e à rugosidade média de superfície, não houve alterações significativas após o tratamento de silanização.

(a) 0,5% de silano:  $S_a = 0,119 \mu\text{m}$

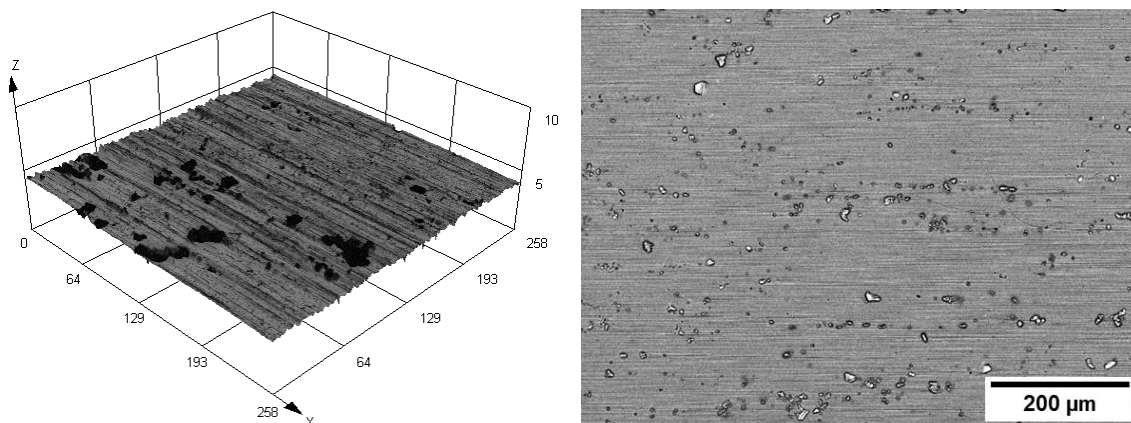
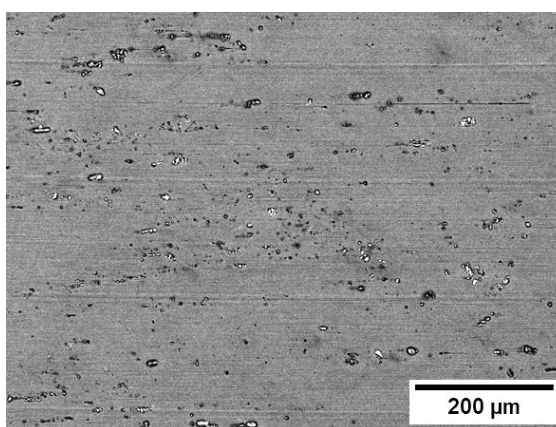
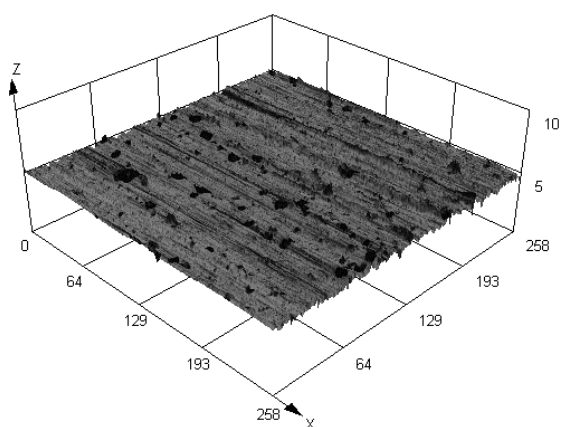


Figura 4.28: Micrografias obtidas por CLSM (área:  $258 \mu\text{m} \times 258 \mu\text{m}$ ) e SEM para insertos metálicos de AA6061-T6 tratados por abrasão, oxidação e silanização a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v. Parâmetros: BSE, 20 kV, 150×.

(b) 1% de silano:  $S_a = 0,119 \mu\text{m}$



(c) 2% de silano:  $S_a = 0,118 \mu\text{m}$

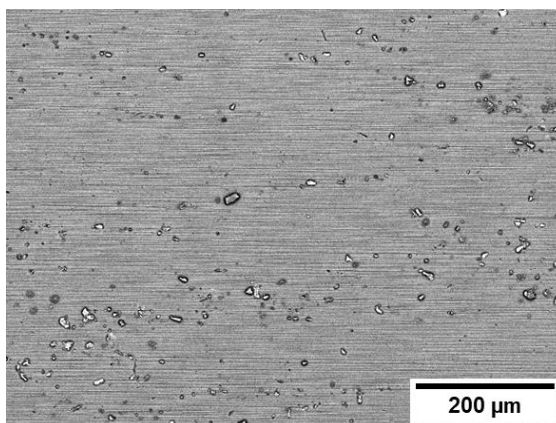
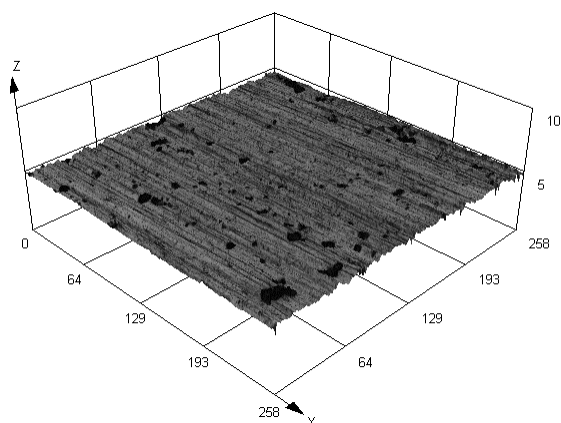


Figura 4.28 (cont.): Micrografias obtidas por CLSM (área:  $258 \mu\text{m} \times 258 \mu\text{m}$ ) e SEM para inserto metálico de AA6061-T6 tratado por abrasão, oxidação e silanização a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v. Parâmetros: BSE, 20 kV,  $150\times$ .

O efeito dos tratamentos de superfície na molhabilidade dos insertos metálicos é apresentado na Figura 4.29. Em comparação ao inserto sem tratamento, apenas usinado (referência), o tratamento de abrasão aumentou a molhabilidade da superfície, uma vez que o ângulo de contato ( $\theta$ ) diminuiu de  $114^\circ$  para  $70,7^\circ$  (Figura 4.29a-b).

O aumento na molhabilidade foi ainda mais significativo com os tratamentos consecutivos de abrasão e oxidação, uma vez que o ângulo de contato diminuiu para  $5,7^\circ$  (Figura 4.29c). Para investigar esse resultado, foi realizada a caracterização dessa superfície em um microscópio eletrônico de

varredura de alta resolução (FEI Magellan 400L). Como pode ser observado na Figura 4.30, o tratamento de oxidação (imersão em água destilada a 95 °C por 15 min) levou à formação de estruturas aciculares de ordem nanométrica de hidróxido de alumínio (pseudoboemita,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ) [19]. Essas nanoestruturas contêm grupos OH altamente hidrofílicos, que são responsáveis pelo aumento da molhabilidade dos insertos metálicos [60].

O efeito da silanização das superfícies já tratadas por abrasão e oxidação é apresentado na Figura 4.29d-f. Em comparação ao inserto oxidado, o tratamento de silanização diminuiu a molhabilidade da superfície, sendo os ângulos de contato obtidos  $\theta = 28,0^\circ$  para a solução de 0,5% v/v,  $\theta = 33,0^\circ$  para a solução de 1% v/v e  $\theta = 25,6^\circ$  para a solução de 2% v/v, todas com pH 10 (pH natural do silano AEAPS). Ainda assim, o conjunto de tratamentos de superfície representou uma diminuição média do ângulo de contato de aproximadamente 75%, quando comparado ao inserto sem tratamento.

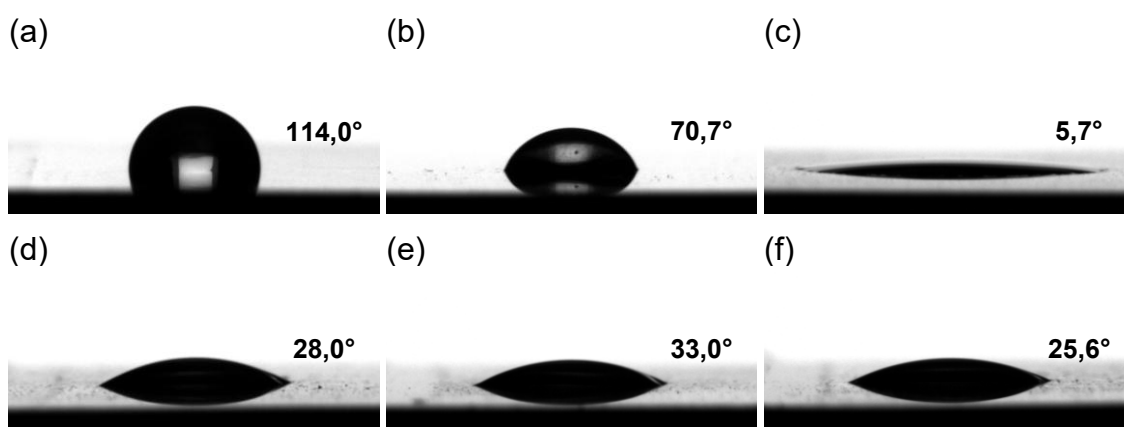


Figura 4.29: Molhabilidade dos insertos metálicos (a) sem tratamento (referência) e tratados (b) por abrasão, (c) abrasão e oxidação, (d) abrasão, oxidação e silanização a 0,5% v/v, (e) abrasão, oxidação e silanização a 1% v/v e (f) abrasão, oxidação e silanização a 2% v/v.

Na Figura 4.31 é apresentada a comparação entre os ângulos de contato para insertos metálicos tratados por abrasão, oxidação e silanização a 2% v/v em pH 10 (natural) e pH 5 (meio acidificado com ácido acético glacial). A acidificação da solução aquosa do silano de função orgânica amina teve efeito

negativo na molhabilidade da superfície dos insertos metálicos, uma vez que o ângulo de contato aumentou de  $25,6^\circ$  para  $107,7^\circ$ , sendo este valor menor apenas que o valor obtido para os insertos sem qualquer tratamento de superfície. Desta forma, considerando os resultados obtidos, pode-se concluir que os tratamentos de abrasão, oxidação e silanização a 2% v/v e pH 10 tornou a superfície dos insertos metálicos mais hidrofílica, o que contribuiu para a posterior interação e adesão com o polímero fundido durante o processo de sobremoldagem por injeção.

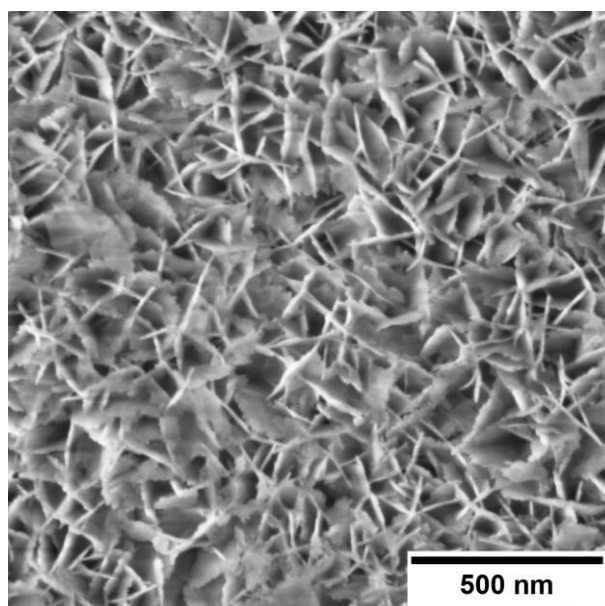


Figura 4.30: Formação de nanoestruturas aciculares de pseudoboemita (AlO(OH)) após imersão dos insertos metálicos em água destilada a  $95^\circ\text{C}$  por 15 min (tratamento de oxidação). Parâmetros: SE, 2 kV, 160000 $\times$ .

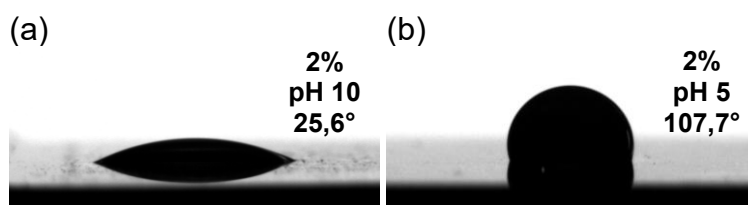


Figura 4.31: Molhabilidade dos insertos metálicos tratados por abrasão, oxidação e silanização a 2% v/v em (a) pH 10 e (b) pH 5.

## 4.2 Caracterização da seção transversal das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6

Na Figura 4.32 é apresentada uma micrografia da seção transversal de uma junta híbrida de TPU e liga de alumínio 6061-T6, cujo inserto metálico foi tratado por abrasão, oxidação e silanização a 1% v/v, obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM). É possível observar que uma ampla região de interfase foi formada, compreendendo as múltiplas interfaces entre os materiais componentes da junta híbrida (TPU/silano, silano/óxido metálico e óxido metálico/liga de alumínio).

O óxido de alumínio formado durante o tratamento de oxidação com água destilada a 95 °C por 15 min é observado como áreas mais claras, indicada por setas na Figura 4.32. Além disso, também é possível observar precipitados intermetálicos na matriz metálica, indicados por regiões tracejadas.

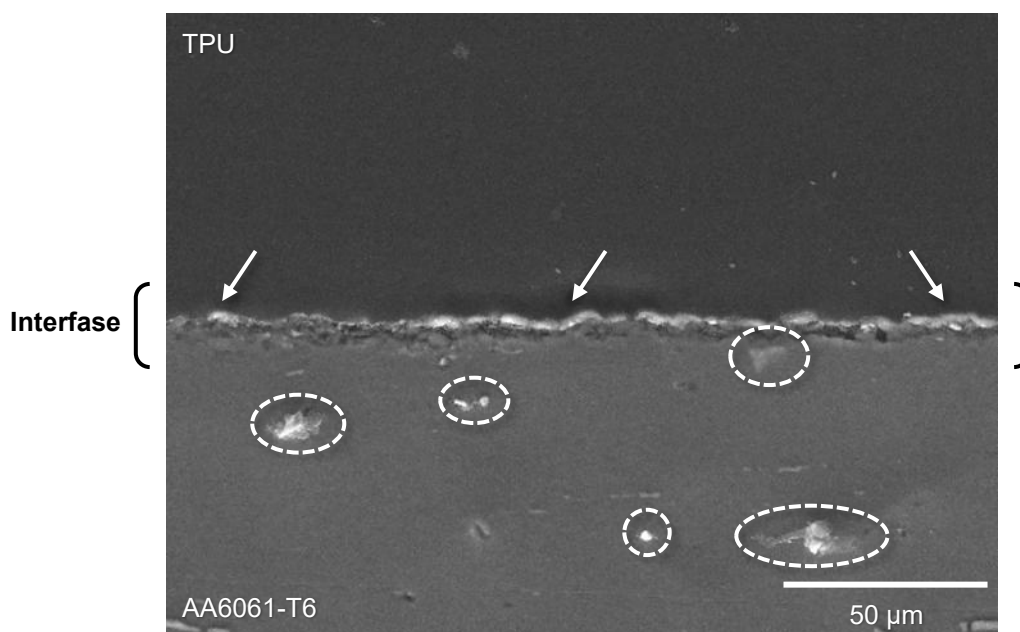


Figura 4.32: Micrografia da seção transversal de junta híbrida de TPU/AA6061-T6, cujo inserto metálico foi tratado por abrasão, oxidação e silanização a 1% v/v, obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As setas indicam o óxido metálico formado, enquanto as regiões tracejadas indicam precipitados na matriz metálica. Parâmetros: SE, 20 kV, 600×.

Para uma análise mais completa da seção transversal, foi realizado o mapeamento químico por espectrometria de Raios X por dispersão de energia (EDS). Na Figura 4.33 são apresentadas as seções transversais de juntas híbridas cujos insertos metálicos foram tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v de pH 10 (pH natural do silano AEAPS), juntamente ao mapeamento químico de cada seção transversal. De modo geral, o mapeamento químico permitiu distinguir mais claramente a interfase descrita anteriormente, pois tornou evidente a maior presença do elemento O, atribuído ao óxido metálico, e do elemento Si, atribuído ao filme de silano. Além disso, foi evidenciada a presença dos precipitados de  $Mg_2Si$  e as inclusões ricas em Fe, constituintes da matriz metálica. Outro fato importante a ser observado na Figura 4.33 é que a escala micrométrica da rugosidade das superfícies metálicas ( $\approx 0,1 \mu m$ ) proporcionou uma penetração parcial do TPU nas microcavidades da superfície, assim como evidenciado na Figura 4.33b. Desse modo, é possível que o mecanismo de adesão das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6 não seja apenas químico (devido ao promotor de adesão silano), mas também micromecânico por ancoramento do TPU.

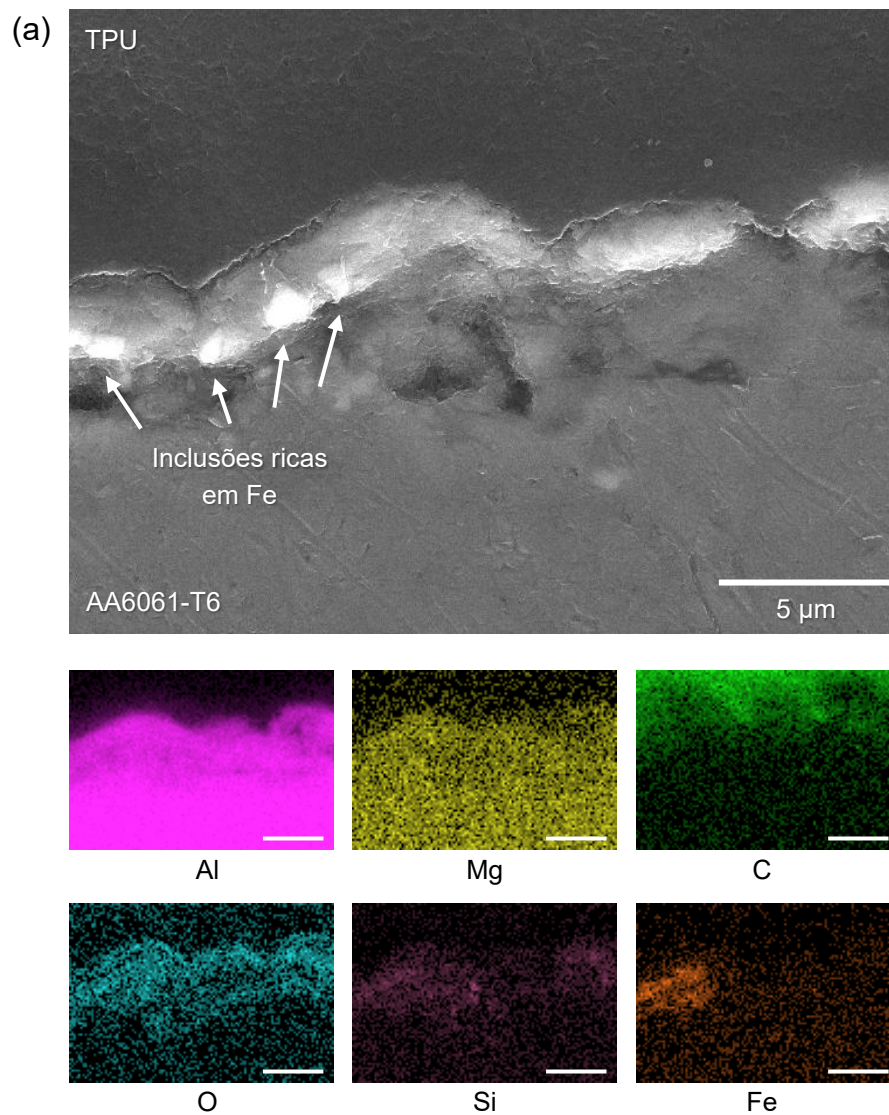


Figura 4.33: (a) Micrografia da seção transversal, obtida por SEM, para junta híbrida de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratado com solução de silano a 0,5% v/v e pH 10. Mapeamento químico dos elementos Al, Mg, C, O, Si e Fe, obtido por EDS. Parâmetros: SE, 20 kV, 5000 $\times$ .

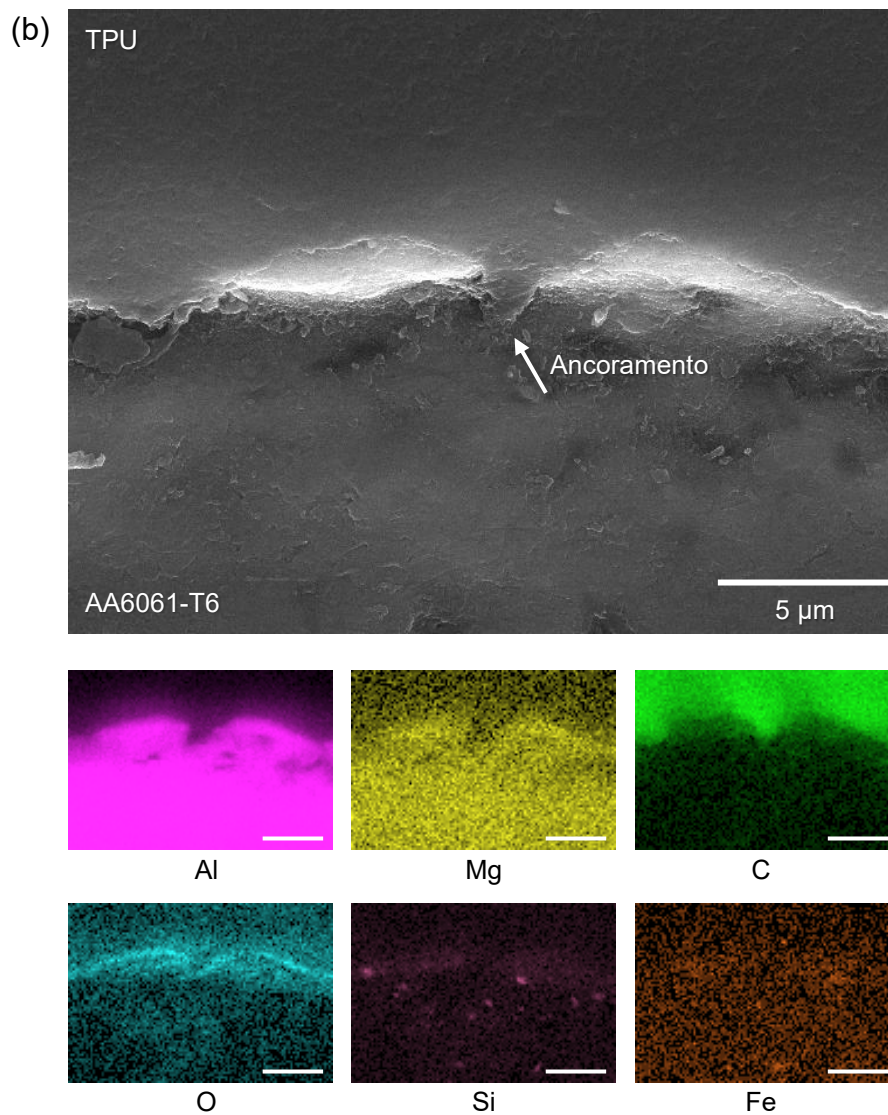


Figura 4.33 (cont.): (b) Micrografia da seção transversal, obtida por SEM, para junta híbrida de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratado com solução de silano a 1% v/v e pH 10. Mapeamento químico dos elementos Al, Mg, C, O, Si e Fe, obtido por EDS. Parâmetros: SE, 20 kV, 5000×.

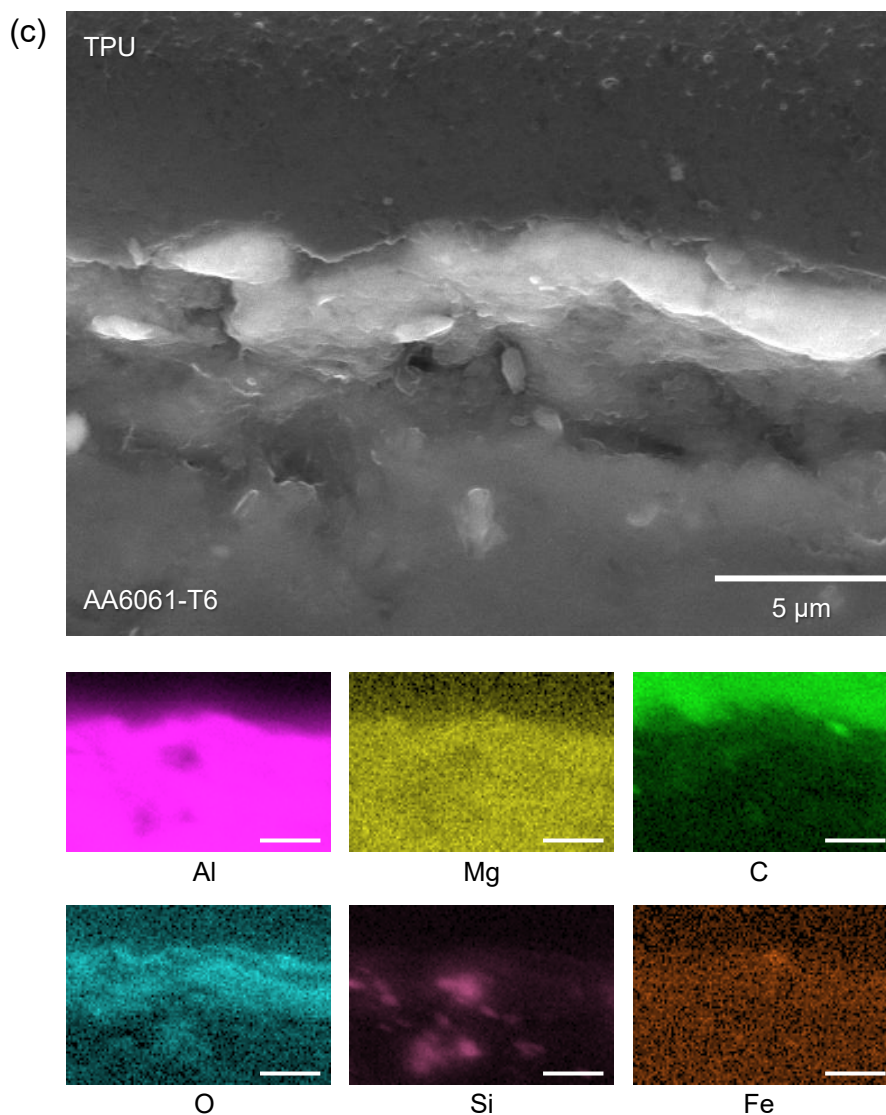


Figura 4.33 (cont.): (c) Micrografia da seção transversal, obtida por SEM, para junta híbrida de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratado com solução de silano a 2% v/v e pH 10. Mapeamento químico dos elementos Al, Mg, C, O, Si e Fe, obtido por EDS. Parâmetros: SE, 20 kV, 5000 $\times$ .

As interações químicas propostas para a interfase são apresentadas na Figura 4.34a-c. O silano AEAPS é adsorvido à superfície hidroxilada da liga de alumínio 6061-T6 por meio dos grupos silanóis, deixando suas aminas primárias disponíveis para interagir com as cadeias de TPU. Assim, podem ocorrer ligações de hidrogênio entre os grupos amina do silano e as carbonilas dos grupos uretano do TPU (Figura 4.34a). Além disso, considerando as elevadas

temperaturas de processamento do TPU utilizado neste trabalho (230 °C) [16], podem ocorrer reações de transuretização, nas quais grupos uretano se dissociam e se reassociam simultaneamente, formando grupos isocianato e grupos hidroxila livres (Figura 4.34b) [17]. Desse modo, é possível que ocorram interações entre os grupos isocianato e as amins primárias do silano, formando ligações ureia (Figura 4.34c).

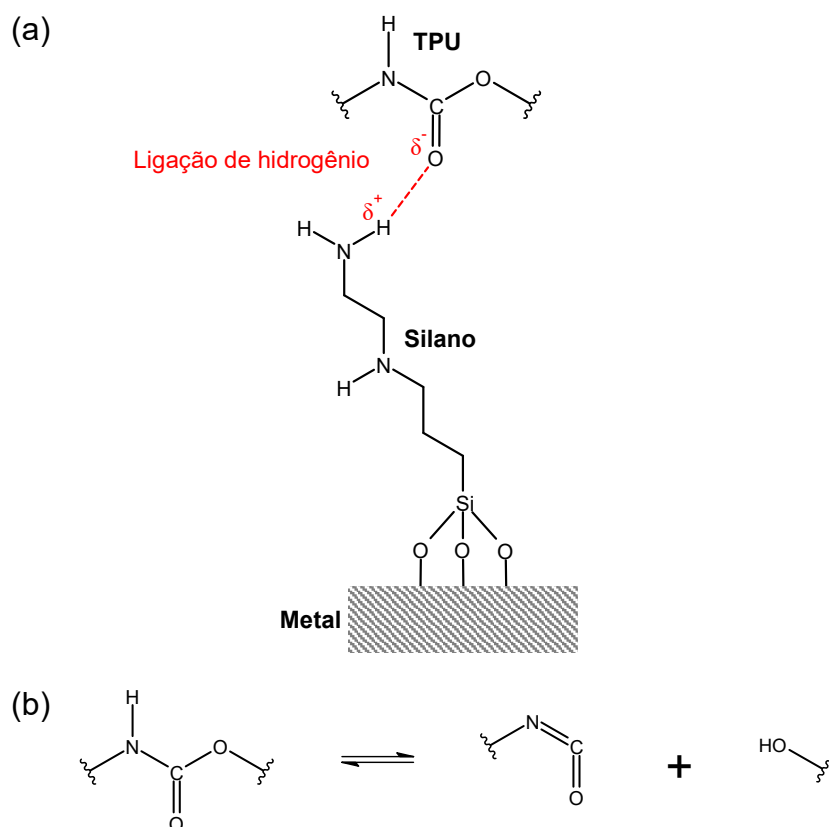


Figura 4.34: Interações químicas propostas entre TPU, silano AEAPS e liga de alumínio AA6061-T6, responsáveis pela adesão entre as juntas híbridas desenvolvidas neste trabalho: (a) ligações de hidrogênio entre grupos amina do silano e grupos uretano do TPU, (b) reação de transuretização, que permite que (c) grupos isocianato livres interajam com grupos amina do silano, originando ligações ureia. Autoria própria.

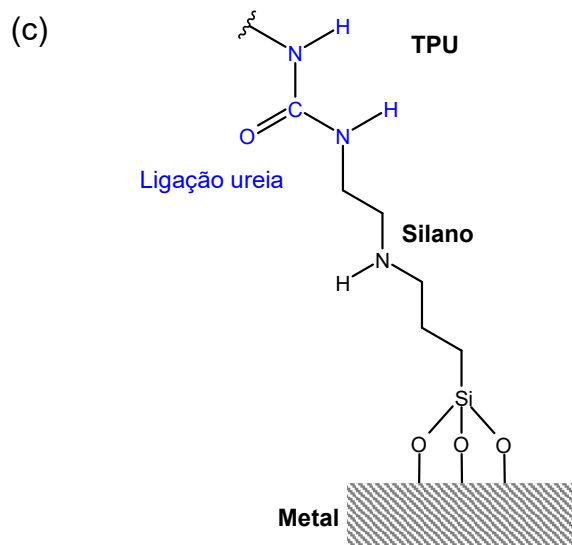


Figura 4.34 (cont.): Interações químicas propostas entre TPU, silano AEAPS e liga de alumínio AA6061-T6, responsáveis pela adesão entre as juntas híbridas desenvolvidas neste trabalho: (a) ligações de hidrogênio entre grupos amina do silano e grupos uretano do TPU, (b) reação de transuretização, que permite que (c) grupos isocianato livres interajam com grupos amina do silano, originando ligações ureia. Autoria própria.

### 4.3 Comportamento mecânico das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6

O comportamento mecânico das juntas híbridas de TPU e liga de alumínio 6061-T6 foi caracterizado por ensaio de cisalhamento. Desse modo, foram analisadas as influências de parâmetros da solução de silano (concentração e pH) e de tratamento térmico pós-moldagem (110 °C por 20 h) na resistência interfacial das juntas híbridas. Para uma análise comparativa mais precisa, os resultados de todas as réplicas avaliadas são apresentados ao longo desta seção.

#### 4.3.1 Influência da concentração da solução de silano

Na Figura 4.35 são apresentadas curvas de força-deslocamento, obtidas em ensaio de cisalhamento, para juntas híbridas cujos insertos metálicos foram tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v, de pH 10 (pH natural do silano AEAPS). Independente da concentração utilizada, é possível observar um comportamento assintótico semelhante entre as amostras avaliadas: a força mensurada aumentou continuamente até aproximadamente 3 mm de deslocamento (linha vertical tracejada) e, a partir desse ponto, se manteve praticamente constante até a ruptura de cada amostra.

A partir dessa observação, foram determinadas a força máxima ( $F_{máx}$ ), a diferença entre a maior e a menor força máxima ( $\Delta F_{máx}$ ) e a força média ( $\bar{F}$ ) para cada réplica avaliada. O cálculo de  $\bar{F}$  foi realizado de acordo com a Equação 4.2, considerando o intervalo de  $n$  pontos entre a força medida a 3 mm de deslocamento e a força na ruptura. Nos gráficos inseridos da Figura 4.35, os pontos conectados por linhas são referentes aos valores da  $F_{máx}$  alcançada e as colunas são referentes aos valores da  $\bar{F}$  calculada, com seus respectivos desvios-padrão.

$$\bar{F} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i = \frac{F_1 + F_2 + F_3 + \dots + F_n}{n} \quad 4.2$$

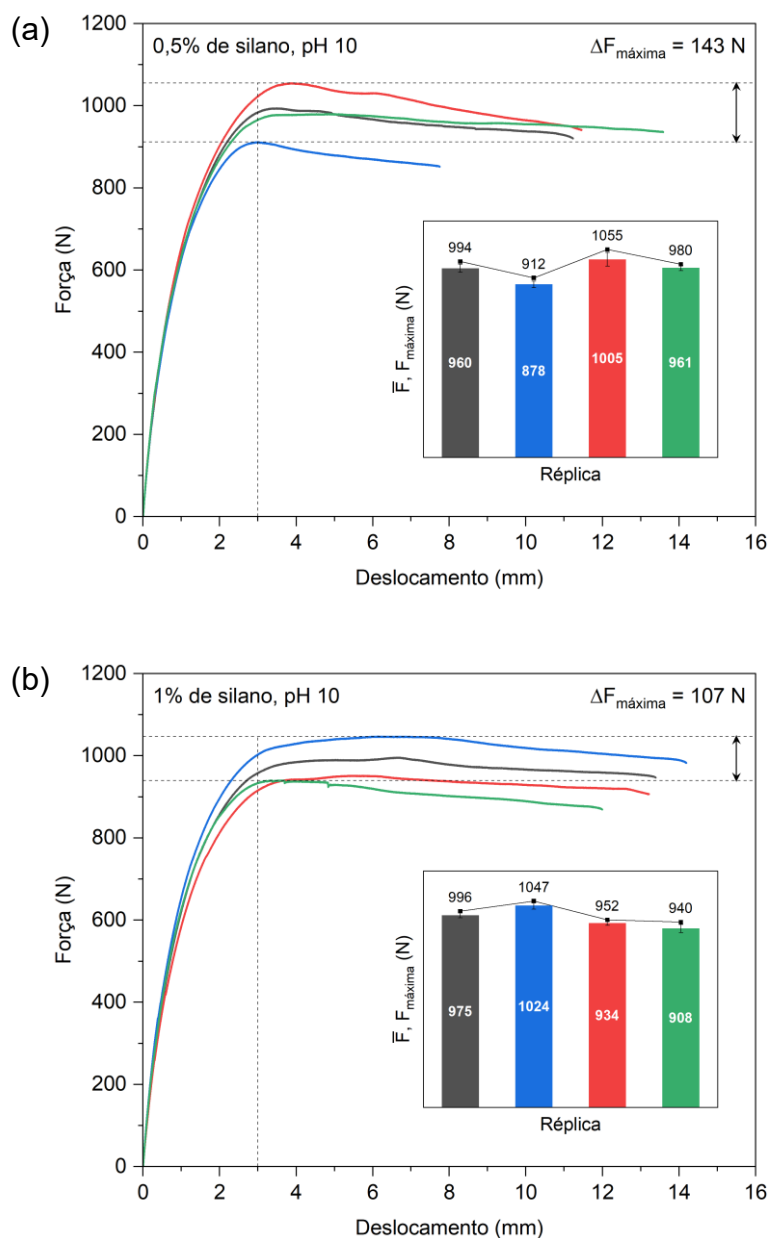


Figura 4.35: Curvas de força-deslocamento, obtidas em ensaio de cisalhamento, para juntas híbridas de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v, de pH 10. Gráfico inserido: força média ( $\bar{F}$ ) calculada entre 3 mm de deslocamento e o ponto de ruptura e força máxima ( $F_{\text{máx}}$ ) obtida para cada réplica.

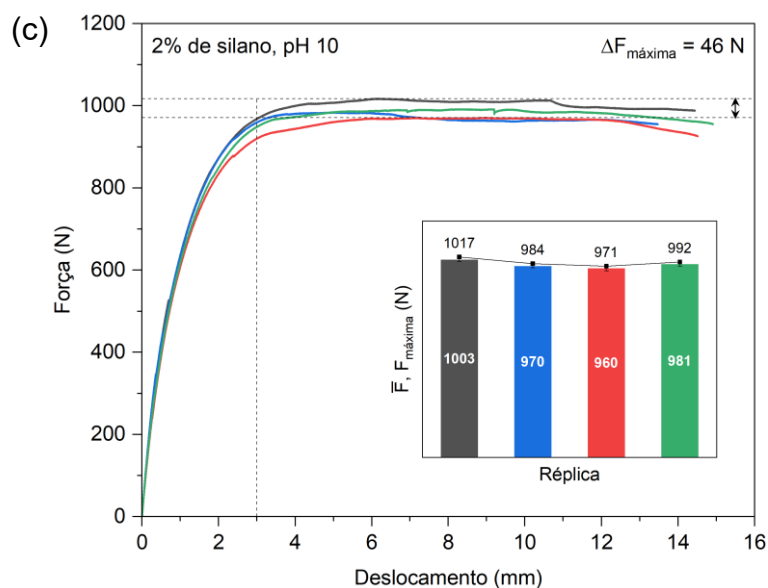


Figura 4.35 (cont.): Curvas de força-deslocamento, obtidas em ensaio de cisalhamento, para juntas híbridas de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v, de pH 10. Gráfico inserido: força média ( $\bar{F}$ ) calculada entre 3 mm de deslocamento e o ponto de ruptura e força máxima ( $F_{\text{máx}}$ ) obtida para cada réplica.

Nas curvas da Figura 4.35 é possível observar que, com o aumento da concentração da solução de silano, ocorreu uma menor variação da  $F_{\text{máx}}$  e uma maior reprodutibilidade do comportamento mecânico das juntas híbridas. Este resultado pode estar associado ao aumento da uniformidade do filme de silano depositado na superfície metálica.

De modo geral, entre 0 e 3 mm de deslocamento, é possível inferir que a força mensurada se deve majoritariamente a forças de adesão atuando nas interfaces metal/silano e silano/polímero, ou seja, o resultado obtido nesse intervalo corresponde à resistência interfacial das juntas híbridas analisadas.

Como determinado na seção 4.1.5, o valor da tensão de escoamento do TPU é aproximadamente  $23,7 \pm 0,29 \text{ MPa}$  e, considerando a geometria dos corpos de prova, tal escoamento ocorreu sob uma força de  $955 \pm 18 \text{ N}$ . No caso das juntas híbridas, a força média obtida a 3 mm de deslocamento foi  $971 \pm 47 \text{ N}$ ,  $953 \pm 38 \text{ N}$  e  $949 \pm 21 \text{ N}$  para as concentrações de 0,5%, 1% e 2% v/v de pH 10, respectivamente. Ao realizar uma análise de variância (ANOVA),

considerando um nível de significância de 0,05, não foi observada uma diferença estatisticamente significativa entre os grupos analisados ( $p = 0,68$ ).

Com esses resultados, pode-se afirmar que, a partir de 3 mm de deslocamento, a componente da resistência mecânica intrínseca do TPU passa a exercer uma influência mais significativa no comportamento mecânico das juntas híbridas, uma vez que o limite de escoamento do TPU é atingido. Assim, de 3 mm de deslocamento até o momento da ruptura das juntas híbridas, a força mensurada passa a ser uma função da deformação plástica do TPU.

A observação do comportamento mecânico das juntas híbridas após 3 mm de deslocamento pode ser um indicativo da homogeneidade e da estabilidade da adesão ao longo de toda a área da junção polímero-metal (isto é, a região do rebaixo do inserto metálico). Durante o ensaio de cisalhamento, assim como ilustrado na Figura 4.36, foi observado que o escoamento do TPU se iniciou na região mais próxima ao topo do inserto metálico, sendo seguido pela deformação plástica por estrição (“empescoçamento” ou *necking*) e pelo descolamento do TPU do topo do inserto. Então, foi observado o descolamento linha a linha do TPU aderido ao inserto metálico, com as laterais descolando antes da região central, o que levou à formação de um arco. A partir de uma dessas laterais ainda aderidas ao inserto, ocorreu a propagação da falha e fratura do TPU. O descolamento linha a linha do TPU é semelhante ao que ocorre com juntas adesivas sob esforço de *peel*, no qual a tensão não é distribuída por toda a área de junção e fica concentrada em uma única extremidade, o que diminui a resistência mecânica da junta.

Assim, embora todas as concentrações de solução de silano utilizadas tenham produzidos resultados semelhantes, em termos de valores absolutos de resistência interfacial das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6, pode-se concluir que o tratamento de silanização com solução de 2% v/v levou aos resultados mais satisfatórios em termos de reprodutibilidade do comportamento mecânico observado. Além disso, também é possível concluir que a adesão das juntas híbridas foi satisfatória, uma vez que a resistência interfacial foi maior que a resistência mecânica intrínseca do TPU. Sem o tratamento de silanização, não ocorreu adesão polímero-metal. A partir de tais resultados, adotou-se a

concentração de 2% v/v para avaliar os efeitos do pH da solução e do tratamento térmico pós-moldagem no comportamento mecânico das juntas híbridas.

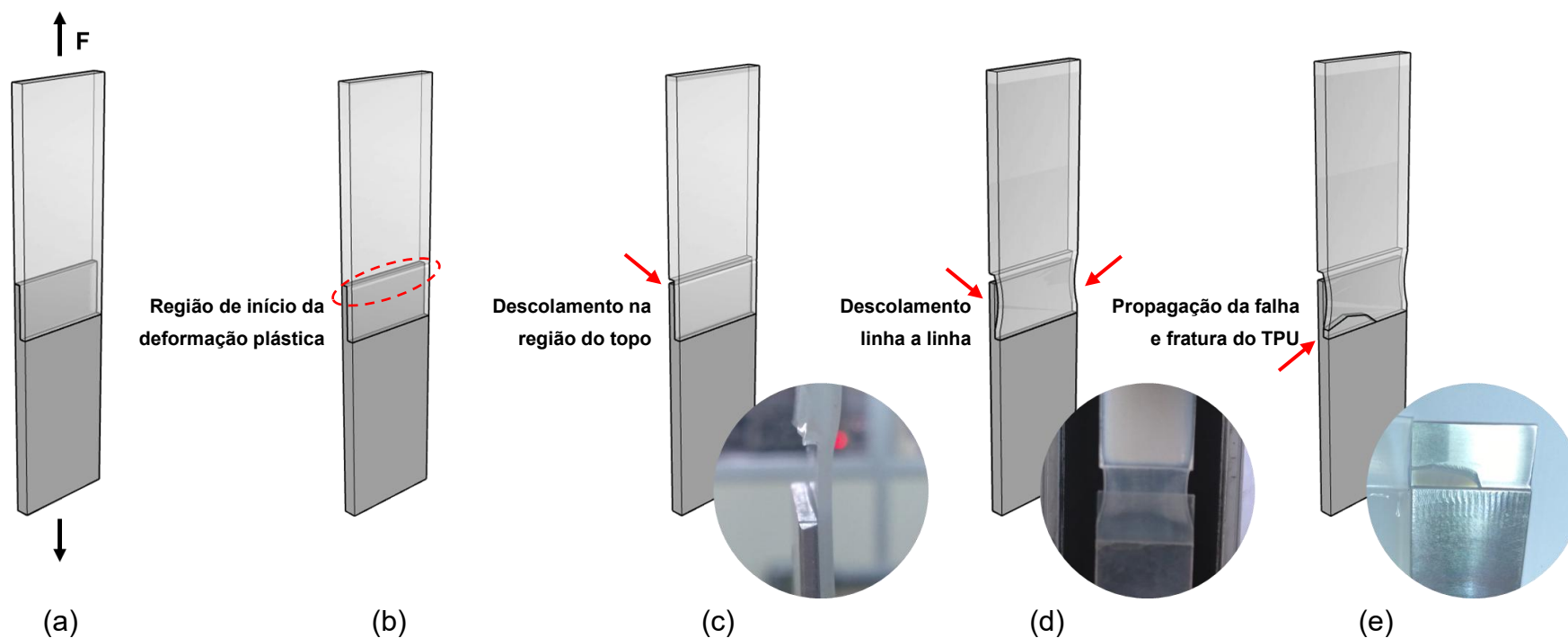


Figura 4.36: Representação do comportamento de uma junta híbrida de TPU e AA6061-T6 durante ensaio de cisalhamento: (a) início do ensaio, com a região da junção polímero-metal sendo submetida a forças de cisalhamento, (b) início do escoamento do TPU e da deformação plástica por estrição na região próxima ao topo do inserto metálico, (c) descolamento do TPU da região do topo, (d) descolamento linha a linha do TPU aderido ao inserto metálico, formando um arco, e (e) propagação da falha e fratura do TPU a partir de uma das laterais ainda aderidas ao inserto metálico, finalizando o ensaio.

#### 4.3.2 *Influência do pH da solução de silano*

Na Figura 4.37 são apresentadas comparativamente curvas de força-deslocamento, obtidas em ensaio de cisalhamento, para juntas híbridas cujos insertos metálicos foram tratados com solução de silano a (a) 2% v/v e pH 10 (pH natural do silano AEAPS) e (b) 2% v/v e pH 5 (meio acidificado com ácido acético glacial). Em comparação ao resultado apresentado anteriormente, duas características podem ser destacadas nas curvas obtidas em pH 5: um efeito de “serrilhado” ao longo da curva e a redução no valor de deslocamento médio até a ruptura, de  $14,3 \pm 0,6$  mm para  $10,4 \pm 0,6$  mm (aproximadamente 29%). Ao realizar uma análise de variância (ANOVA), considerando um nível de significância de 0,05, a diferença observada no deslocamento até a ruptura entre os grupos analisados foi considerada estatisticamente significativa ( $p = 0,0001$ ).

Como demonstrado na Figura 4.31, a acidificação da solução aquosa do silano de função orgânica amina teve efeito negativo na molhabilidade da superfície dos insertos metálicos. Em pH ácido, os grupos amina sofrem protonação, formando íons  $\text{NH}_3^+$ , o que pode levar a interações eletrostáticas com silanóis formados, interferindo negativamente na adsorção química desses silanóis na superfície metálica. Desse modo, é possível que tenham se formado áreas de menor adsorção e, conseqüentemente, menor uniformidade e/ou estabilidade do filme de silano ao longo da área de junção polímero-metal, gerando o comportamento mecânico observado nas curvas da Figura 4.37b.

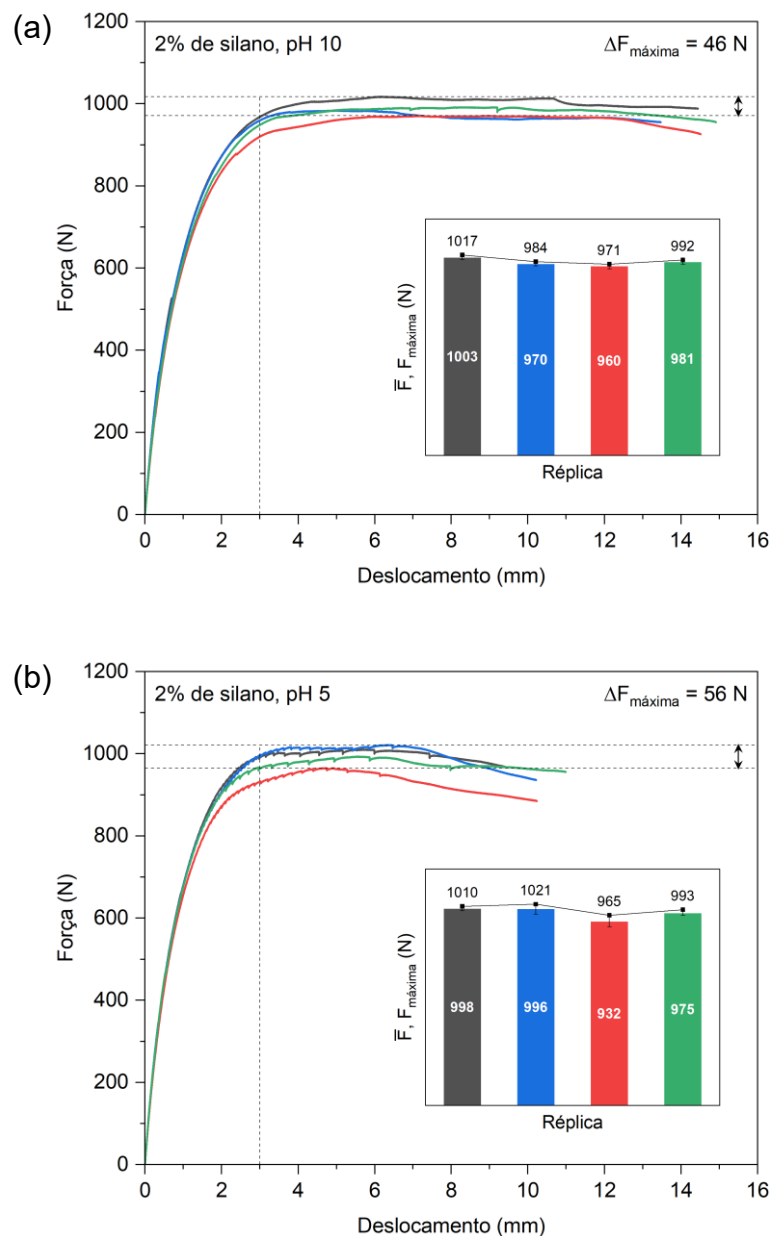


Figura 4.37: Curvas de força-deslocamento, obtidas em ensaio de cisalhamento, para juntas híbridas de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratados com solução de silano a (a) 2% v/v e pH 10 e (b) 2% v/v e pH 5. Gráfico inserido: força máxima ( $F_{\text{máx}}$ ) obtida e força média ( $\bar{F}$ ) calculada entre 3 mm de deslocamento e o ponto de ruptura.

#### 4.3.3 *Influência do tratamento térmico pós-moldagem*

Na Figura 4.38 são apresentadas comparativamente curvas de força-deslocamento, obtidas em ensaio de cisalhamento, para juntas híbridas cujos insertos metálicos foram tratados com solução de silano a 2% v/v e pH 10 (a) sem tratamento térmico pós-moldagem e (b) com tratamento pós-moldagem a 110 °C por 20 h. Embora a variação entre as forças máximas ( $\Delta F_{máx}$ ) obtidas tenha se mantido praticamente a mesma nesses cenários, ocorreu um aumento médio de aproximadamente 8,5% da força máxima para juntas híbridas submetidas ao tratamento térmico pós-moldagem. Ao realizar uma análise de variância (ANOVA), considerando um nível de significância de 0,05, este aumento da força máxima foi considerado estatisticamente significativo ( $p = 0,001$ ). Desse modo, o tratamento térmico pós-moldagem contribuiu para o aumento médio da força obtida a 3 mm de deslocamento, de  $949 \pm 18$  N para  $1035 \pm 9$  N (aproximadamente 9%,  $p = 0,02$ ), indicando o possível aumento da resistência mecânica do TPU pela reorganização de seus domínios rígidos, tal como determinado no ensaio de tração do TPU (seção 4.1.5).

Entretanto, ao observar o comportamento das curvas na Figura 4.38b após o limite de escoamento ser atingido, é possível observar que a homogeneidade e a estabilidade da adesão na área da junção polímero-metal foram menos satisfatórias, quando comparadas às juntas híbridas sob as mesmas condições, mas que não foram submetidas ao tratamento térmico pós-moldagem. Ainda, é possível observar o mesmo efeito de “serrilhado” obtido para as amostras tratadas com solução de silano a 2% v/v e pH 5 (Figura 4.37b).

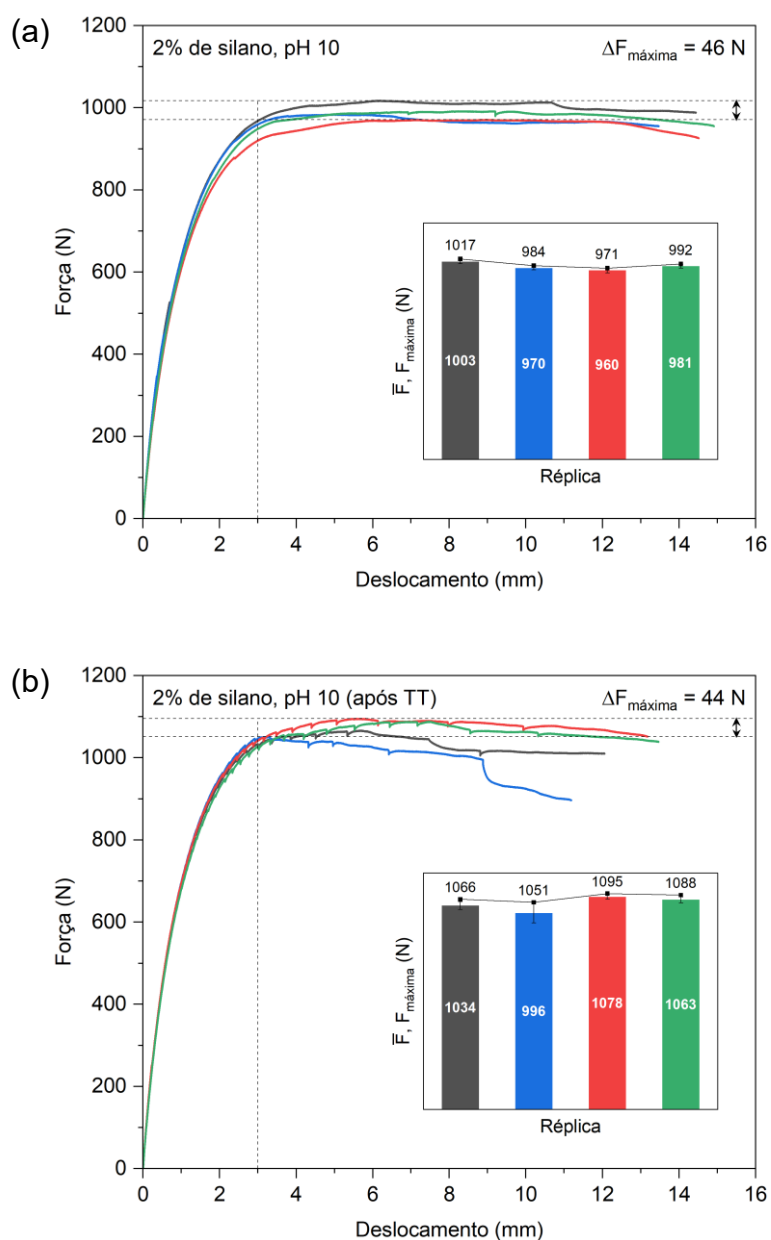


Figura 4.38: Curvas de força-deslocamento, obtidas em ensaio de cisalhamento, para juntas híbridas de TPU/AA6061-T6 com insertos metálicos tratados com solução de silano a 2% v/v e pH 10 (a) sem tratamento térmico pós-moldagem e (b) com tratamento a 110 °C por 20 h pós-moldagem. Gráfico inserido: força máxima ( $F_{\text{máx}}$ ) obtida e força média ( $\bar{F}$ ) calculada entre 3 mm de deslocamento e o ponto de ruptura.

Considerando a mesma hipótese de que esse efeito é um indicativo da menor estabilidade e/ou uniformidade do filme de silano ao longo da área da junção polímero-metal, alguns fenômenos concomitantes podem ter ocorrido devido ao aporte energético proporcionado pelo tratamento térmico pós-moldagem:

- Reorganização dos domínios rígidos do TPU e consequente aumento de sua resistência mecânica;
- Aumento das interações entre os grupos funcionais do silano e do TPU e consequente aumento da adesão na interface silano-polímero;
- Aumento das interações entre os grupos funcionais do silano e da superfície metálica oxidada e consequente aumento da adesão na interface silano-óxido;
- Não uniformidade na ocorrência dessas interações, gerando zonas de maior ou menor resistência interfacial e consequente diminuição da estabilidade do filme de silano.

Assim, considerando a ocorrência concomitante desses fenômenos, o aumento das interações interfaciais na área da junção polímero-metal pode ter levado ao aumento da força máxima atingida para as juntas híbridas termicamente tratadas, mas o somatório de todos os efeitos teve um impacto negativo no comportamento mecânico do TPU após seu limite de escoamento ser atingido, levando à sua falha antecipadamente. Desse modo, pode-se concluir que o tratamento térmico pós-moldagem tem efeito positivo no limite de escoamento do TPU e na força máxima atingida pelas juntas híbridas de TPU e AA6061-T6, mas ocasionou menores reprodutibilidade e previsibilidade do comportamento mecânico de tais juntas.

#### 4.4 Análise fractográfica das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6

As superfícies de fratura das juntas híbridas após ensaio de cisalhamento foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e por espectrometria de Raios X por dispersão de energia (EDS).

Na Figura 4.39 são apresentadas fotografias das superfícies de fratura de juntas híbridas fabricadas a partir de insertos metálicos tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v, com indicação das regiões analisadas por SEM e EDS. As fraturas ocorreram na área do rebaixo (248 mm × 127 mm) dos insertos metálicos, que é área da junção polímero-metal.

Na Figura 4.40 são apresentadas micrografias obtidas por SEM e espectros de EDS das regiões indicadas nas fotografias da Figura 4.39. É possível observar que, independentemente da concentração da solução de silano utilizada no tratamento dos insertos metálicos, a morfologia das superfícies de fratura possui características gerais semelhantes, com três regiões distintas em termos de composição química e modo de falha. Assim, por meio das análises em SEM e EDS, e pela inspeção visual das superfícies de fratura, algumas hipóteses foram formuladas:

- Na região 1 (R1), mais próxima ao topo do inserto metálico, ocorreu falha adesiva na interface silano-polímero, ou seja, a camada de silano permaneceu adsorvida à superfície do inserto e sua interação com o TPU fundido não foi satisfatória;
- Na região 2 (R2), ocorreu falha coesiva superficial do TPU, ou seja, parte da camada congelada do TPU, onde não ocorreu a separação de fases, ficou aderida à superfície do inserto metálico;
- Na região 3 (R3), próxima ao TPU fraturado, ocorreu falha predominantemente coesiva da camada de óxido metálico, com locais de falha coesiva superficial do TPU, indicados por pequenas áreas mais escuras de formato triangular.

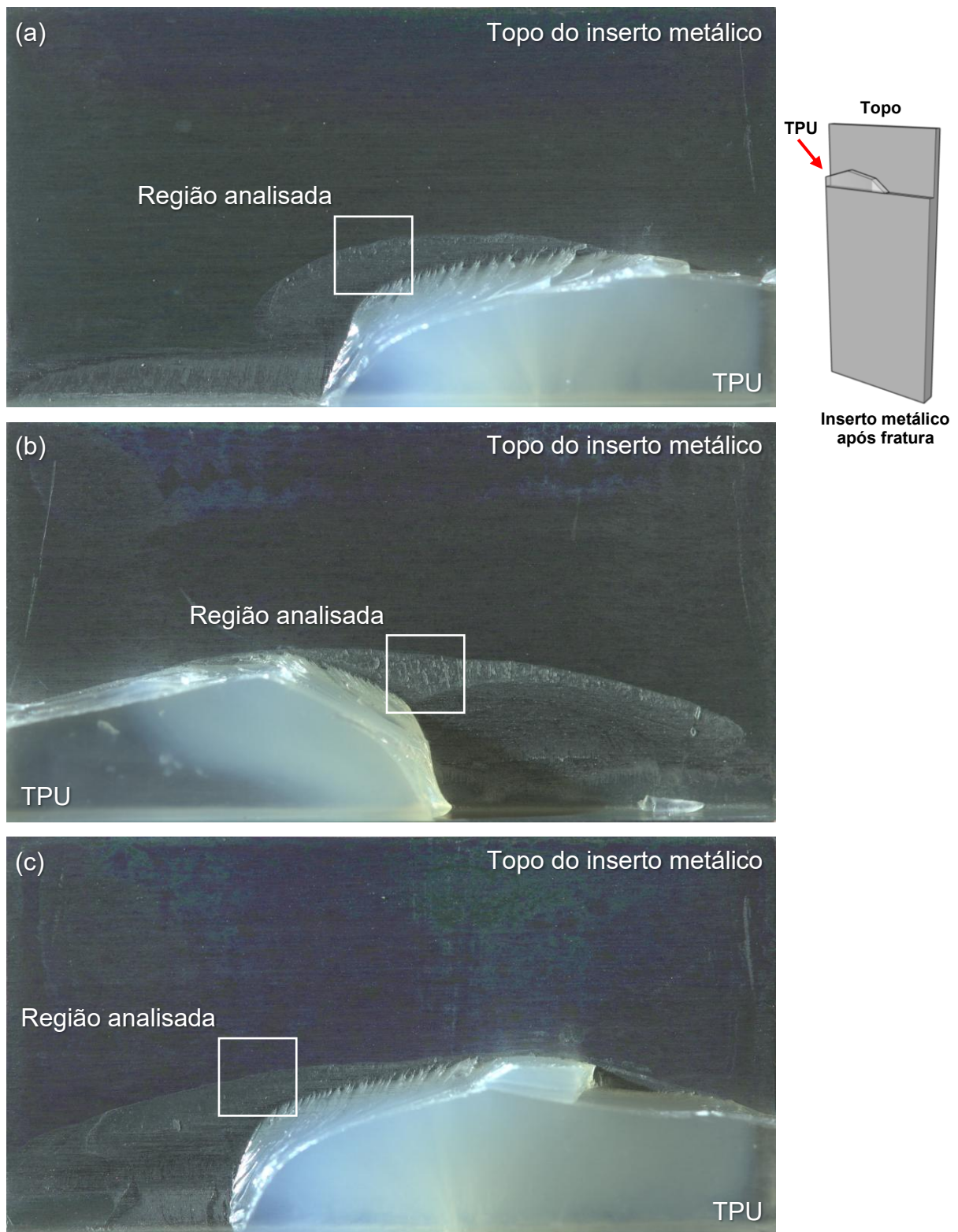


Figura 4.39: Fotografias da área do rebaixo (248 mm × 127 mm) após ensaio de cisalhamento para juntas híbridas fabricadas a partir de insertos metálicos tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v, com indicação das regiões analisadas por SEM e EDS.

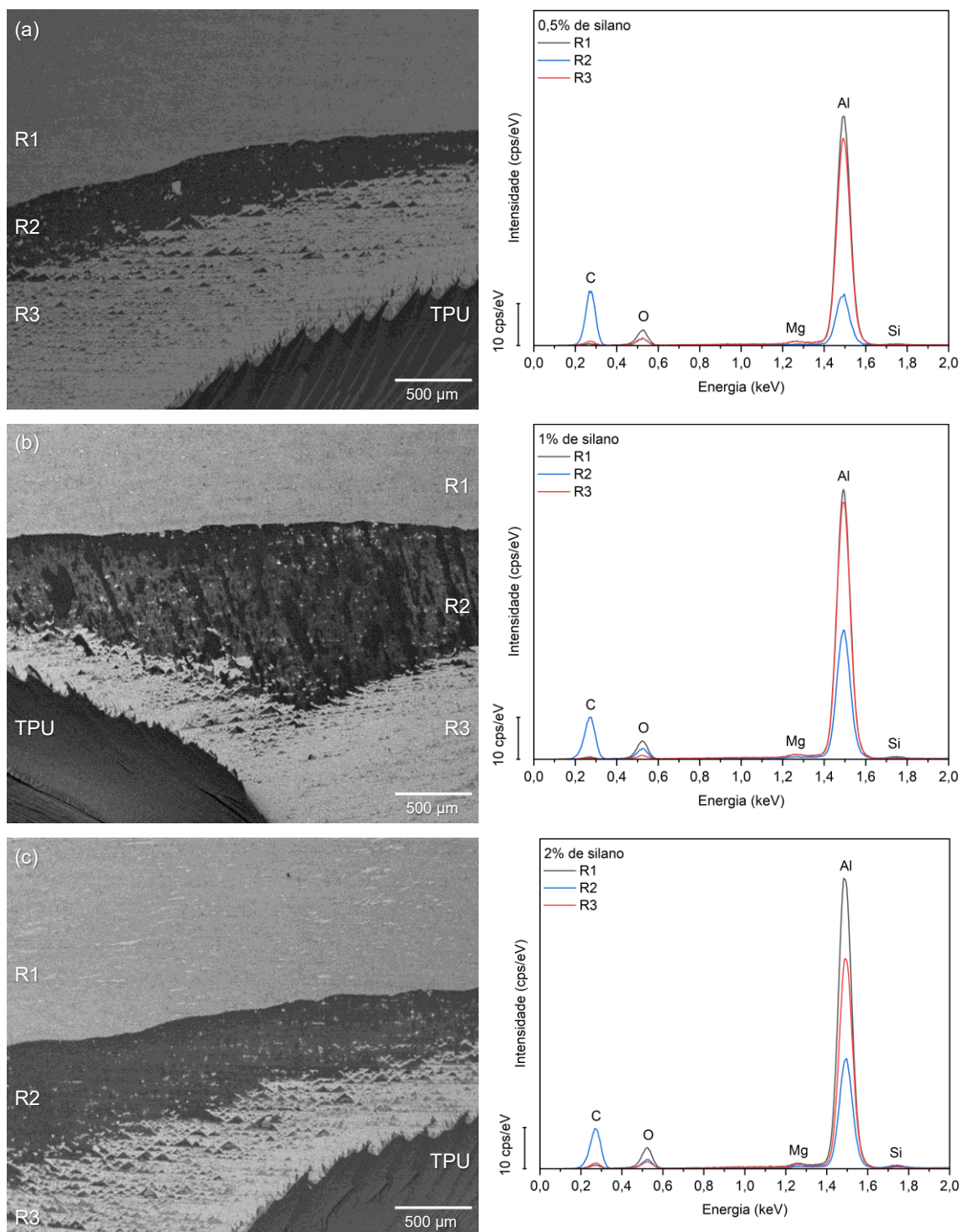


Figura 4.40: Micrografias de SEM e espectros de EDS das superfícies de fratura de juntas híbridas fabricadas a partir de insertos metálicos tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v, referentes às regiões indicadas na Figura 4.39. Os espectros de EDS das três regiões observadas (R1, R2 e R3) estão sobrepostos para comparação. Parâmetros: BSE, 15 kV, 35 $\times$ .

Para corroborar tais hipóteses, são apresentadas na Figura 4.41 micrografias das superfícies de fratura do TPU, obtidas com elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE) por SEM, para juntas cujos insertos metálicos foram tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v. Quando essas superfícies foram analisadas no modo BSE, foram observadas apenas duas regiões distintas (R1 + R2 e R3) em termos de composição química. Por outro lado, quando as superfícies foram analisadas no modo SE, que destaca características topográficas, foram observadas três regiões distintas (R1, R2 e R3), de modo análogo às superfícies de fratura dos insertos metálicos, apresentadas anteriormente. Portanto, é possível afirmar que as três regiões das micrografias apresentadas na Figura 4.40 e na Figura 4.41 estão diretamente correlacionadas entre si.

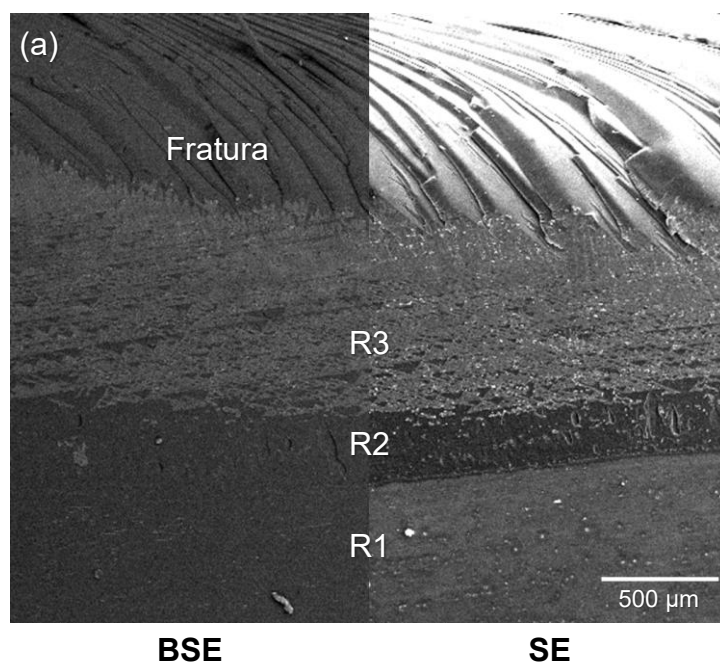


Figura 4.41: Micrografias obtidas com elétrons retroespalhados (BSE, lado esquerdo) e elétrons secundários (SE, lado direito) por SEM das superfícies de fratura do TPU, para juntas cujos insertos metálicos foram tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v. As três regiões (R1, R2 e R3) observadas no modo SE estão diretamente correlacionadas com as regiões das superfícies de fratura dos insertos metálicos.

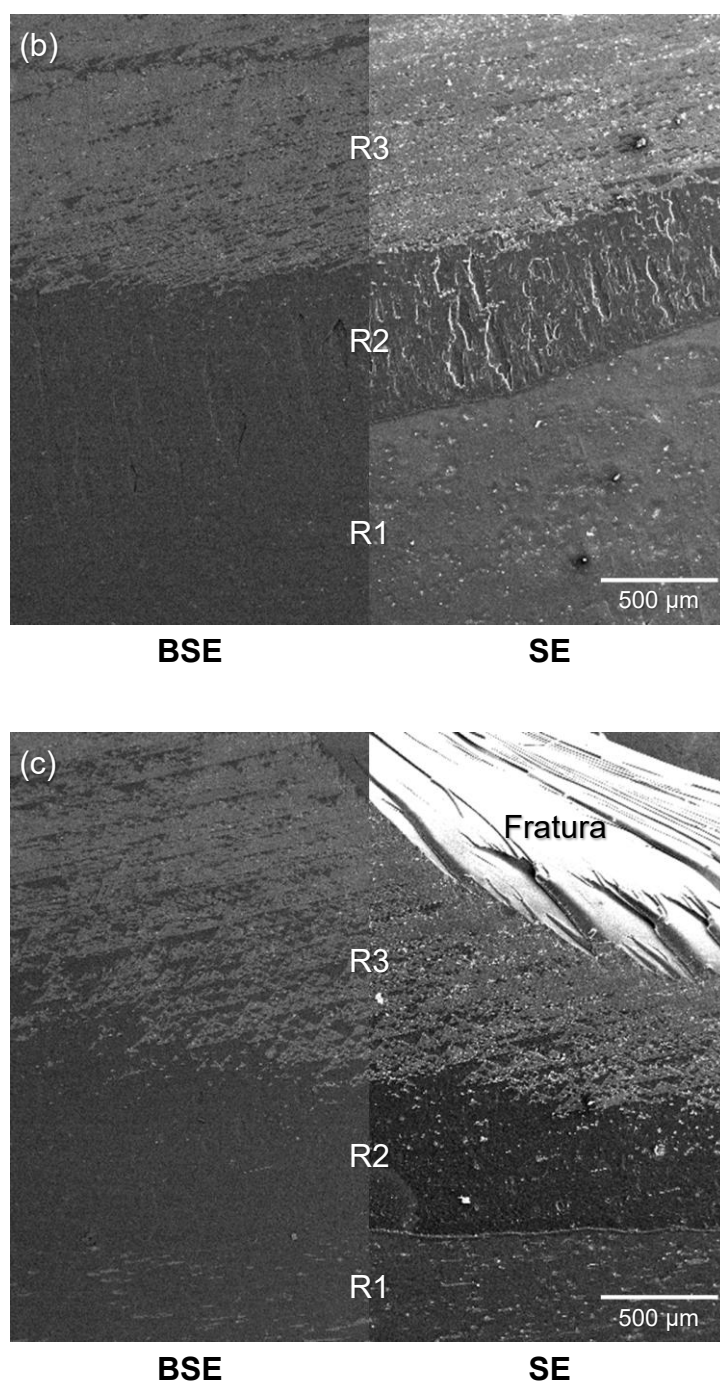


Figura 4.41 (cont.): Micrografias obtidas com elétrons retroespalhados (BSE, lado esquerdo) e elétrons secundários (SE, lado direito) por SEM das superfícies de fratura do TPU, para juntas cujos insertos metálicos foram tratados com solução de silano a (a) 0,5%, (b) 1% e (c) 2% v/v. As três regiões (R1, R2 e R3) observadas no modo SE estão diretamente correlacionadas com as regiões das superfícies de fratura dos insertos metálicos.

Em conjunto com as análises realizadas anteriormente, o mapeamento químico das superfícies de fratura, obtido por EDS e apresentado na Figura 4.42 (superfície do inserto metálico) e Figura 4.43 (superfície do TPU), corrobora com parte das hipóteses formuladas anteriormente. Assim, é plausível concluir que ocorreu, de modo predominante:

- Em R1: falha coesiva superficial do filme de silano, evidenciada pela presença de silício em ambas as superfícies de fratura, e pela maior concentração de oxigênio nessa região, referente à camada de óxido metálico;
- Em R2: falha coesiva superficial do TPU, sendo possível observar áreas nas quais o TPU foi arrancado e que permaneceu aderido à superfície metálica;
- Em R3: falha coesiva superficial da camada de óxido metálico, evidenciada pela maior concentração de alumínio e oxigênio na superfície polimérica.

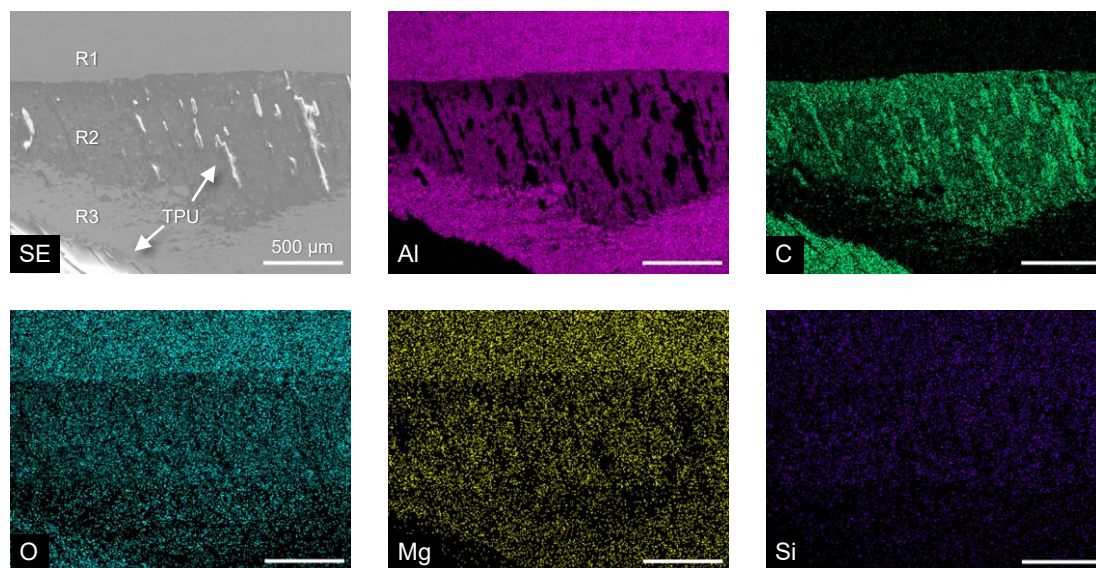


Figura 4.42: Mapeamento químico obtido por EDS da superfície de fratura de inserto metálico tratado com solução de silano a 1% v/v. Parâmetros: SE, 15 kV, 35x.

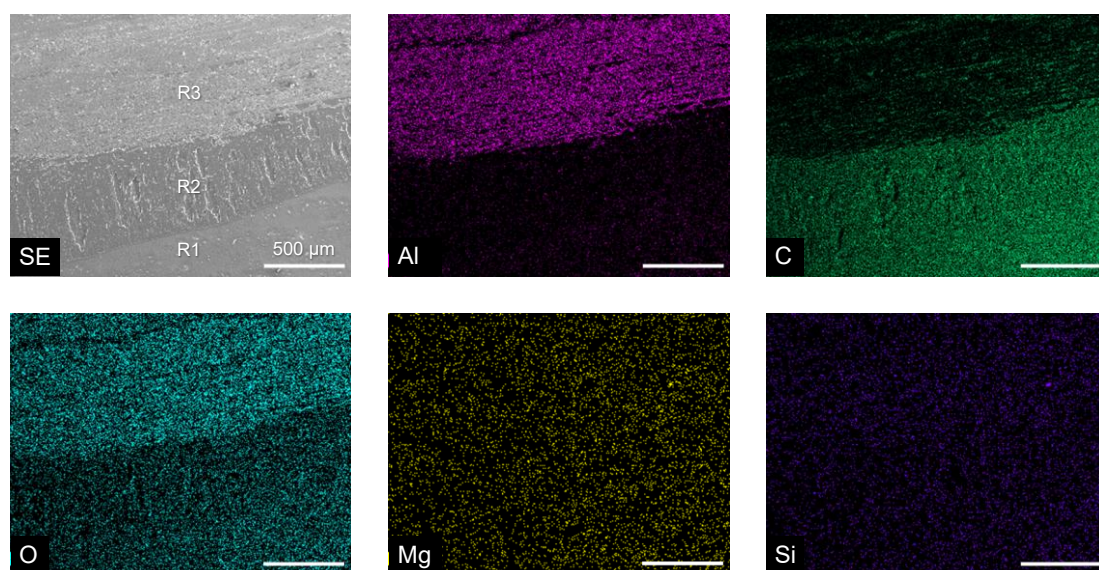


Figura 4.43: Mapeamento químico obtido por EDS da superfície de fratura do TPU, a partir de junta híbrida com inserto metálico tratado com solução de silano a 1% v/v. Parâmetros: SE, 15 kV, 35 $\times$ .

## 5 CONCLUSÕES

Por análises espectroscópicas, foi possível identificar e propor uma estrutura química para o TPU, formado por segmentos flexíveis de poliéster poli(adipato de butileno) e por segmentos rígidos de MDI/BDO. Esse conhecimento foi fundamental para a compreensão de todos os fenômenos observados posteriormente, uma vez que as propriedades do TPU (e, conseqüentemente, das juntas híbridas) estão intrinsecamente associadas à composição e à morfologia em fases. Utilizando diferentes temperaturas máximas para o TPU fundido em análises térmicas, foi possível verificar que o histórico térmico e tipo de processamento têm forte influência na organização de seus domínios cristalinos, formados por segmentos rígidos com diferentes graus de ordenamento, sugerindo que sua morfologia em fases é metaestável.

A superfície dos insertos metálicos foi tratada por abrasão, oxidação e silanização a diferentes concentrações e pH de solução, para modificar sua reatividade química e promover a adesão polímero-metal. Por análises da molhabilidade, foi possível concluir que os tratamentos de abrasão, oxidação e silanização a 2% v/v e pH 10 tornaram a superfície dos insertos metálicos mais hidrofílica, o que contribuiu para a posterior interação e adesão com o TPU fundido durante o processo de sobremoldagem por injeção.

Por análises da seção transversal das juntas híbridas, foi possível observar a formação da camada de óxido e que a rugosidade em escala micrométrica das superfícies metálicas, causada pelo tratamento de abrasão, proporcionou penetração parcial do TPU fundido nas microcavidades. Assim, é possível que o mecanismo de adesão das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6 não seja apenas químico (devido ao organossilano), mas também micromecânico por ancoramento do TPU.

Em ensaio de cisalhamento, as juntas híbridas apresentaram comportamento assintótico semelhante entre as amostras avaliadas, independente da concentração de solução de silano utilizada. A força mensurada aumentou continuamente até aproximadamente 3 mm de deslocamento e, a partir desse ponto, se manteve praticamente constante até a ruptura de cada amostra. A força média obtida a 3 mm de deslocamento foi  $971 \pm 47$  N,  $953 \pm 38$

N e  $949 \pm 21$  N para as concentrações de 0,5%, 1% e 2% v/v, respectivamente. Com esses resultados, pode-se afirmar que, até 3 mm de deslocamento, a força obtida equivale à resistência interfacial das juntas híbridas. A partir de 3 mm de deslocamento, a componente da resistência mecânica intrínseca do TPU passa a exercer uma influência mais significativa no comportamento mecânico das juntas híbridas, uma vez que o limite de escoamento do TPU é atingido. De 3 mm de deslocamento até o momento da ruptura das juntas híbridas, a força mensurada passa a ser uma função da deformação plástica do TPU. O tratamento de silanização com solução de 2% v/v e pH 10, sem tratamento térmico pós-moldagem, levou aos resultados mais satisfatórios em termos de reprodutibilidade do comportamento mecânico observado. De modo geral, a adesão das juntas híbridas foi satisfatória, uma vez que a resistência interfacial foi maior que a resistência mecânica intrínseca do TPU. Cabe ressaltar que, sem a utilização do organossilano, não houve adesão polímero-metal.

Na análise de falhas das juntas híbridas após ensaio de cisalhamento, foram observadas três regiões distintas, compostas por (i) região de falha coesiva superficial do filme de silano, evidenciada pela presença de silício em ambas as superfícies de fratura e pela maior concentração de oxigênio nessa região, referente à camada de óxido metálico, (ii) região de falha coesiva superficial do TPU, com áreas nas quais o TPU foi arrancado e que permaneceu aderido à superfície metálica, e (iii) região de falha coesiva superficial da camada de óxido metálico, evidenciada pela maior concentração de alumínio e oxigênio na superfície polimérica.

Esses resultados evidenciam que as propriedades finais das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6 estão diretamente ligadas não apenas aos tratamentos de superfície selecionados, mas também às propriedades do polímero. No caso do TPU, sua grande complexidade devido à sua estrutura segmentada e morfologia em fases torna a compreensão dos fenômenos de adesão e interface ainda maiores. Ainda assim, os resultados obtidos neste trabalho podem ser considerados satisfatórios, contribuindo para o avanço do conhecimento na área de adesão e de estruturas híbridas de polímero-metal.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliação da resistência interfacial das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6 utilizando correlação de imagens (DIC) e análise de elementos finitos (FEA), para melhor compreensão de seu comportamento mecânico em ensaio de cisalhamento.
- Determinação do comportamento mecânico a longo prazo das juntas híbridas de TPU e AA6061-T6, com ensaios de fadiga.
- Avaliação mais detalhada da superfície metálica após cada tratamento de superfície e das superfícies de fratura após ensaio de cisalhamento, utilizando um espectrômetro de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).
- Desenvolvimento de promotores de adesão com propriedades de autorregeneração, de modo que seja possível a recuperação de trincas e pequenas falhas a partir de mecanismos intrínsecos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMANCIO-FILHO, S. T.; DOS SANTOS, J. F. Joining of polymers and polymer-metal hybrid structures: recent developments and trends. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 8, p. 1461–1476, ago. 2009.
- [2] ENVIRONMENT, U. N. **Emissions Gap Report 2024 | UNEP - UN Environment Programme**. Disponível em: <<https://www.unep.org/resources/emissions-gap-report-2024>>. Acesso em: 29 dez. 2024.
- [3] GRUJICIC, M. Injection over molding of polymer-metal hybrid structures. **American Journal of Science and Technology**, v. 1, n. 4, p. 168–181, 2014.
- [4] GRUJICIC, M. et al. An overview of the polymer-to-metal direct-adhesion hybrid technologies for load-bearing automotive components. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 197, n. 1–3, p. 363–373, fev. 2008.
- [5] VASCONCELOS, R. L. et al. Injection overmolding of polymer-metal hybrid structures: A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 63, n. 3, p. 691–722, 2023.
- [6] OLIVEIRA, G. H. M.; AMANCIO-FILHO, S. T.; CANTO, L. B. Processing understanding, mechanical durability and hygrothermal stability of PC/AA6061 hybrid joints produced via injection overmolding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 130, p. 103617, 1 mar. 2024.
- [7] LUIZ, G. M.; OLIVEIRA, G. H. M.; CANTO, L. B. Development of polyamide 6-graphene oxide nanocomposite and direct-joining with aluminum alloy for lightweight engineering applications. **Polymer Engineering & Science**, v. 64, n. 2, p. 663–674, 2024.
- [8] OLIVEIRA, G. H. M. et al. A method for manufacturing a mechanically strong and durable hybrid structure of polyethylene–hydroxyapatite composite and titanium alloy. **Polymer Engineering & Science**, v. 64, n. 4, p. 1548–1554, 2024.
- [9] G. PAPE, P. Adhesion promoters. Em: EBNESAJJAD, S. (Ed.). **Handbook of Adhesives and Surface Preparation**. 1. ed. Norwich, NY: William Andrew, 2011. p. 369–386.
- [10] HONKANEN, M. et al. Metal-plastic adhesion in injection-molded hybrids. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 23, n. 13–14, p. 1747–1761, 2009.
- [11] HOIKKANEN, M. et al. Effect of silane treatment parameters on the silane layer formation and bonding to thermoplastic urethane. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, n. 4, p. 716–723, 2011.

- [12] HONKANEN, M. et al. Characterization of silane layers on modified stainless steel surfaces and related stainless steel-plastic hybrids. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 22, p. 9335–9346, 2011.
- [13] HOIKKANEN, M. et al. Metal-thermoplastic urethane hybrids in environmental exposure. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 35, p. 21–26, jun. 2012.
- [14] PUENTES-PARODI, A. et al. Effect of a thermal treatment on thermoplastic polyurethane-metal hybrids. **Journal of Composite Materials**, v. 52, n. 26, p. 3669–3680, 2018.
- [15] LIN, W. et al. Ultrahigh bonding strength and excellent corrosion resistance of Al-TPU hybrid induced by microstructures and silane layer. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 296, p. 117180, 2021.
- [16] MANTOFLEX INDÚSTRIA DE PLÁSTICOS. **Data Sheet TPU 1000 PET-U 1065D**. , 2020.
- [17] AGNOL, L. D. et al. Transurethanization reaction as an alternative for melt modification of polyamide 6. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 5, p. 112, 17 abr. 2019.
- [18] EBNESAJJAD, S. Introduction and Adhesion Theories. Em: **Handbook of Adhesives and Surface Preparation**. Oxford: Elsevier, 2011. p. 3–13.
- [19] KIMURA, F. et al. Formation of boehmite crystals on microblasted aluminum surface to enhance performance of metal-polymer direct joining. **Materials Letters**, v. 260, p. 126963, 2020.
- [20] ENAMI, K. et al. Experimental and simulative investigation of the effects of laser-structured metal surface on metal-polymer direct joining. **Precision Engineering**, v. 62, p. 273–281, 2020.
- [21] FABRIN, P. A.; HOIKKANEN, M. E.; VUORINEN, J. E. Adhesion of thermoplastic elastomer on surface treated aluminum by injection molding. **Polymer Engineering & Science**, v. 47, n. 8, p. 1187–1191, 2007.
- [22] TEMESI, T.; CZIGANY, T. Integrated structures from dissimilar materials: The future belongs to aluminum-polymer joints. **Advanced Engineering Materials**, v. 22, n. 8, p. 2000007, 2020.
- [23] MEURER, E. Plastic/metal hybrid technology in automotive front ends - SAE Technical Paper. **International Body Engineering Conference & Exposition**, p. 1–7, 28 set. 1999.
- [24] GRUJICIC, M. Injection overmolding of polymer-metal hybrid structures. Em: **Joining of Polymer-Metal Hybrid Structures**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2017. v. 1p. 277–305.

- [25] LANXESS. **LANXESS - Innovations - Plastic/Metal Hybrids**. Disponível em: <<https://techcenter.lanxess.com/scp/americas/en/innoscp/tech/78310/article.jsp?docId=78310>>.
- [26] ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V.; ROSATO, M. G. (EDS.). **Injection Molding Handbook**. 3rd. ed. New York: Springer Science+Business Media, 2000.
- [27] BOERIO, F. J.; SHAH, P. Adhesion of injection molded PVC to steel substrates. **The Journal of Adhesion**, v. 81, n. 6, p. 645–675, 2005.
- [28] IZADI, O. et al. An experimental study on mechanical properties of a novel hybrid metal–polymer joining technology based on a reaction between isocyanate and hydroxyl groups. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 30, p. 217–225, dez. 2017.
- [29] GONG, N. et al. Effect of metal surface state on injection joining strength of aluminum-rubber composite part. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 49, p. 365–372, 2020.
- [30] LI, X. et al. Improving the strength of injection molded aluminum/polyphenylene sulfide lap joints dependence on surface microstructure and composition. **Materials & Design**, v. 179, p. 107875, 5 out. 2019.
- [31] **ISO 18064:2022 Thermoplastic elastomers – Nomenclature and abbreviated terms**. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/80849.html>>. Acesso em: 16 fev. 2025.
- [32] DROBNY, J. G. Introduction. Em: **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2007. p. 1–8.
- [33] SPONTAK, R. J.; PATEL, N. P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 5, n. 5–6, p. 333–340, nov. 2000.
- [34] DROBNY, J. G. Applications of thermoplastic elastomers. Em: **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2007. p. 281–315.
- [35] VALIM, F. C. F. et al. Unraveling the impact of phase separation induced by thermal annealing on shape memory effect of polyester-based thermoplastic polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 9, p. 51723, 2022.
- [36] DROBNY, J. G. Thermoplastic polyurethane elastomers. Em: **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2007. p. 215–234.

- [37] TANG, D. **Biobased thermoplastic polyurethanes synthesized by isocyanate-based and isocyanate-free routes**. Tese (Doutorado em Polymer Chemistry)—[s.l.] Eindhoven University of Technology, 2011.
- [38] MECKEL, W. et al. Thermoplastic polyurethane elastomers. Em: HOLDEN, G.; KRICHELDORF, H. R.; QUIRK, R. P. (Eds.). **Thermoplastic Elastomers**. 3. ed. Cincinnati: Hanser Publications, 2004. p. 15–43.
- [39] ODIAN, G. Step copolymerization. Em: **Principles of Polymerization**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004. p. 39–197.
- [40] YOON, P. J.; HAN, C. D. Effect of Thermal History on the Rheological Behavior of Thermoplastic Polyurethanes. **Macromolecules**, v. 33, n. 6, p. 2171–2183, 1 mar. 2000.
- [41] BRIBER, R. M.; THOMAS, E. L. Investigation of two crystal forms in MDI/BDO-based polyurethanes. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 22, n. 4, p. 509–528, 2 ago. 1983.
- [42] POMPE, G. et al. Influence of processing conditions on the multiphase structure of segmented polyurethane. **Polymer**, v. 39, n. 21, p. 5147–5153, 1998.
- [43] BRUNETTE, C. M.; HSU, S. L.; MACKNIGHT, W. J. Hydrogen-bonding properties of hard-segment model compounds in polyurethane block copolymers. **Macromolecules**, v. 15, n. 1, p. 71–77, jan. 1982.
- [44] FRICK, A.; ROCHMAN, A. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). **Polymer Testing**, v. 23, n. 4, p. 413–417, 2004.
- [45] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Applications and processing of metal alloys. Em: **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 8. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 391–450.
- [46] ROOY, E. L. Introduction to aluminum and aluminum alloys. Em: **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 1. ed. Materials Park: ASM International, 1990. p. 3–14.
- [47] DAVIS, J. R. (ED.). Aluminum and aluminum alloys. Em: **Alloying: Understanding the Basics**. Materials Park, OH: ASM International, 2001. p. 351–416.
- [48] VERMA, R. P.; KUMAR LILA, M. A short review on aluminium alloys and welding in structural applications. **Materials Today: Proceedings**, International Conference on Technological Advancements in Materials Science and Manufacturing. v. 46, p. 10687–10691, 1 jan. 2021.
- [49] BRAY, J. W. Aluminum mill and engineered wrought products. Em: **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 1. ed. Materials Park: ASM International, 1990. p. 29–61.

- [50] CAYLESS, R. B. C. Alloy and temper designation systems for aluminum and aluminum alloys. Em: **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 1. ed. Materials Park: ASM International, 1990. p. 15–28.
- [51] ASM INTERNATIONAL. Properties of wrought aluminum and aluminum alloys. Em: **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 1. ed. Materials Park: ASM International, 1990. p. 62–122.
- [52] PAKSOY, A. H. et al. Formation of a corrosion-resistant alumina coating on a 6061 aluminum alloy using a combination of micro-arc oxidation and sealing treatments. **Materiali in Tehnologije**, v. 51, n. 1, p. 117–121, 14 fev. 2017.
- [53] SCAMANS, G. M.; BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R. G. Corrosion of aluminum and its alloys. Em: COTTIS, B. et al. (Eds.). **Shreir's Corrosion**. 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. p. 1974–2010.
- [54] STROHMEIER, B. R. An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys. **Surface and Interface Analysis**, v. 15, n. 1, p. 51–56, jan. 1990.
- [55] MOROZ, E. M. et al. Local structure of pseudoboehmites. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 87, n. 2, p. 367–375, abr. 2006.
- [56] ALEXANDER, M. R.; THOMPSON, G. E.; BEAMSON, G. Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level. **Surface and Interface Analysis**, v. 29, n. 7, p. 468–477, jul. 2000.
- [57] MOHAMMADNEZHAD, G.; DINARI, M.; SOLTANI, R. The preparation of modified boehmite/PMMA nanocomposites by in situ polymerization and the assessment of their capability for Cu 2+ ion removal. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 3612–3621, 2016.
- [58] GORMAN, J. D. et al. Oxide formation on aluminium alloys in boiling deionised water and NaCl, CeCl<sub>3</sub> and CrCl<sub>3</sub> solutions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 6, p. 1103–1124, 1 jun. 2003.
- [59] UNDERHILL, P. R.; RIDER, A. N. Hydrated oxide film growth on aluminium alloys immersed in warm water. **Surface and Coatings Technology**, v. 192, n. 2, p. 199–207, 21 mar. 2005.
- [60] LI, X. et al. Super-high bonding strength of polyphenylene sulfide-aluminum alloy composite structure achieved by facile molding methods. **Composites Part B: Engineering**, v. 224, p. 109204, 2021.

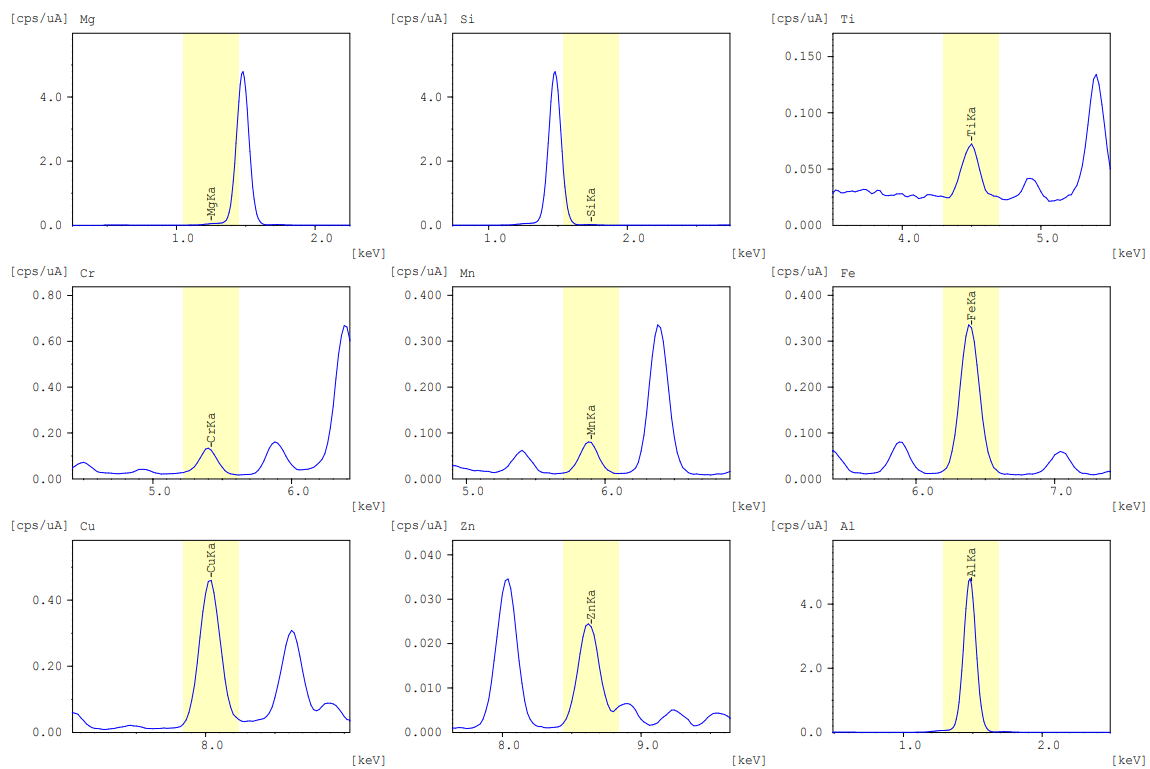
- [61] WANG, S. et al. Influence of fluidity improver on metal-polymer direct joining via injection molding. **Precision Engineering**, v. 72, p. 620–626, 2021.
- [62] PLUEDDEMANN, E. P. Chemistry of silane coupling agents. Em: **Silane Coupling Agents**. 2. ed. New York: Springer Science & Business Media, LLC, 1991. p. 31–54.
- [63] ISHIDA, H. Controlled interphases in glass fiber and particulate reinforced polymers: structure of silane coupling agents in solutions and on substrates. Em: AKOVALI, G. (Ed.). **The Interfacial Interactions in Polymeric Composites**. 1. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993. p. 169–199.
- [64] PETRIE, E. M. Primers and adhesion promoters. Em: **Handbook of Adhesives and Sealants**. 1. ed. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2000. p. 253–278.
- [65] OSTERHOLTZ, F. D.; POHL, E. R. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 127–149, jan. 1992.
- [66] WEISSENBACH, K.; MACK, H. Silane coupling agents. Em: **Functional Fillers for Plastics**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 57–83.
- [67] **Technical Data Sheet Xiameter OFS-6020 Silane**. Disponível em: <<https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/95/95-4/95-441-xiameter-ofs-6020-silane.pdf>>.
- [68] **Technical Data Sheet Dowsil Z-6040 Silane**. Disponível em: <<https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/26/26-27/26-2707-01-dowsil-z-6040-silane.pdf>>.
- [69] PLUEDDEMANN, E. P. Surface chemistry of silanes at the interface. Em: **Silane Coupling Agents**. 2. ed. New York: Springer Science & Business Media, LLC, 1991. p. 79–114.
- [70] GOLAZ, B.; MICHAUD, V.; MÅN SON, J.-A. E. Adhesion of thermoplastic polyurethane elastomer to galvanized steel. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n. 8, p. 805–815, dez. 2011.
- [71] SUSAC, D.; SUN, X.; MITCHELL, K. A. . R. Adsorption of BTSE and  $\gamma$ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 207, n. 1–4, p. 40–50, 2003.
- [72] KIM, J. et al. Adsorption of BTSE and  $\gamma$ -GPS organosilanes on different microstructural regions of 7075-T6 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 6, p. 3133–3143, 2007.

- [73] QUINTON, J. S.; DASTOOR, P. C. Conformational dynamics of g-APS on the iron oxide surface: an adsorption kinetic study using XPS and ToF-SIMS. **Surface and Interface Analysis**, v. 30, n. 1, p. 21–24, ago. 2000.
- [74] SUZUKI, N.; ISHIDA, H. A review on the structure and characterization techniques of silane/matrix interphases. **Macromolecular Symposia**, v. 108, n. 1, p. 19–53, maio 1996.
- [75] ORÉFICE, R. L.; BRENNAN, A. An atomic force microscopy study of the interactions involving polymers and silane networks. **Polímeros**, v. 8, n. 4, p. 82–89, dez. 1998.
- [76] **Data Sheet [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane.** Disponível em: <[https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/190/809/440302-BULK\\_\\_\\_\\_\\_ALDRICH\\_\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/190/809/440302-BULK_____ALDRICH__.pdf)>.
- [77] **Solvent Processing Guidelines for Lubrizol TPU.** Disponível em: <<https://www.lubrizol.com/-/media/Lubrizol/Health/Literature/Solvent-Processing-Guidelines-for-Lubrizol-TPU.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2023.
- [78] YILGÖR, I. et al. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes. **Polymer**, v. 47, n. 11, p. 4105–4114, 2006.
- [79] **Materials Part 6 of 7: Annealing Tips for Thermoplastic Polyurethanes.** Disponível em: <<https://www.ptonline.com/blog/post/materials-part-6-of-7-annealing-tips-for-thermoplastic-polyurethanes>>. Acesso em: 18 jan. 2023.
- [80] ABEL, M.-L. et al. Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Silane Coupling Agents. v. 26, n. 1, p. 2–15, 1 fev. 2006.
- [81] **Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal).** Disponível em: <<https://www.astm.org/d1002-10r19.html>>. Acesso em: 1 dez. 2024.
- [82] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Correlation NMR Spectrometry; 2-D NMR. Em: **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p. 245–315.
- [83] BRAME, E. G.; FERGUSON, R. C.; THOMAS, G. J. Identification of polyurethanes by high resolution nuclear magnetic resonance spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 517–521, 1 abr. 1967.
- [84] LI, C. et al. Studies of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)/1,4-butanediol (BDO) based TPUs by in situ and moving-window two-dimensional correlation infrared spectroscopy: Understanding of multiple

- DSC endotherms from intermolecular interactions and motions level. **Polymer**, v. 53, n. 23, p. 5423–5435, 2012.
- [85] YILGÖR, I.; YILGÖR, E.; WILKES, G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: a comprehensive review. **Polymer**, v. 58, p. A1–A36, fev. 2015.
- [86] HOOD, M. A. et al. Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments. **Polymer**, v. 51, n. 10, p. 2191–2198, maio 2010.
- [87] LEE, H. S.; HSU, S. L. An analysis of phase separation kinetics of model polyurethanes. **Macromolecules**, v. 22, n. 3, p. 1100–1105, maio 1989.
- [88] THOMPSON, D. G. et al. Effects of hydrolysis-induced molecular weight changes on the phase separation of a polyester polyurethane. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 12, p. 3360–3370, 1 dez. 2006.
- [89] COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Em: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Inc., 2006. p. 1–23.
- [90] FIORIO, R. et al. Polymerization kinetics of polyurethanes containing trisilanol isooctyl polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 46, n. 7, p. 594–610, 1 nov. 2014.
- [91] CERVANTES-UC, J. M. et al. TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 10, p. 1666–1677, 1 out. 2009.
- [92] DELEBECQ, E. et al. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 1, p. 80–118, 9 jan. 2013.
- [93] HUH, D. S.; COOPER, S. L. Dynamic mechanical properties of polyurethane block polymers. **Polymer Engineering & Science**, v. 11, n. 5, p. 369–376, set. 1971.
- [94] FIORIO, R.; ZATTERA, A. J.; FERREIRA, C. A. Modification of physical properties of thermoplastic polyurethane by incorporation of low-molecular-weight diurethanes. **Polymer Engineering & Science**, v. 50, n. 12, p. 2321–2328, 2010.
- [95] KOBERSTEIN, J. T.; GALAMBOS, A. F. Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers. **Macromolecules**, v. 25, n. 21, p. 5618–5624, 1 out. 1992.

- [96] LIU, F. et al. Investigation on the crystallization behavior and detail spherulitic morphology of two crystal forms of thermoplastic polyurethanes. **Journal of Polymer Research**, v. 29, n. 7, p. 262, 7 jun. 2022.
- [97] SCHULZ, M. et al. The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers. **Polymer**, v. 196, p. 122441, 20 maio 2020.
- [98] SCHICK, C. 2.31 - Calorimetry. Em: MATYJASZEWSKI, K.; MÖLLER, M. (Eds.). **Polymer Science: A Comprehensive Reference**. Amsterdam: Elsevier, 2012. p. 793–823.
- [99] **Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis**. Disponível em: <<https://www.astm.org/e1640-18.html>>. Acesso em: 30 dez. 2024.
- [100] COSSAR, S.; NICHETTI, D.; GRIZZUTI, N. A rheological study of the phase transition in thermoplastic polyurethanes. Critical gel behavior and microstructure development. **Journal of Rheology**, v. 48, n. 3, p. 691–703, 1 maio 2004.
- [101] GRADY, B. P.; COOPER, S. L.; ROBERTSON, C. G. Chapter 13 - Thermoplastic Elastomers. Em: MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, C. M. (Eds.). **The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)**. Boston: Academic Press, 2013. p. 591–652.
- [102] **Medição da rugosidade de superfícies - Parâmetros**. Disponível em: <[https://www.olympus-ims.com/pt/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/#!cms\[focus\]=022](https://www.olympus-ims.com/pt/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/#!cms[focus]=022)>. Acesso em: 30 dez. 2024.
- [103] L'HARIDON-QUAIREAU, S. et al. Effects of temperature and pH on uniform and pitting corrosion of aluminium alloy 6061-T6 and characterisation of the hydroxide layers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 833, p. 155146, 25 ago. 2020.
- [104] YASAKAU, K. A. et al. Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083. **Electrochimica Acta**, ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH Selection of papers from the 9th International Symposium (EMCR 2006) 18-23 June 2006, Dourdan, France. v. 52, n. 27, p. 7651–7659, 10 out. 2007.
- [105] SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 20, n. 4, p. 291–298, 1 jan. 2000.

## APÊNDICE A: Caracterização elemental da liga 6061-T6, obtida por espectrometria de fluorescência de Raios X (XRF)



**APÊNDICE B: Parâmetros da função Lorentziana utilizada na deconvolução das curvas de DTG, obtidos do software Origin®**

**TPU (pellet)**

Model	Lorentz	
Equation	$y = y_0 + (2 \cdot A / \pi) \cdot (w / (4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2))$	
Plot	P1	P2
y0	-0,006 ± 3,546E-4	-0,006 ± 3,546E-4
xc	354,740 ± 0,038	417,757 ± 0,123
A	30,406 ± 0,128	54,381 ± 0,406
w	53,428 ± 0,197	42,993 ± 0,273
Reduced Chi-Sqr	4,974E-4	
R-Square (COD)	0,989	
Adj. R-Square	0,989	

**TPU (moldado)**

Model	Lorentz	
Equation	$y = y_0 + (2 \cdot A / \pi) \cdot (w / (4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2))$	
Plot	P1	P2
y0	-0,004 ± 3,603E-4	-0,004 ± 3,603E-4
xc	362,717 ± 0,039	422,359 ± 0,103
A	30,268 ± 0,129	46,369 ± 0,340
w	54,291 ± 0,197	40,790 ± 0,251
Reduced Chi-Sqr	5,411E-4	
R-Square (COD)	0,988	
Adj. R-Square	0,988	

### APÊNDICE C: Cálculo do teor de segmentos rígidos do TPU

O teor de segmentos rígidos ( $\%_{HS}$ ) do TPU pode ser calculado pela Equação B.1, em que  $M_{HS}$  é a massa molar dos segmentos rígidos e  $M_{SS}$  é a massa molar dos segmentos flexíveis:

$$\%_{HS} = \frac{M_{HS}}{M_{HS} + M_{SS}} \times 100 \quad \text{B.1}$$

Considerando a estrutura química proposta na Figura 4.1, a determinação das massas molares pode ser realizada pelas Equações B.2 e B.3, em que  $m$  representa o número de unidades de repetição formadas pela reação entre o butano-1,4-diol (BDO) e o ácido adípico (AA) e  $n$  representa o número de unidades de repetição formadas pela reação entre o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) e o extensor de cadeia BDO:

$$M_{SS} = M_{BDO} + (M_{BDO+AA} \times m) \quad \text{B.2}$$

$$M_{HS} = M_{MDI} + (M_{MDI+BDO} \times n) \quad \text{B.3}$$

Por meio das análises de NMR realizadas para o TPU utilizado neste trabalho, os parâmetros  $m$  e  $n$  podem ser estimados pelas Equações B.4 e B.5, em que  $n^{\circ} H_{SS}$  representa o número de prótons de cada unidade de repetição dos segmentos flexíveis e  $n^{\circ} H_{HS}$  representa o número de prótons de cada unidade de repetição dos segmentos rígidos [105]:

$$n^{\circ} H_{SS} = m \times 4 \quad \text{B.4}$$

$$n^{\circ} H_{HS} = 2 + 2n \quad \text{B.5}$$

Considerando que:

- Massa molar do poli(adipato de butileno) ( $M_{SS}$ )  $\approx$  2440 g/mol [105];
- Massa molar do BDO ( $M_{BDO}$ )  $\approx$  90 g/mol;
- Massa molar do BDO mais o AA ( $M_{BDO+AA}$ )  $\approx$  236 g/mol;

- Massa molar do MDI ( $M_{MDI}$ )  $\approx$  250 g/mol;
- Massa molar do MDI mais o BDO ( $M_{MDI+BDO}$ )  $\approx$  340 g/mol.

Substituindo os valores na Equação B.2, tem-se:

$$m \approx 10$$

Substituindo o valor de  $m$  na Equação B.4, tem-se:

$$n^{\circ} H_{SS} \approx 40$$

A partir da altura das integrais de dois deslocamentos químicos característicos para os segmentos rígidos ( $\delta = 3,80$  ppm, item 3 da Figura 4.1a) e para os segmentos flexíveis ( $\delta = 2,29$  ppm, item 2 da Figura 4.1a), tem-se a seguinte relação:

$$\frac{n^{\circ} H_{SS}}{n^{\circ} H_{HS}} = \frac{\text{altura em } \delta = 2,29 \text{ ppm}}{\text{altura em } \delta = 3,80 \text{ ppm}} \quad \text{B.6}$$

Logo, o número de prótons de cada unidade de repetição dos segmentos rígidos será:

$$\frac{n^{\circ} H_{SS}}{n^{\circ} H_{HS}} = \frac{\text{altura em } \delta = 2,29 \text{ ppm}}{\text{altura em } \delta = 3,80 \text{ ppm}}$$

$$n^{\circ} H_{HS} = 1,2 \times 40 = 33$$

Substituindo o valor de  $n^{\circ} H_{HS}$  na Equação B.5, tem-se:

$$n \approx 15$$

A massa molar dos segmentos rígidos poderá então ser calculada pela substituição dos valores na Equação B.3:

$$M_{HS} \approx 5350 \text{ g/mol}$$

Finalmente, o teor de segmentos rígidos do TPU será dado pela substituição dos valores das massas molares na Equação B.1:

$$\%_{HS} \approx 69\%$$

**APÊNDICE D: Parâmetros da função Gaussiana não linear utilizada na deconvolução da curva de  $\tan \delta$ , obtidos do software Origin®**

**TPU (moldado)**

<b>Model</b>		<b>Gaussian</b>			
<b>Equation</b>		$y = y_0 + A/(w*\sqrt{\pi/(4*\ln(2))}) * \exp(-4*\ln(2)*(x-xc)^2/w^2)$			
<b>Plot</b>	<b>Peak1</b>	<b>Peak2</b>	<b>Peak3</b>	<b>Peak4</b>	
<b>y0</b>	0,036 ± 8,685E-5	0,036 ± 8,685E-5	0,036 ± 8,685E-5	0,036 ± 8,685E-5	
<b>xc</b>	16,605 ± 0,478	57,091 ± 0,258	119,286 ± 0,365	249,959 ± 66,988	
<b>A</b>	3,307 ± 0,209	10,509 ± 0,281	6,173 ± 0,927	17,805 ± 18,866	
<b>w</b>	41,342 ± 0,536	57,279 ± 1,300	59,396 ± 2,661	151,270 ± 85,163	
<b>Reduced Chi-Sqr</b>		3,87432E-6			
<b>R-Square (COD)</b>		0,999			
<b>Adj. R-Square</b>		0,999			

## APÊNDICE E: Curvas tensão-deformação para o TPU obtidas em ensaio de tração

